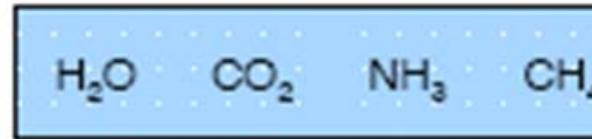
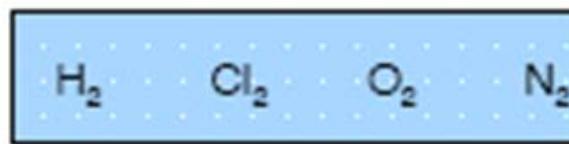
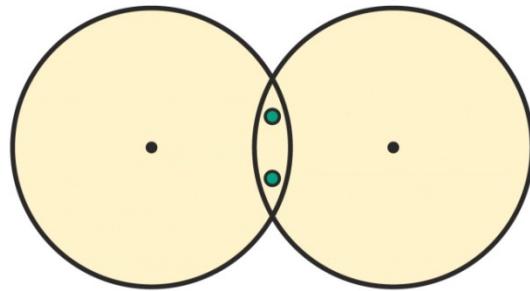


Legame covalente



Formazione e stabilità del legame

Condivisione di elettroni di valenza



Teoria di Lewis

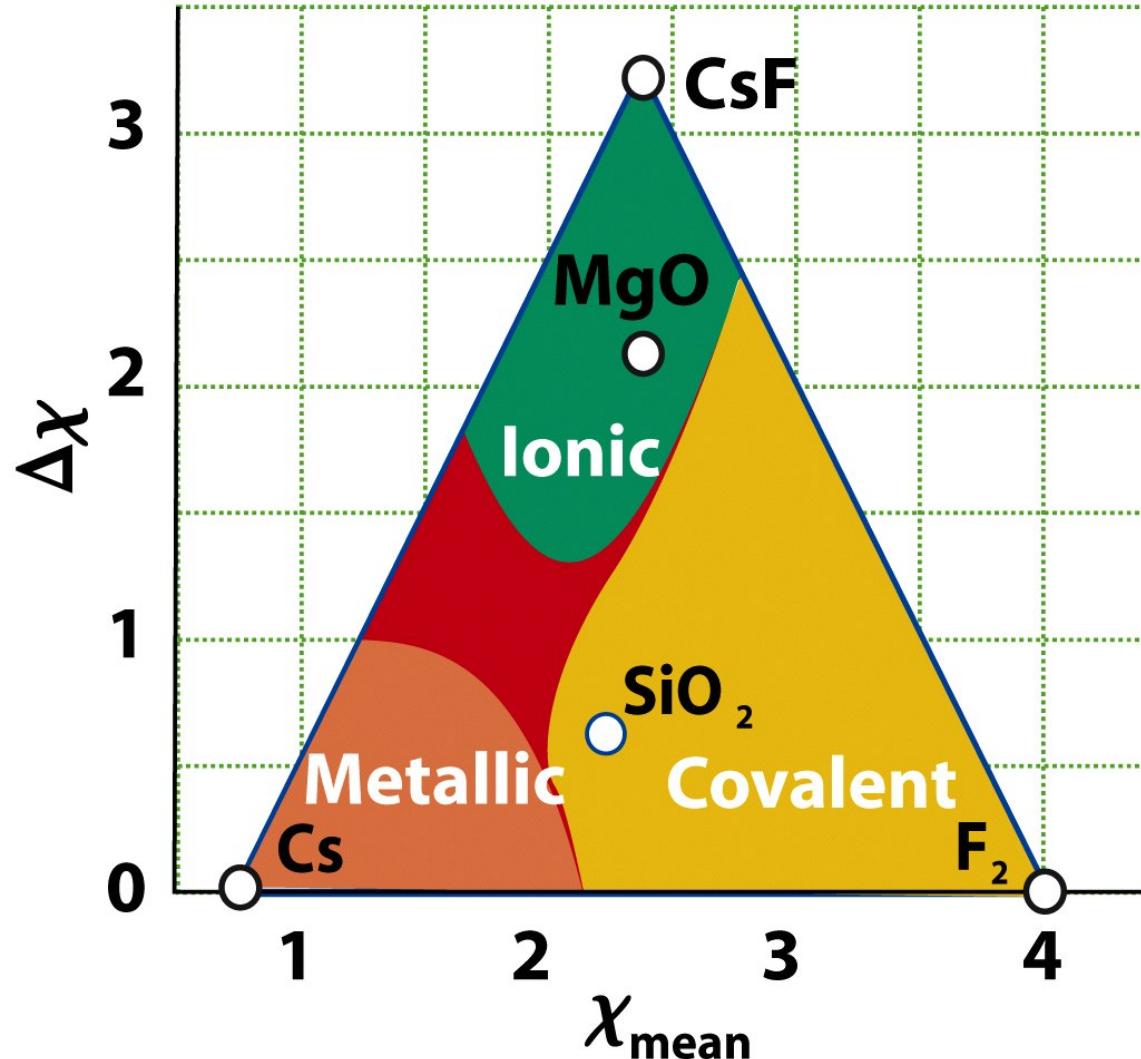
Teoria del Legame di Valenza

Teoria degli Orbitali Molecolari

} Teoria delle
coppie di
elettroni

Coppia di elettroni condivisa: "confinando" coppie di e⁻ nella zona tra i due nuclei di due atomi si abbassa l'energia del sistema.

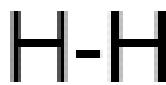
Elettronegatività e tipo di legame chimico



Triangolo di Ketelaar per composti binari A_nB_m : legami covalenti favorevoli quando χ_{media} alta e $\Delta\chi$ piccola

La teoria di Lewis

Legami singoli:



Isoelettronico con He

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

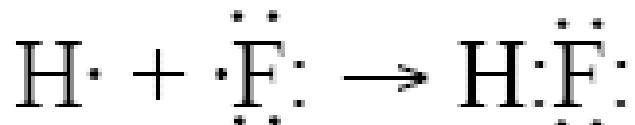


Copie solitarie (non condivise)



Isoelettronico
con Ne
“ottetto completo”

Coppia di legame



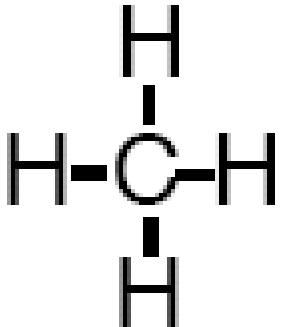
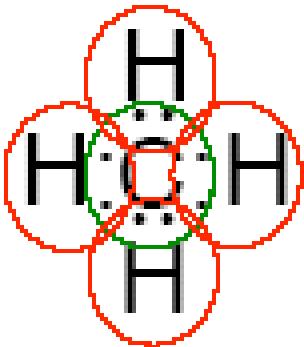
Altra idea centrale: condividendo coppie di e⁻ si completa lo strato
(caratterizzato da un dato nr quantico principale) e si raggiunge
 la configurazione del gas nobile successivo

La teoria di Lewis

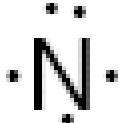
Gruppo 14°



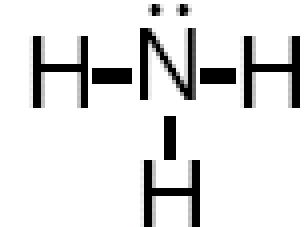
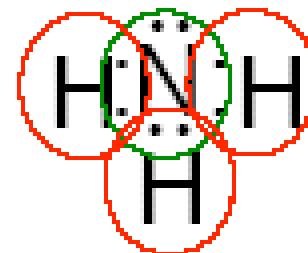
Valenza 4



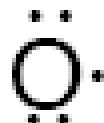
15°



3



16°



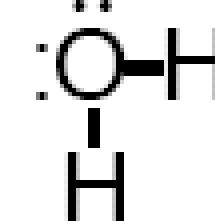
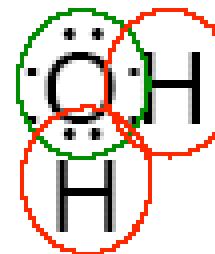
2

18°



0

nr legami formabili



Legami covalenti in generale direzionali e localizzati:
doppietto di legame condiviso da due atomi particolari.
Netta differenza da legame ionico che è adirezionale

18/VIII

1	2																	
2	Li	Be																He
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt								

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

La teoria di Lewis

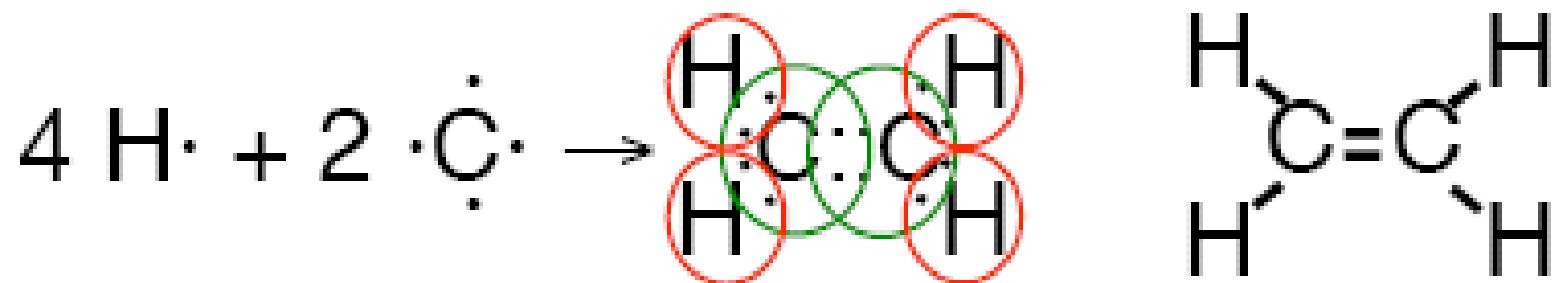
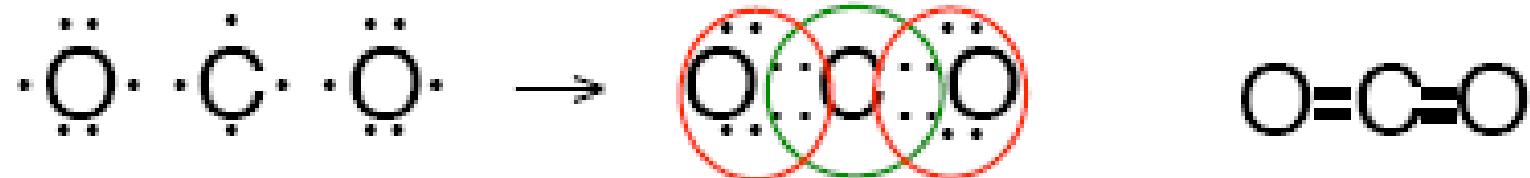
Gruppo	14°	15°	16°	18°	
	$\cdot\ddot{\text{Si}}\cdot$	$\cdot\ddot{\text{P}}\cdot$	$\cdot\ddot{\text{S}}\cdot$	$\cdot\ddot{\text{Ar}}\cdot$	
	SiH_4	PH_3	H_2S		
Valenza	4	3	2	0	nr legami formabili
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\ddot{\text{Si}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{P}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \cdot\ddot{\text{S}}\cdot \\ \\ \text{H} \end{array}$		

Per scrivere strutture di Lewis valide devo:

- 1) Utilizzare tutte informazioni (stechiometria, topologia)
- 2) Rappresentare tutti gli atomi, con tutti gli e^- di valenza.
- 3) Collegarli in modo da massimizzare nr legami e raggiungere configurazioni possibilmente con strati completi (ottetto).

La teoria di Lewis

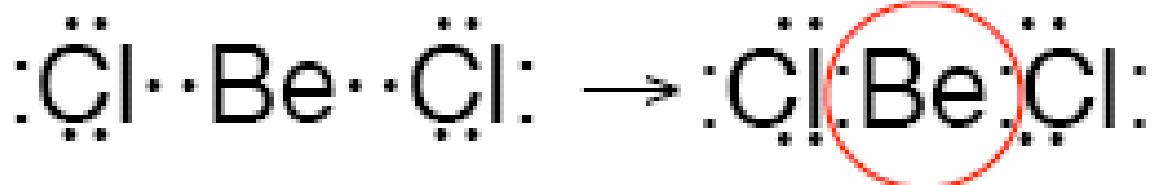
Legami multipli: 2 atomi possono condividere più coppie di e⁻



- nr coppie di e⁻ condivise tra due atomi = ordine legame
- per atomi del blocco s e p e del 2° e 3° periodo: ord. di legame max = 3

Eccezioni alla regola dell'ottetto

In alcuni casi si hanno strutture di Lewis stabili senza che tutti gli atomi raggiungano configurazioni ad ottetto (o strato completo)



Atomi centrali

Be (II Gruppo)

B, Al, ... (III Gruppo)



Radicali liberi : 1 o più e⁻ spaiati
N, O

poco stabili: in altre parole molto reattivi



ipotetica struttura Lewis ossigeno (biradicale): insoddisfacente!

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Ipervalenza (espansione ottetto)

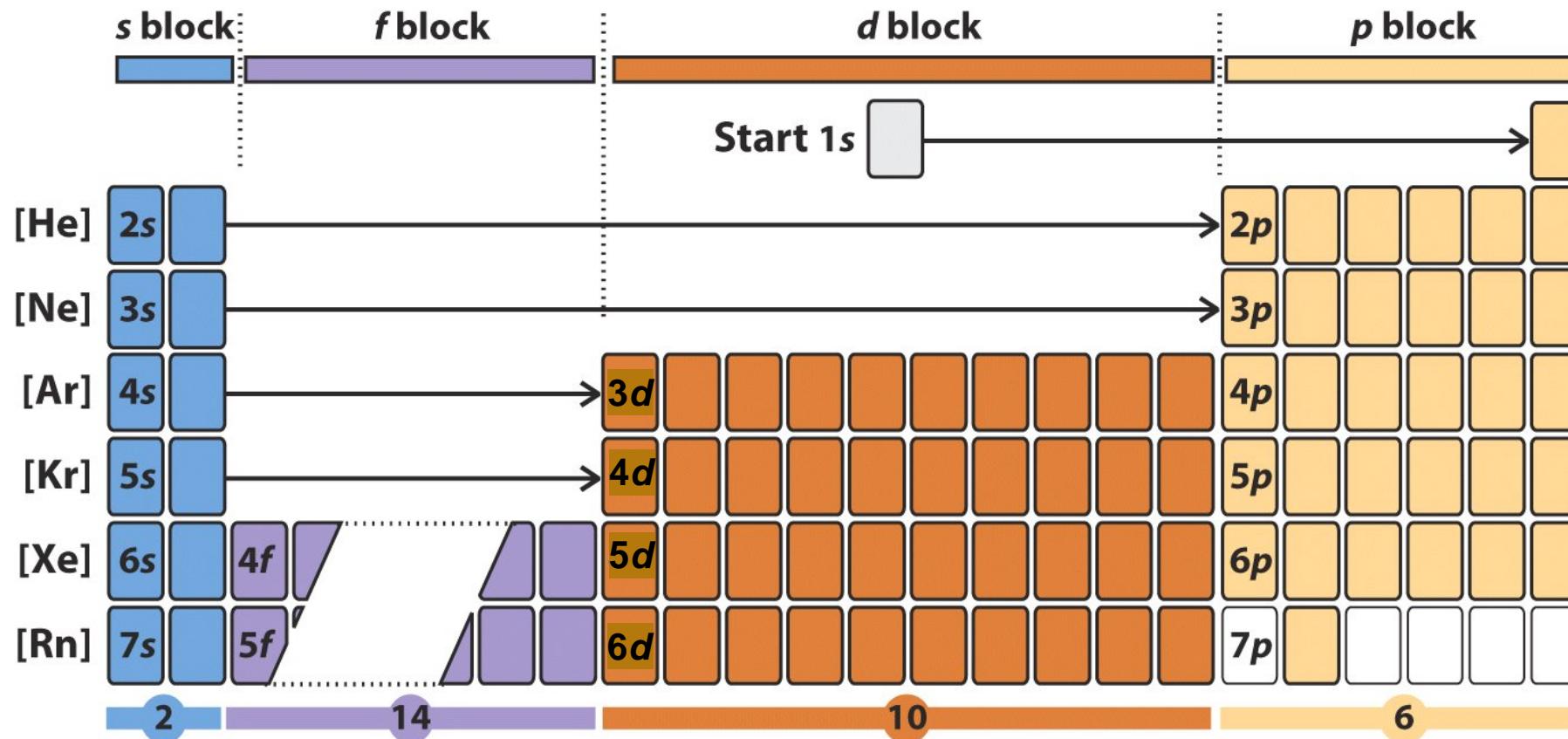
Regola ottetto rispettata bene nel secondo periodo, non sempre nei successivi :

Es. PF_5 , P → 10 elettroni

SF_6 , S → 12 elettroni

- Si ha ipervalenza se ottetto nell'atomo centrale è espanso (\Rightarrow ipervalente).
- Atomi del 2° periodo non espandono mai l'ottetto.
- Elementi dalla fine del 3° periodo al 6° hanno orbitali d o f ~ bassa energia → è possibile espansione l'ottetto specialmente se atomo centrale legato ad atomi piccoli ed elettronegativi come F o O.
- Esempi con alto numero di elettroni attorno al centrale: IF_8^- (16) e XeF_8^{2-} (18).
- Molto raro che atomo superi i 18 elettroni (s^2 , p^6 , d^{10}): solo talvolta metalli di transizione.

Ordine di riempimento degli orbitali in atomi polielettronici e tavola periodica



Assenza ipervalenza nel 2° periodo

- agli elementi mancano orbitali *d* a bassa energia (?!).

Anche - ma:

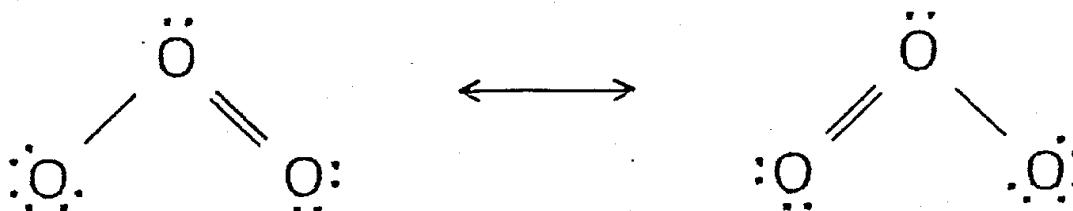
- ipervalenza impedita anche da piccole dimensioni di questi elementi.

Calcoli orbitali molecolari: ⇒ in molti composti di non-metalli ipervalenti gli orbitali *d* sono usati comunque poco.

Risonanza:

A volte un'unica struttura di Lewis è inadeguata a descrivere le proprietà molecolari. Struttura "reale" della molecola = miscela strutture di Lewis possibili, data la connettività tra gli atomi.

Due forme mesomere
o strutture di risonanza:



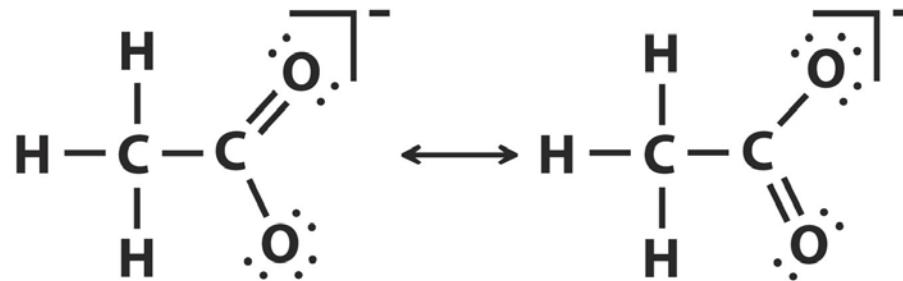
Due legami eguali (1.28 \AA), intermedi tra $1.48 (\text{O-O})$ e $1.21 (\text{O=O}) \text{ \AA}$

I due legami O-O sono identici per risonanza: struttura reale è mediata, non un'alternanza, tra le due forme !

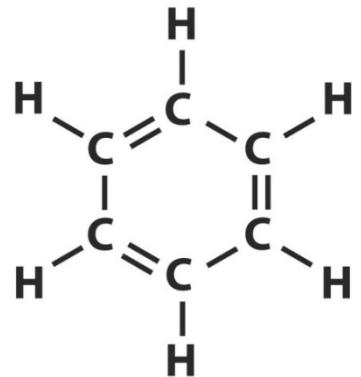
$$E(O_3) < E_{(O-O=O)} = E_{(O=O-O)}$$

L'esistenza di più strutture di risonanza stabili indica che la molecola è stabilizzata rispetto a previsioni in base ad una sola struttura di Lewis.

Risonanza tra forme mesomere:

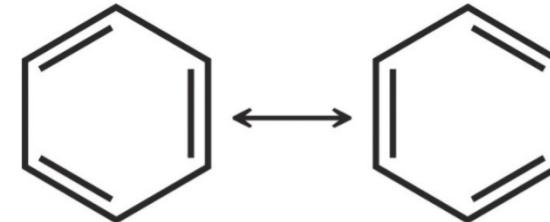


Ione acetato CH_3CO_2^-



Forme mesomere hanno la stessa connettività: si spostano e^- , cambiano distanze di legame (singolo, doppio...) ma non gli atomi che sono connessi.

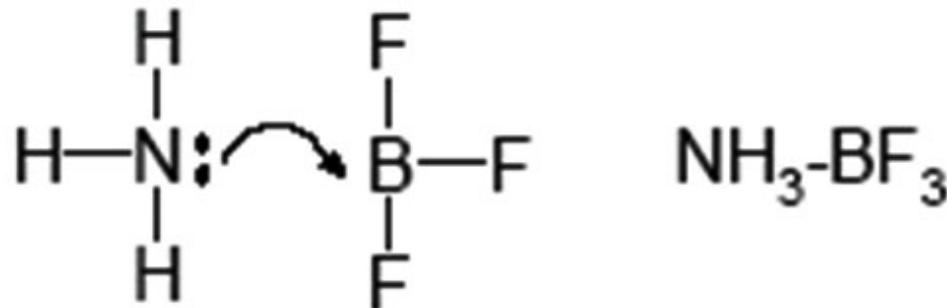
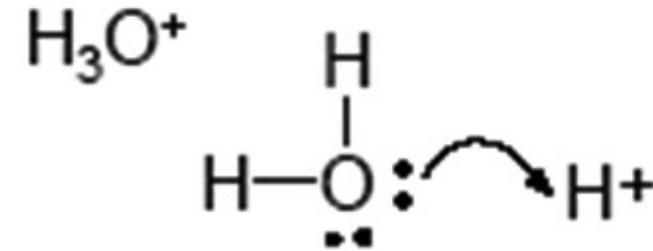
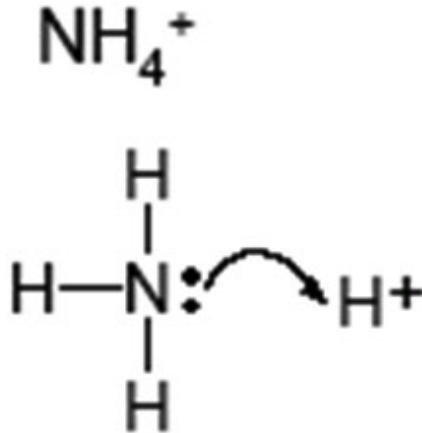
$\text{C}_6\text{H}_6 \equiv$ benzene: struttura di Kekulè
(possibili altri C_6H_6 ?)



Benzene: strutture di risonanza
⇒ molecola molto stabilizzata

Nelle strutture di composti organici talvolta gli H legati ai C non vengono indicati: completano le "valenze" dei C.

Legame dativo: coppia di e⁻ del legame "proviene" da un singolo atomo, condivisa con un altro con lacuna elettronica

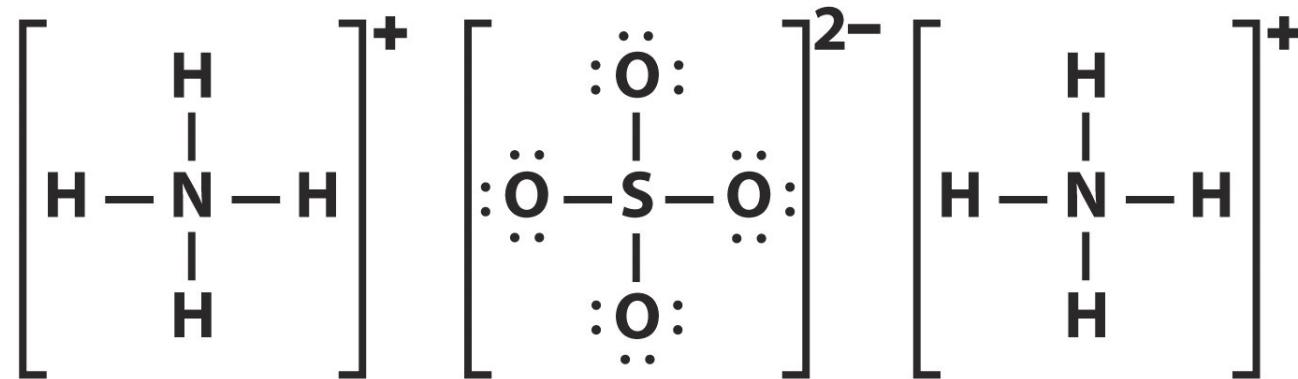


Più stabile un legame dativo da:

atomo a bassa elettronegatività χ \Rightarrow ad atomo alta χ che viceversa.

N.B.: H⁺ non ha la stessa χ di H !

Strutture Lewis di ioni poliatomici:



Solfato di ammonio , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Disomogeneità distribuzione di carica: carica formale

$$CF = Z - Ne_{NC} - \frac{1}{2} Ne_L = Ne_V - Ne_S - \frac{1}{2} Ne_L$$

Z = nr protoni = nr e⁻ dell'atomo

Ne_{NC} = nr e⁻ in doppietti solitari + nr e⁻ strati interni

Ne_L = nr e⁻ coinvolti in legami (cioè condivisi)

Ne_V = nr e⁻ di valenza dell'atomo

Ne_S = nr e⁻ in doppietti solitari

Gli elettroni coinvolti in legami sono ripartiti a metà tra gli atomi legati: come se questi avessero la stessa elettronegatività.

1 legame dativo dato implica 1 e⁻ in meno $\Rightarrow +1$

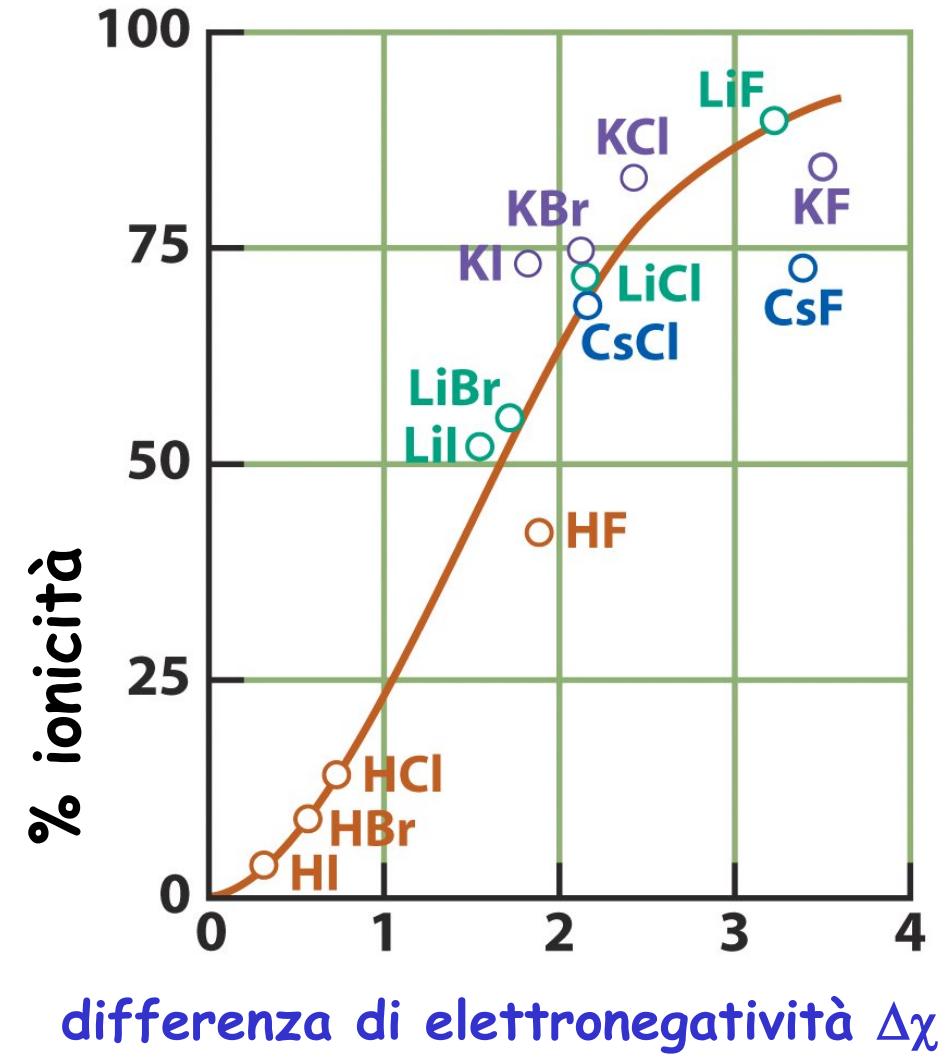
1 legame dativo ricevuto implica 1 e⁻ in più $\Rightarrow -1$

la carica molecolare, o dello ione = Σ (cariche formali) sui singoli atomi componenti. Esempi: NH₄⁺, HClO₂ ...

Carica formale e legame dativo sono correlati a disomogeneità di distribuzione di carica:

Polarità dei legami

anche da differenza di elettronegatività $\Delta\chi$: informazioni su polarità e su % ionicità

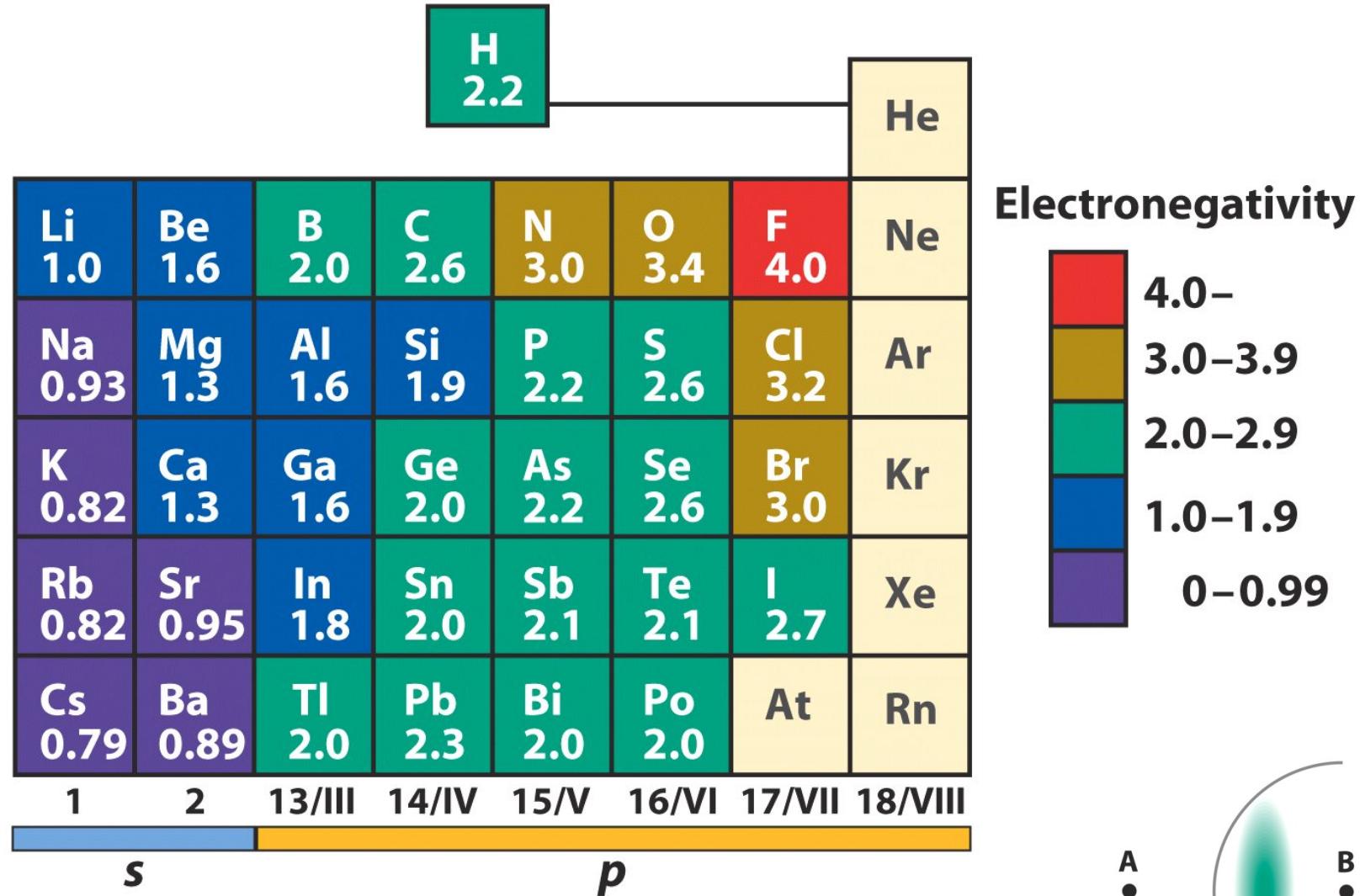


Una possibile approssimazione:

$$\% \text{ ionicità} = P = 16 | c_A - c_B | + 3.5 | c_A - c_B |^2$$

Attenzione: H da legami "ionici" solo come H^- , con ioni metallici.

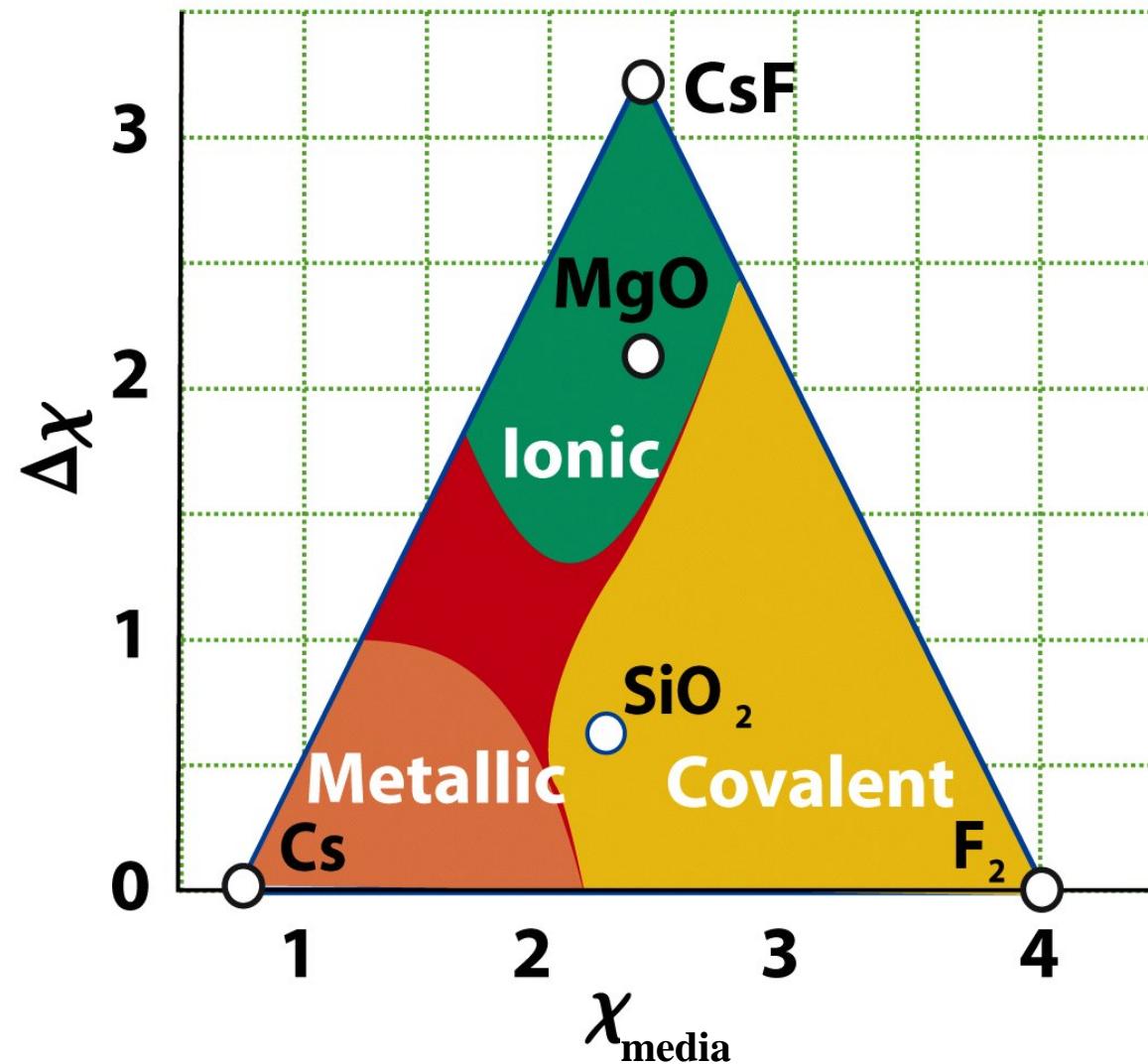
Valori elettronegatività χ (Pauling)



Se $X_B > X_A$, B controlla in misura maggiore gli elettroni di legame



Elettronegatività e polarità del legame



Triangolo di Ketelaar

Pauling: definizione di elettronegatività χ_P

Capacità di un atomo di attrarre **elettroni di legame**.

(1930) : scala relativa.

Confronto energie legame: E_{A-B} in molecola A-B con E_{A-A} in A-A e E_{B-B} in B-B.

- in molecole A-A e B-B → legame covalente puro.
- se anche A-B covalente puro $E_{A-B} \approx (E_{A-A} \cdot E_{B-B})^{1/2} \Rightarrow \chi_P(A) \approx \chi_P(B)$
- Se invece $E_{A-B} > (E_{A-A} \cdot E_{B-B})^{1/2} \rightarrow \chi_P(A) \neq \chi_P(B)$:

→ legame A-B stabilizzato da un contributo elettrostatico

$$\Delta = E_{A-B} - (E_{A-A} \cdot E_{B-B})^{1/2} \text{ e } |\chi_P(A) - \chi_P(B)| = 0.103 \cdot (\Delta)^{1/2} \quad (E_{x-y} \text{ in kJ/mol})$$

- Si pone $\chi_P(H) = 2.20 \rightarrow$ si ricavano tutte $\chi_P(Y)$ dalle E_{H-Y}

Esempio: $E_{H-H} = 436$, $E_{F-F} = 158$, $E_{H-F} = 565$ kJ/mol

$$|\chi_P(H) - \chi_P(F)| = 0.103 \cdot (565 - (436 \cdot 158)^{1/2})^{1/2} = 1.78$$

Poiché deve essere $\chi_P(F) > \chi_P(H)$ ho che $\chi_P(F) = 3.98$

χ per un dato tipo di atomo (elemento) dipende anche da:

- stato di ossidazione e carica
- altre specie atomiche cui l'atomo è legato, modalità e geometria di legame
- per atomi legati in molecole, se si raggiunge una distribuzione elettronica stabile, le χ di atomi legati devono tendere ad eguagliarsi

Polarità dei legami: momento di dipolo

In generale la polarità di un legame A-B cresce con la differenza di elettronegatività $\chi_A - \chi_B$



dipolo elettrico

(a)



vettore μ

$$\mu = q \cdot r$$

momento di dipolo μ

Per molecole biatomiche covalenti
(e.g HX) (in Debye) $\approx (\chi_A - \chi_B)$

$$1D = 3.336 \cdot 10^{-30} C m$$

molecola	$\mu(D)$	$(\chi_A - \chi_B)$
HF	1.91	1.80
HCl	1.03	0.96
HBr	0.78	0.76
HI	0.38	0.46
CO	0.12	1.24

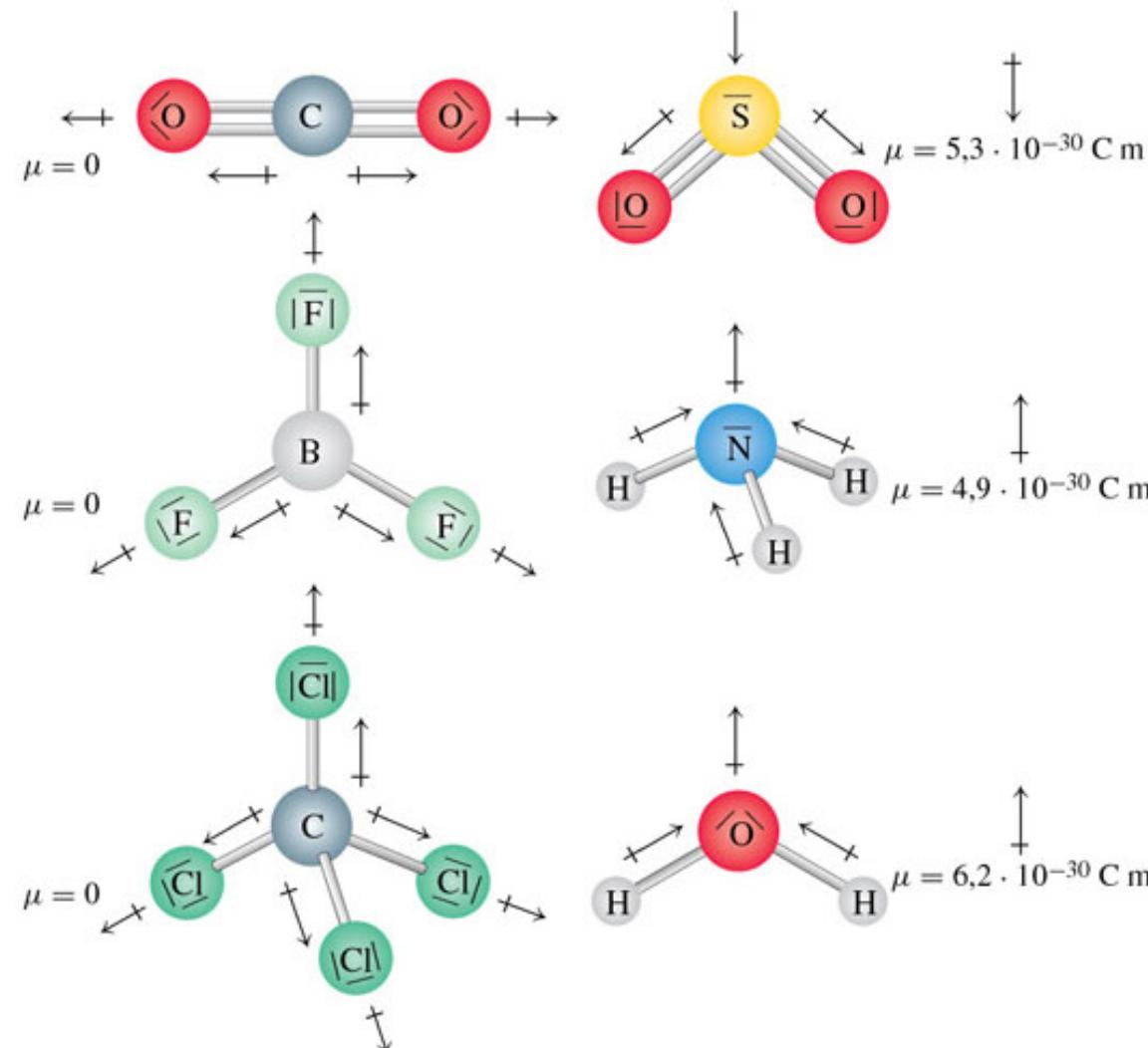
Energia di risonanza ionico-covalente:
 $E \propto (\chi_A - \chi_B)^2$

Momento di dipolo μ influenzato anche da legami dativi, cariche formali etc. Esempi: molecola CO ...(-0.12 D, C-O⁺ !)

Dipoli e momento di dipolo μ in molecole poliatomiche

$\mu = \text{somma vettoriale}$
 $\text{dei dipoli associati ai}$
 legami

$\mu \neq 0$ se baricentro
cariche + diverso da
baricentro cariche -



Per determinare μ è fondamentale definire la "forma" della molecola !

Valutazione della qualità di strutture di Lewis

Sono favorite strutture che:

- rispettano la regola dell'ottetto
- massimizzano nr di legami
- minimizzano le cariche formali
- pongono cariche formali negative su elementi più elettronegativi (viceversa per le positive)
- presentano varie strutture mesomere tra cui si ha risonanza

Buona struttura di Lewis:

⇒ specie ragionevolmente stabile nella forma indicata

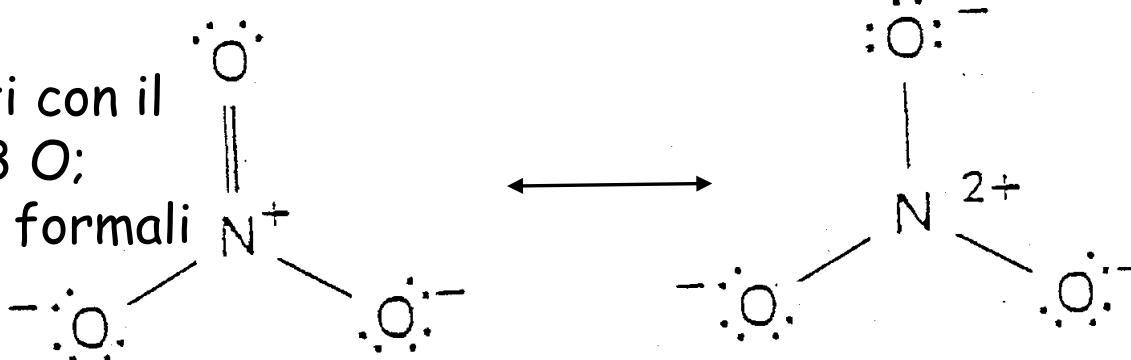
Qualità strutture di Lewis per connettività data:

- disegno le strutture in base agli e- di valenza totali = Ne
- e- distribuiti in modo da rispettare al meglio criteri fissati

importanti, 3 forme

mesomere equivalenti con il legame doppio con i 3 O;

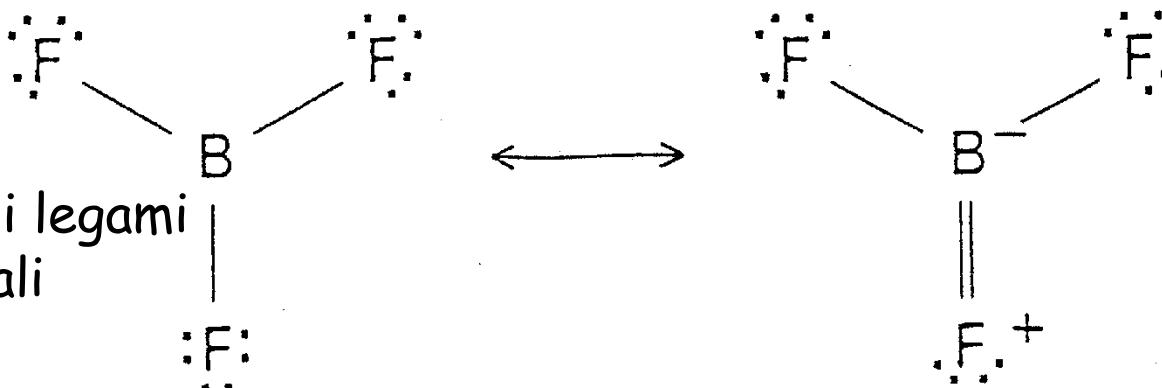
molti legami, cariche formali sensate



ione nitrato $\text{NO}_3^- \Rightarrow \text{Ne} = 24 \text{ e}^-$

non importante, relativamente trascurabile: pochi legami, alte cariche formali

importante: pochi legami ma cariche formali basse e sensate



non molto importanti: cariche formali poco sensate. 3 forme mesomere equivalenti con il legame doppio con i 3 F

trifluoruro di boro $\text{BF}_3 \Rightarrow \text{Ne} = 24 \text{ e}^-$

Forma delle Molecole

Sperimentalmente: per diffrazione di raggi X, neutroni, elettroni.
Informazioni anche da spettroscopie (infrarossa, Raman,
rotazionale, NMR)

Predizione VSEPR:

Valence Shell Electron Pair Repulsion:

Estensione teoria Lewis: Sidgwick & Powell, 1940 Gillespie & Nyholm, tutt'ora

Le coppie elettroniche di valenza sono in zone ad alta concentrazione di carica negativa → tendono ad allontanarsi il più possibile le une dalle altre.

Per applicare la VSEPR è necessario identificare le strutture di Lewis sensate (per una data specie).

Valence Shell Electron Pair Repulsion:

i gruppi X e i doppietti di non legame E, in un composto AX_nE_m si dispongono intorno all'atomo centrale A **minimizzando le repulsioni tra doppietti elettronici di valenza dell'atomo A e determinano l'assetto di AX_nE_m** e di conseguenza la geometria molecolare di AX_n

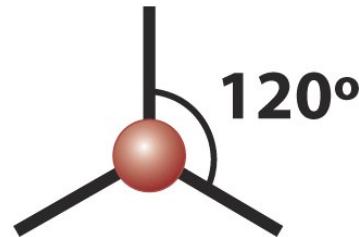
Secondo il nr di doppietti (n+m) su A ho le geometrie (assetti) ottimali:

Nr doppietti (n+m)	Geometria di riferimento (assetto)	Esempi
2	Lineare	$BeCl_2$
3	Trigonale Planare	BF_3, O_3
4	Tetraedrica	CH_4, NH_3
5	Bipiramide Trigonale / / Piramide a base quadrata	PCl_5
6	Ottaedrica	SF_6

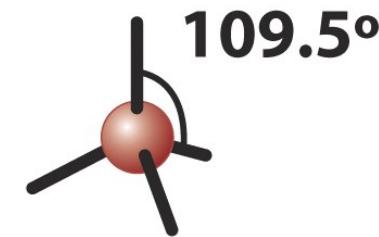
Geometrie di riferimento (assetti) per doppietti elettronici (sia di legame che lone pairs) attorno a un atomo



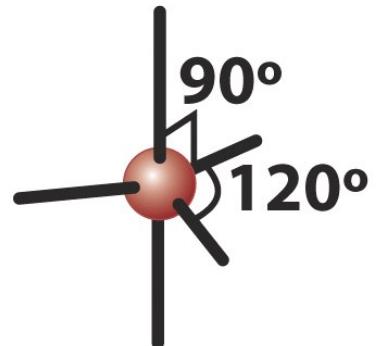
lineare



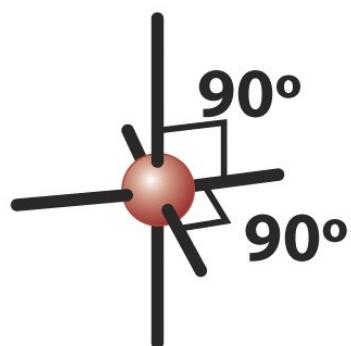
trigonale planare



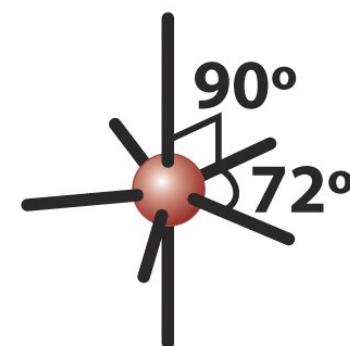
tetraedrica



bipramide
trigonale



ottaedrica



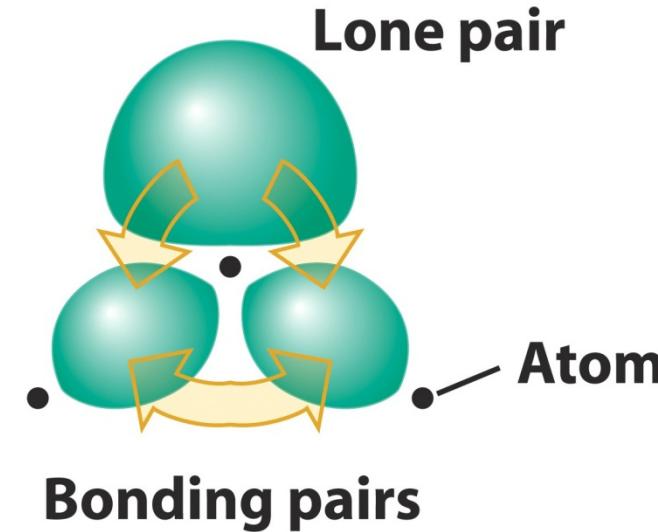
bipiramide
pentagonale

Repulsione decrescente:

lone pair / lone pair

lone pair / coppia di legame

coppia di legame / coppia di legame



Esempi:

H_2O (tetraedrico → angolare): H-O-H 104°;

NH_3 (tetraedrico → piramidale) H-N-H 107°

NH_4^+ → (rigorosamente tetraedrico): H-N-H 109.5°

Denominazione della geometria molecolare (delle posizioni atomiche) prescinde dall'indicare esplicitamente le posizioni dei lone pairs (geometria di riferimento VSEPR)

NH_3 piramidale; NH_4^+ tetraedrico

Coppie di elettroni in legami multipli:

trattate come se fossero un unico doppietto (più ingombrante di un legame semplice ma meno di un lone pair).

Esempi:

Etilene: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (C trigonale planare distorto):

$\text{C}=\text{C}-\text{H} > 120^\circ$

$\text{H}-\text{C}-\text{H} < 120^\circ$

Urea: NH_2CONH_2 (C trigonale planare distorto):

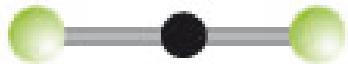
$\text{N}-\text{C}-\text{O} > 120^\circ$

$\text{N}-\text{C}-\text{N} < 120^\circ$

(N tetraedrico \rightarrow piramidale):

$\text{H}-\text{N}-\text{C} < 120^\circ$

VSEPR - geometrie di riferimento (assetti) per due e per tre doppietti intorno ad un atomo A e **geometrie molecolari**

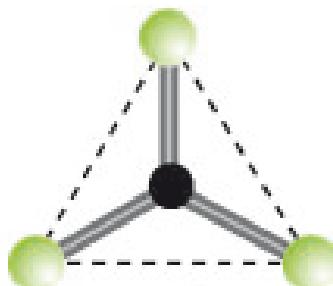


lineare

lineare



16 e



trigonale

trigonale planare



trigonale

angolare

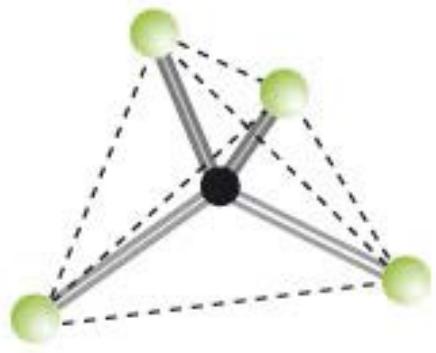


24 e



18 e

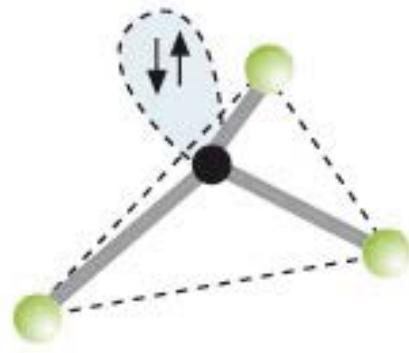
VSEPR - geometria di riferimento (assetto)
per quattro doppietti (8 e) intorno ad un
atomo A e geometrie molecolari



a: AX_4

tetraedrico

tetraedrica



b: AX_3E

tetraedrico

priamide trigonale



c: AX_2E_2

tetraedrico

angolare

$(CH_4,)$ ClO_4^- , SO_4^{2-}

(8e), 32 e

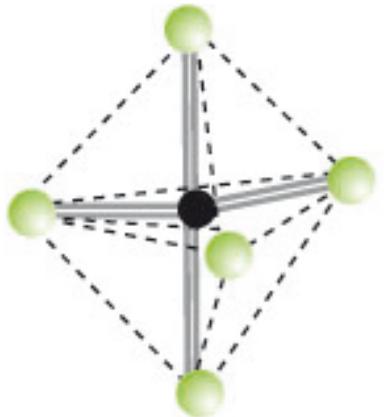
(NH_3, H_3O^+) , ClO_3^- , PF_3

(8e), 26 e

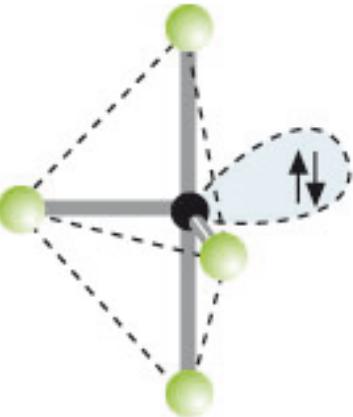
(H_2O) , SCl_2

(8e), 20 e

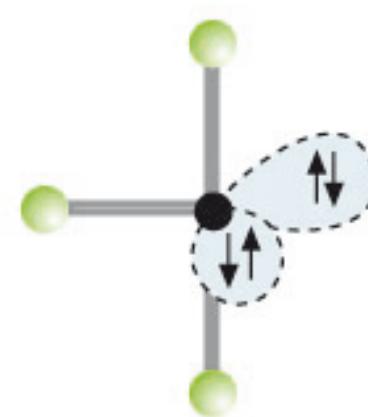
VSEPR - geometria di riferimento (assetto) per cinque doppietti (10 e) intorno ad un atomo A e **geometrie molecolari**



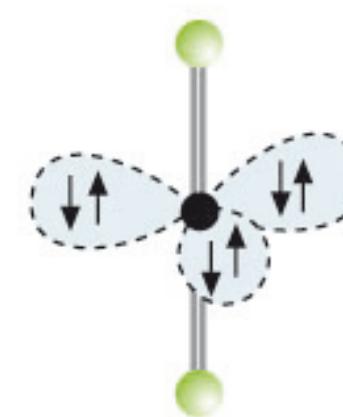
a: AX_5
bipir. trig.
bipir. trig.



b: AX_4E
bipir. trig.
tetraedr. irreg.



c: AX_3E_2
bipir. trig
planare a T



d: AX_2E_3
bipir. trig.
lineare

PF_5, SOF_4
40 e

SF_4, XeF_2O_2
34 e

ClF_3
28 e

XeF_2, I_3^-
22 e

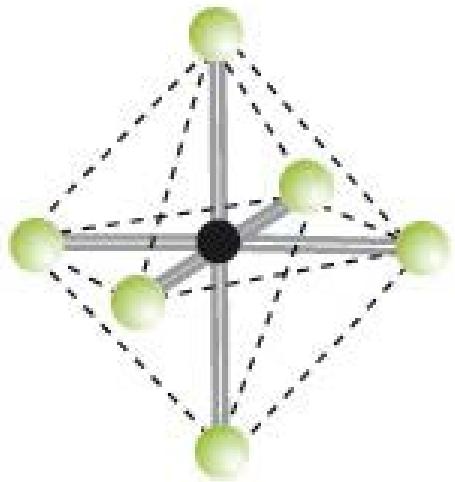
IUPAC Periodic Table of the Elements

1 1 H hydrogen 1.007 94(7)	2 Be beryllium 9.012 182(3)											18 2 He helium 4.002 602(2)					
3 Li lithium 6.941(2)	4 Be beryllium 9.012 182(3)											10 Ne neon 20.1797(6)					
11 Na sodium 22.989 770(2)	12 Mg magnesium 24.3050(6)											18 Ar argon 39.948(1)					
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955 910(8)	22 Ti titanium 47.867(1)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938 049(9)	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933 200(9)	28 Ni nickel 58.6934(2)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.409(4)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.64(1)	33 As arsenic 74.921 60(2)	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.904(1)	36 Kr krypton 83.798(2)
37 Rb rubidium 85.4678(3)	38 Sr strontium 87.62(1)	39 Y yttrium 88.905 85(2)	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906 38(2)	42 Mo molybdenum 95.94(2)	43 Tc technetium [98]	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.905 50(2)	46 Pd palladium 106.42(1)	47 Ag silver 107.8682(2)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(3)	50 Sn tin 118.710(7)	51 Sb antimony 121.760(1)	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.904 47(3)	54 Xe xenon 131.293(6)
55 Cs caesium 132.905 45(2)	56 Ba barium 137.327(7)	57-71 lanthanoids 178.49(2)	72 Hf hafnium 180.9479(1)	73 Ta tantalum 183.84(1)	74 W tungsten 186.207(1)	75 Re rhenum 190.23(3)	76 Os osmium 192.217(3)	77 Ir iridium 192.217(3)	78 Pt platinum 195.078(2)	79 Au gold 196.966 55(2)	80 Hg mercury 200.59(2)	81 Tl thallium 204.3833(2)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.980 38(2)	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids [261]	104 Rf rutherfordium [262]	105 Db dubnium [266]	106 Sg seaborgium [264]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [277]	109 Mt meitnerium [268]	110 Ds darmstadtium [271]	111 Rg roentgenium [272]							
I I I																	
57 La lanthanum 138.9055(2)	58 Ce cerium 140.116(1)	59 Pr praseodymium 140.907 65(2)	60 Nd neodymium 144.24(3)	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36(3)	63 Eu europium 151.964(1)	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925 34(2)	66 Dy dysprosium 162.500(1)	67 Ho holmium 164.930 32(2)	68 Er erbium 167.259(3)	69 Tm thulium 168.934 21(2)	70 Yb ytterbium 173.04(3)	71 Lu lutetium 174.967(1)			
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.0381(1)	91 Pa protactinium 231.035 88(2)	92 U uranium 238.028 91(3)	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [262]			

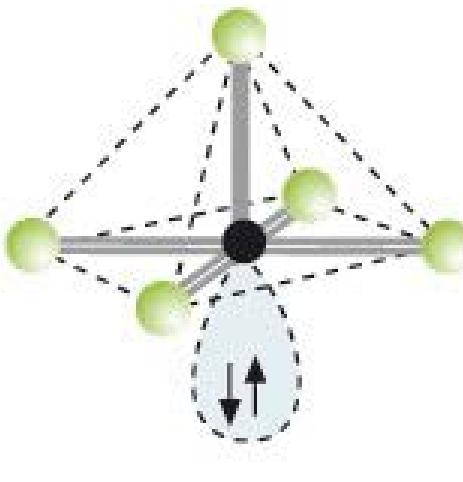


Notes

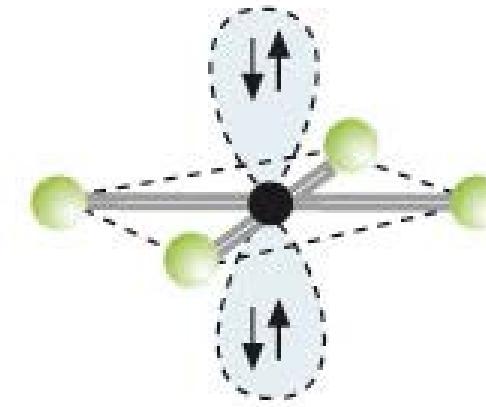
VSEPR - geometria di riferimento (assetto) per sei doppietti intorno ad un atomo A e geometrie molecolari



AX_6
ottaedrico
ottaedrica



AX_5E
ottaedrico
piramide a base quadrata



AX_4E_2
ottaedrico
planare quadrata

SF_6 , PF_6^- , IOF_5
48 e

BrF_5 , XeF_4O
42 e

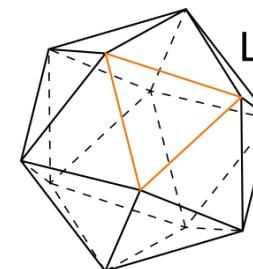
XeF_4 , ICl_4^-
36 e

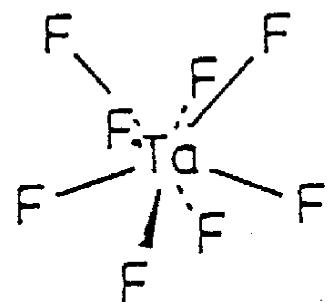
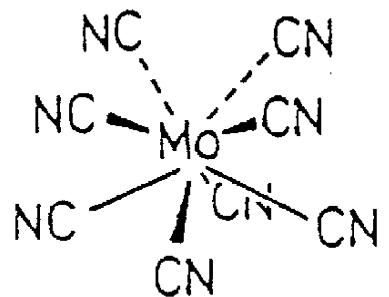
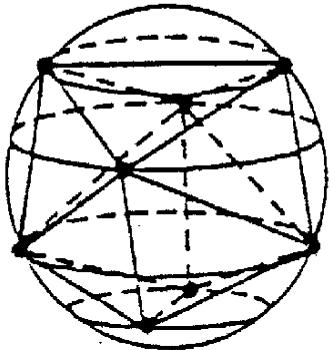
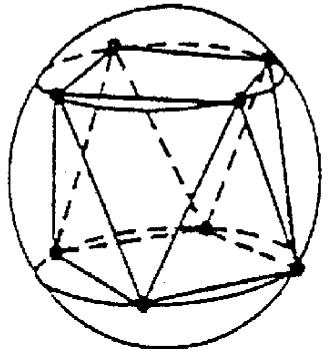
VSEPR

Nr doppietti	Geometrie riferimento	Esempi
7	bipiramide pentagonale	IF_7
8	antiprisma quadrato, dodecaedro	IF_8^-
9	ottaedro tricappato	ReH_9^{2-}
10	antiprisma quadrato bicappato	
11	complessa	
12	icosaedro (12 vertici)	

Con nr di elettroni elevato, spesso geometrie non univoche.

icosaedro





AX_8 : antiprisma e
dodecaedro
(Mo 6°, Ta 5° group)

nd

Legame di Valenza (Valence Bond, VB)

Trattamento QM del legame utilizzando orbitali atomici.

Es.: molecola H_2 (da idea "doppietti" di Lewis, di W. Heitler & F. London).

Per due atomi H lontani (orbitali atomici 1s ϕ_1 e ϕ_2 degli atomi 1 e 2) la funzione d'onda totale è: $\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2)$ (1 e 2 gli elettroni) (1)

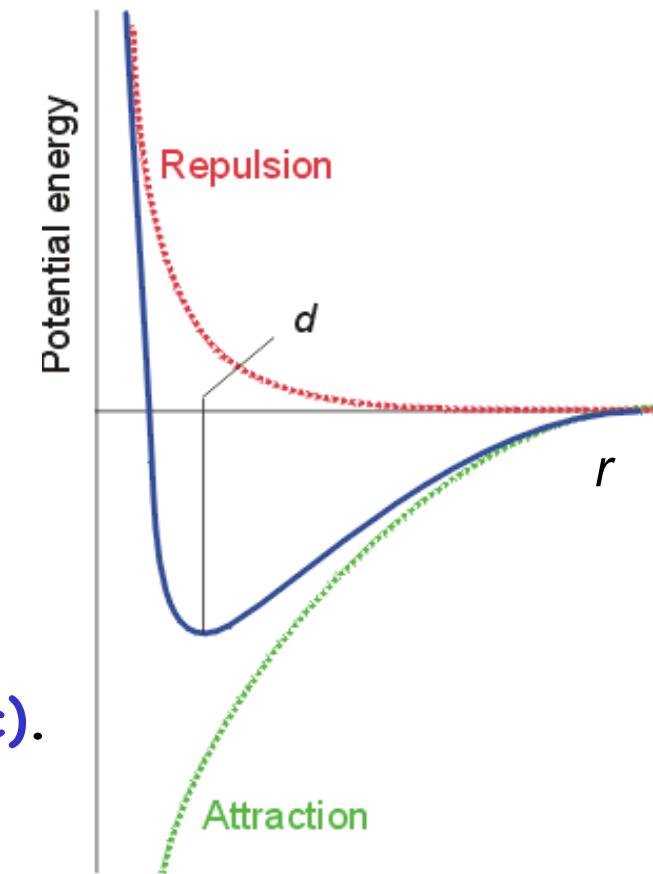
All'avvicinarsi dei due H la Ψ cambia, ma la (1) è una prima approssimazione valida (a).

I due elettroni sono indistinguibili. Si aggiunge quindi un secondo termine alla funzione:

$$\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1) \text{ (Heitler e London)}$$

Il valore calcolato dell'energia di legame migliora: contributo "energia di scambio" (b).

Altro miglioramento: tenere conto della schermatura reciproca degli elettroni (Z^* di poco inferiore a Z) (c).



Legame di Valenza (Valence Bond, VB) (2)

Infine possiamo tener conto di un **contributo di forme di risonanza "ioniche"** (d).



Covalenti

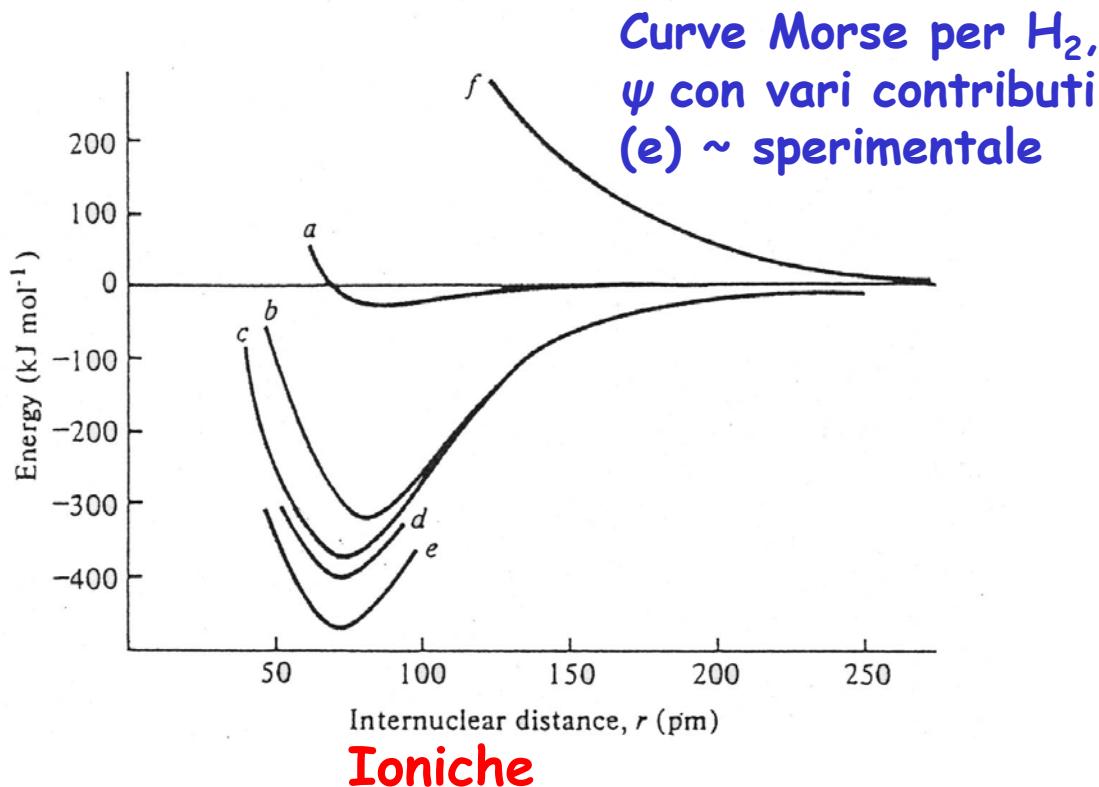
$$\Psi = \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1) + \lambda [\phi_1(1)\phi_1(2) + \phi_2(1)\phi_2(2)]$$

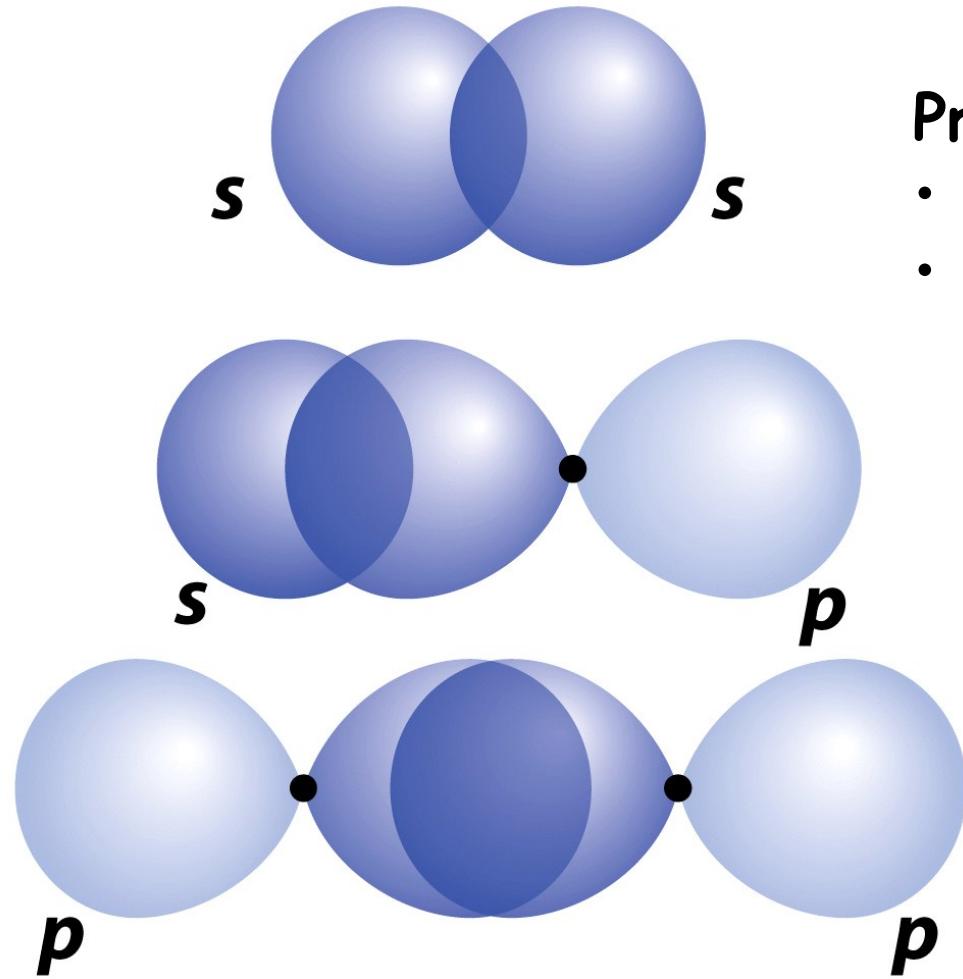
Forme ioniche ($\lambda \ll 1$): meno probabili di quelle covalenti per repulsioni elettroniche

Possiamo anche scrivere: $\Psi = \Psi_{\text{COV}} + \lambda \Psi_{\text{ION}}$

Tutti questi contributi stabilizzano il sistema (risonanza!).

Per la nostre descrizione del legame di valenza in H_2 usiamo come unici orbitali atomici di partenza gli 1s (di valenza) degli H.



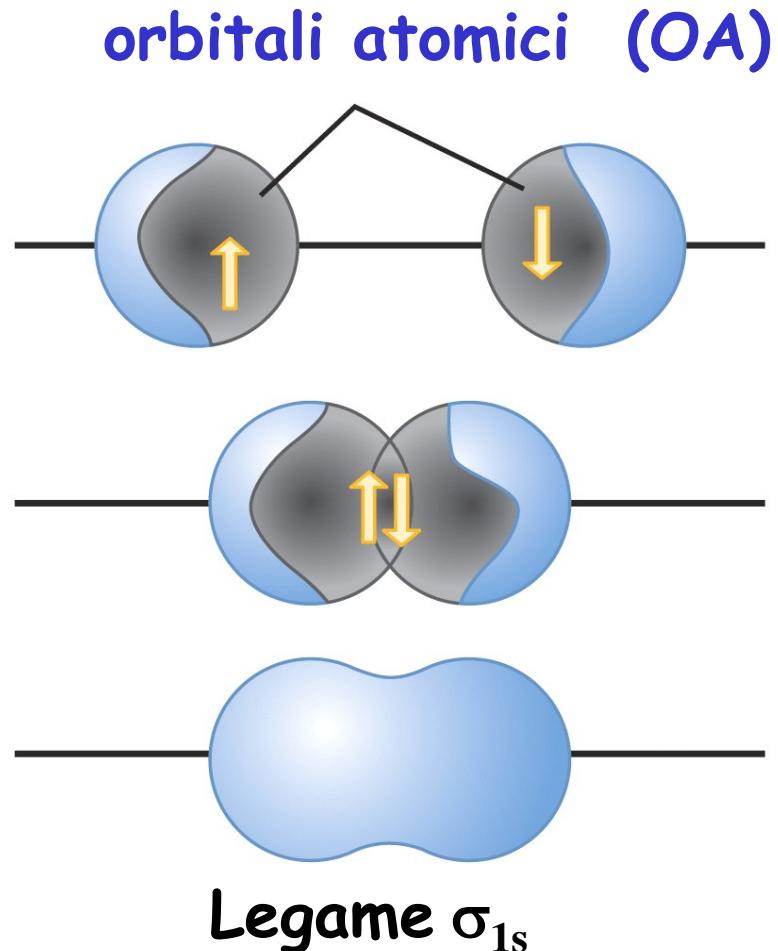


Prodotto $\phi_1(1)\phi_2(2)$ importante se:

- si ha buona “sovraposizione”
- se le simmetrie sono compatibili

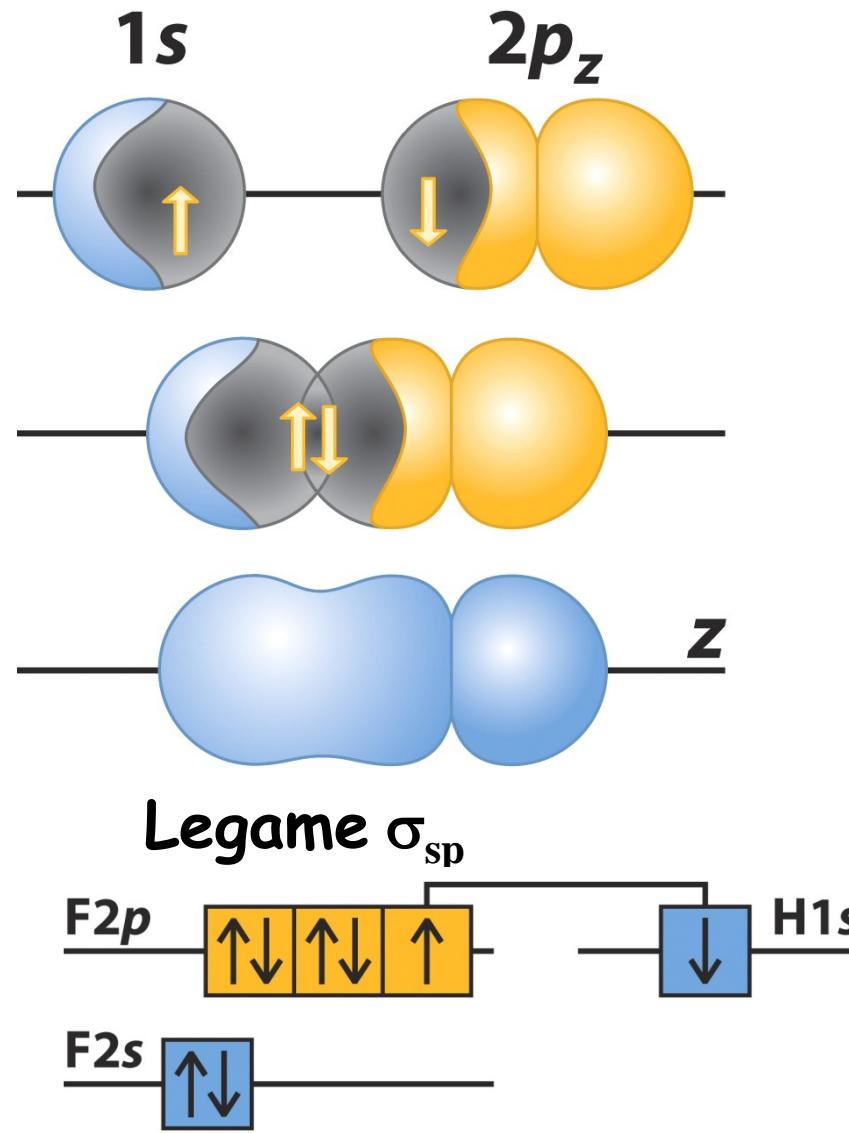
Formazione legami σ
secondo schema VB:

- simmetria cilindrica rispetto all'asse internucleare
- accoppiamento di due orbitali atomici, uno per ogni atomo legato
- si ha solo 1 legame σ tra due specifici atomi !



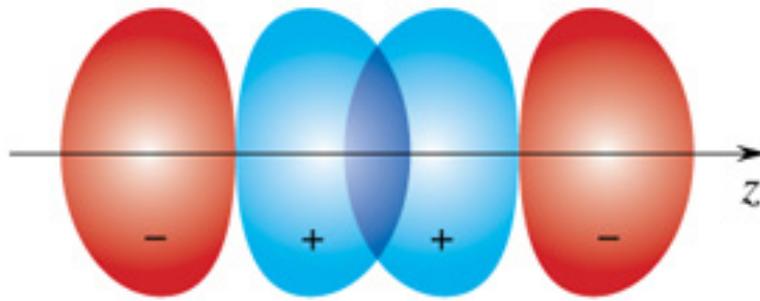
idrogeno, H_2

legami σ : simmetria cilindrica,
sovraposizione OA lungo l'asse internucleare (schema VB)
Legame localizzato - accoppiamento di due orbitali atomici

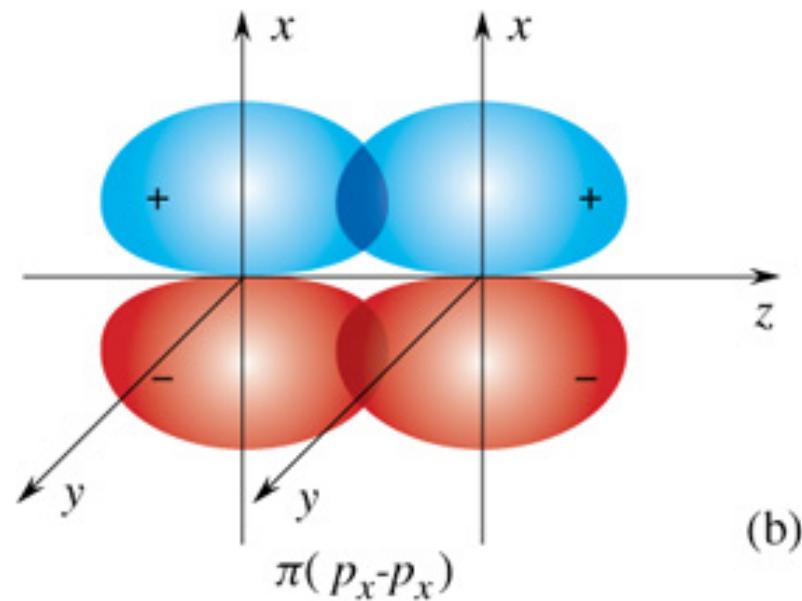


acido fluoridrico, HF

Legami possibili utilizzando orbitali atomici p



$\sigma(p_z \cdots p_z)$



$\pi(p_x \cdots p_x)$

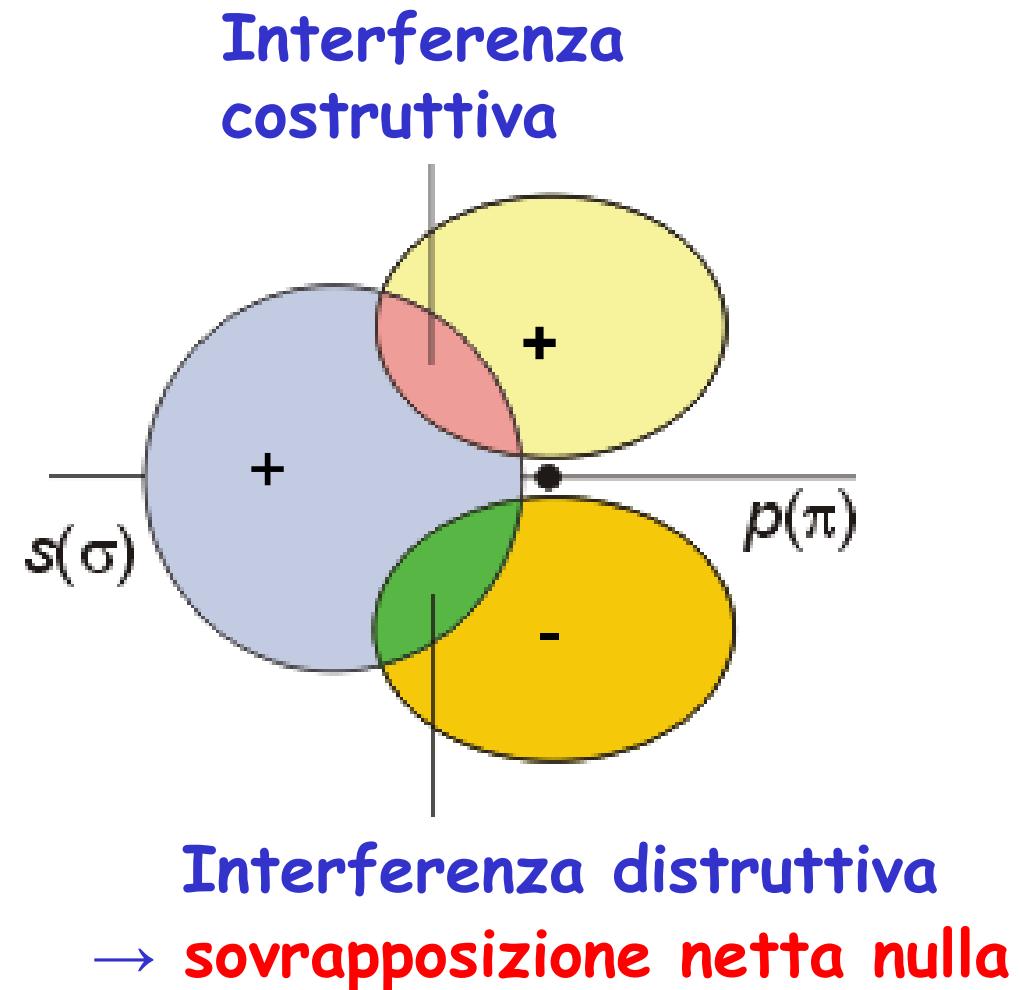
Legami σ_p (simmetria cilindrica) e π_p (piano-simmetrico) nello schema VB. Accoppiamento di due orbitali atomici: la sovrapposizione di orbitali p a formare orbitali molecolari π è normalmente meno efficiente che per orbitali σ

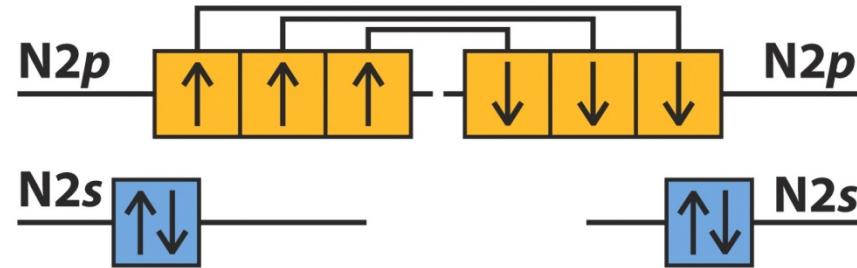
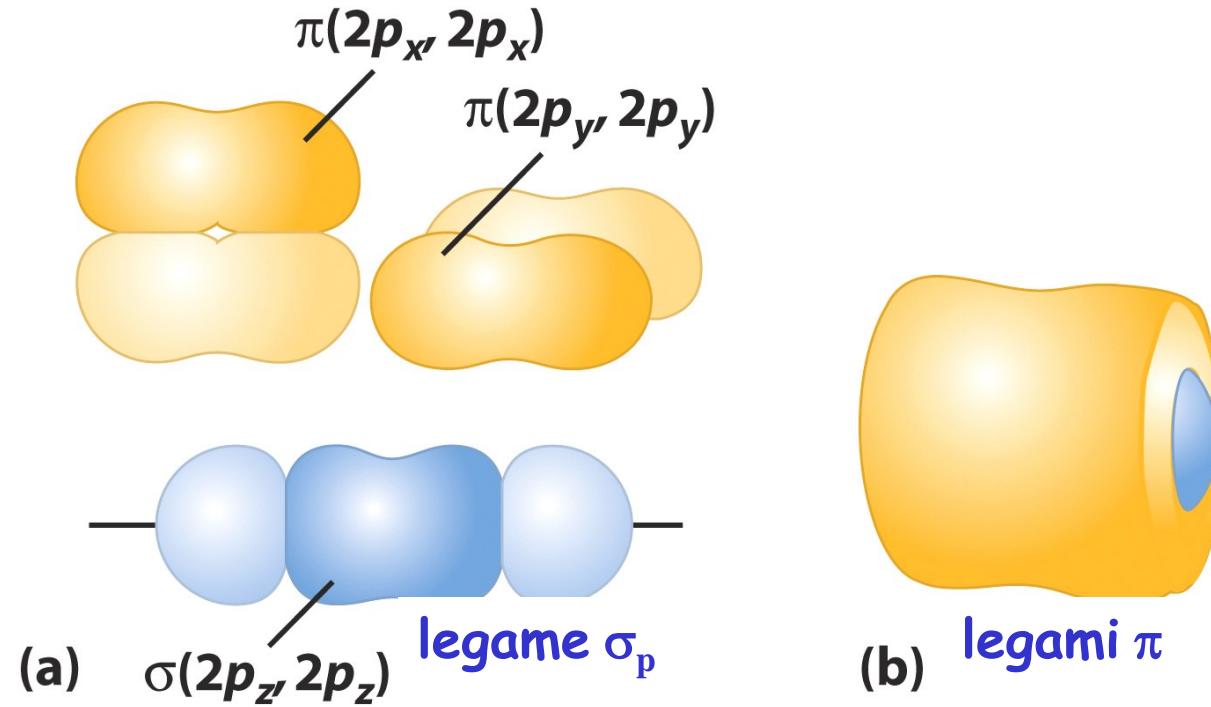
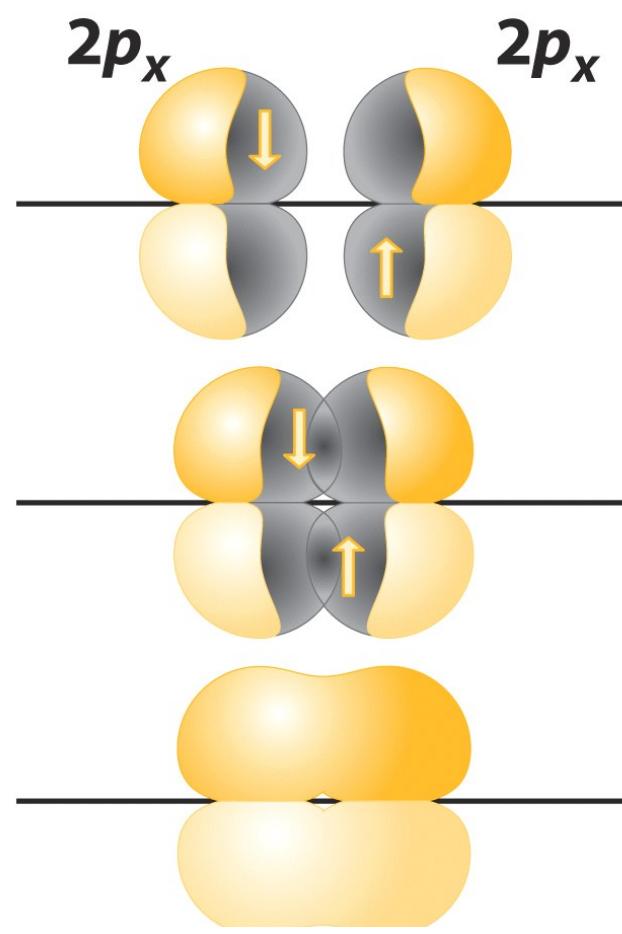
Legame: le simmetrie degli orbitali devono essere compatibili.

Per formare legame: necessaria sovrapposizione tra orbitali aventi stessa fase (+) o (-) → interferenza costruttiva

Interazione tra orbitali a differente simmetria (s, con simmetria σ , e p con simmetria π) se a sovrapposizione netta nulla, è di « non legame».

Orbitali s possono formare solo legami σ ; orbitali p tanto σ che π .





Legame triplo nella molecola N_2 :
1 legame σ + 2 legami π .

Nel contesto VB:

- avvicino i due atomi l'uno all'altro, ciascuno con i suoi elettroni nei suoi orbitali atomici
- formo legami localizzati usando due orbitali atomici, uno per legame per ciascun atomo
- legami singoli sempre di tipo σ , quelli multipli sono formati da 1 legame σ , e 1 o 2 di tipo π , mai più di 2 legami π .
- non posso formare più di un legame σ tra due atomi perché avrei due orbitali con la stessa simmetria nella stessa regione di spazio (lungo l'asse internucleare).

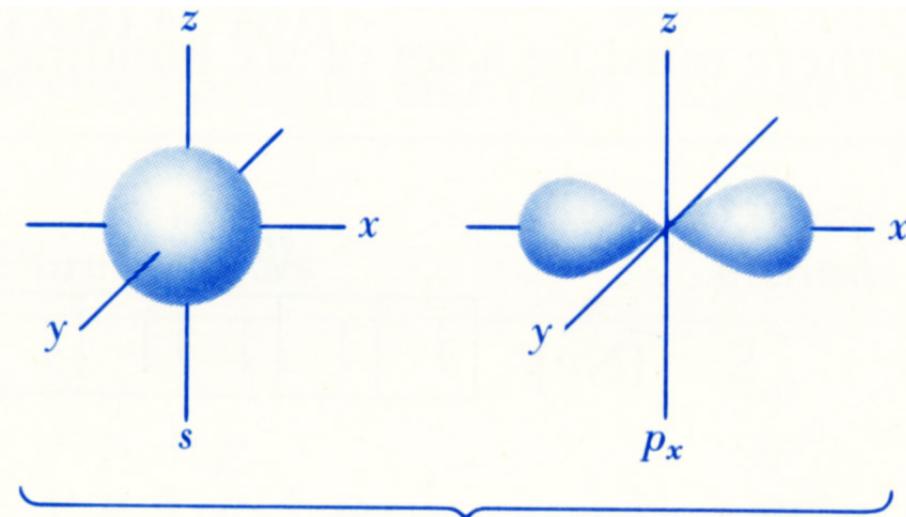
Orbitali Ibridi

In molti casi, per procedere secondo l'impostazione VB, descrivendo la **geometria molecolare**, devo costruire **nuovi OA ibridizzati**. Se no, non spiego la geometria exp.. Si tratta di **nuovi orbitali atomici**, ottenuti **combinando tra di loro vari OA idrogenoidi**: ad es. l'orbitale 2s con uno o più orbitali 2p

Orbitali ibridi: descrizione VB di geometrie molecolari

- Ha senso parlare di ibridazione solo per atomi legati
- OA che danno luogo a ibridi devono avere energia simile
- Il nr di OA resta invariato: **da n OA idrogenoidi \Rightarrow n OA ibridizzati**
- **L'ibridazione (mescolanza di OA)** tende a essere max
- Si ha la minima energia combinando, con pesi opportuni, il nr massimo possibile di OA a simmetria compatibile.
- Con gli orbitali ibridizzati si fanno i legami σ . Elettroni per legami π restano in orbitali p non ibridizzati.

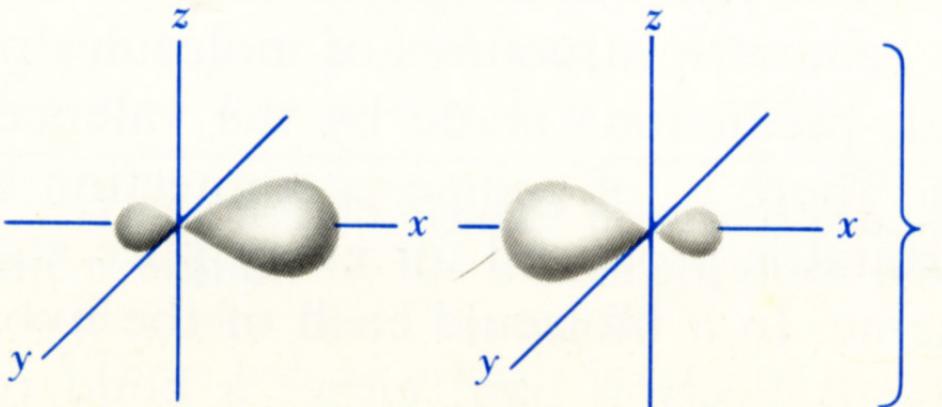
Orbitali ibridi *sp*: formazione di due legami equivalenti, collineari ed opposti



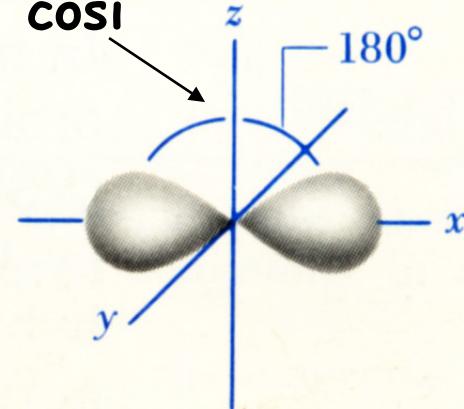
come in BeCl_2 $[\text{Be}] = [\text{He}] 2s^2$

Per formare due legami, in VB,
devo avere un e- in ciascuno di
due OA monooccupati. Promuovo
un e- $[\text{He}] 2s^2 \Rightarrow [\text{He}] 2s^1 2p^1$
 $\Rightarrow [\text{He}] 2(\text{sp})^2$ Cl-Be-Cl

da un orbitale $2s$ e da un $2p$ costruisco 2
orbitali sp con due combinazioni lineari opportune



coppia di orbitali sp
spesso rappresentata
così

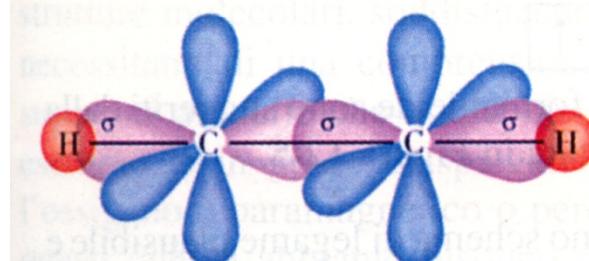
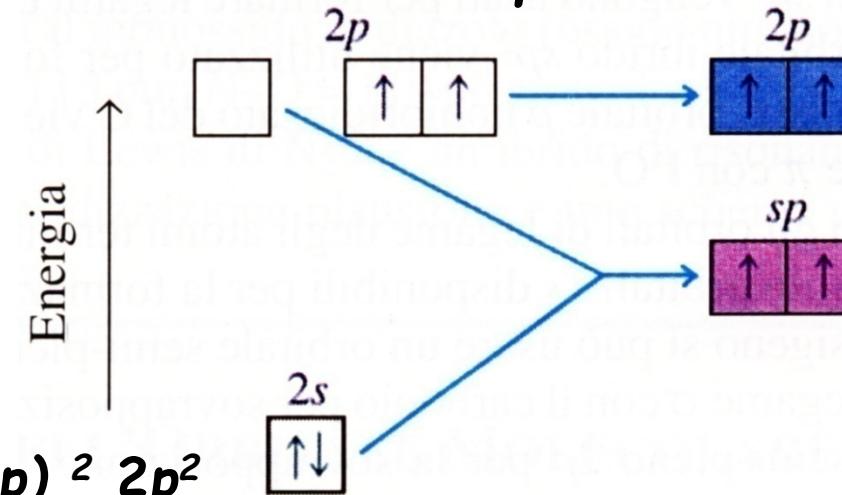


Orbitali ibridi *sp*

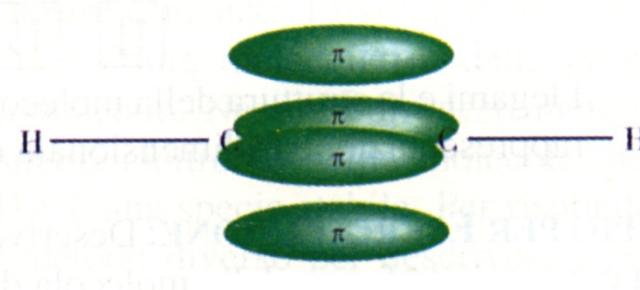
Per formare 4 legami C deve avere 4 e⁻ in 4 orbitali semi-occupati: deve promuovere 1 e⁻ da 2s a 2p

Per formare legami C-C tripli, come in H-C≡C-H, è necessario che restino due orbitali *p* non ibridizzati sui C: C si ibridizzano al massimo *sp*

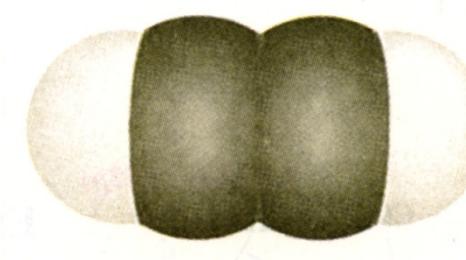
$$[C] = [He] 2s^2 2p^2 \Rightarrow [He] 2(sp)^2 2p^2$$



scheletro σ (C-C e
due legami C-H)

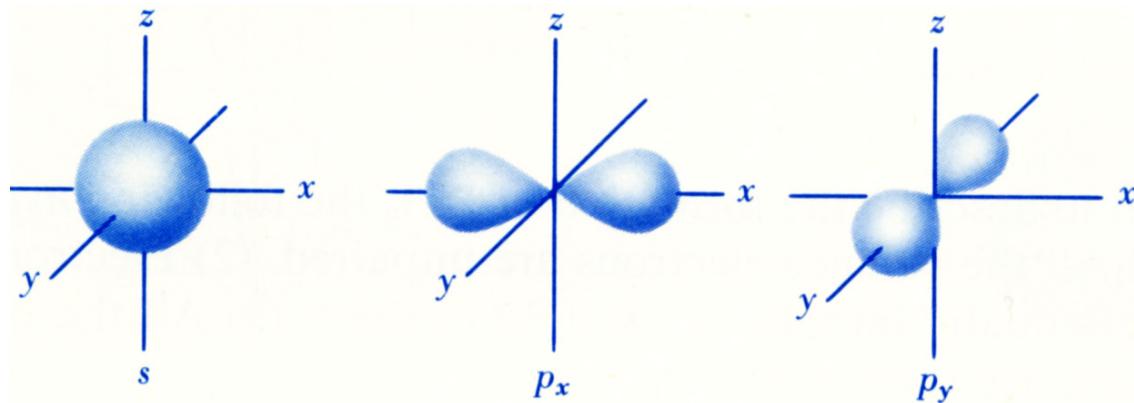


due legami C-C π

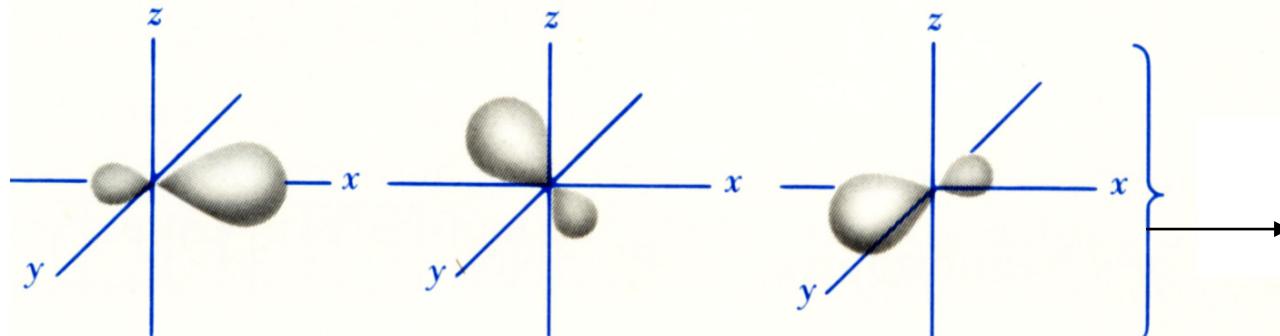


Orbitali ibridi sp^2 : formazione di tre legami equivalenti, coplanari, a 120°

come in BF_3 $[B] = [\text{He}] 2s^2 2p^1$

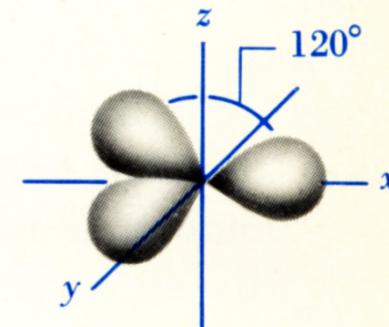


da un OA $2s$ e due $2p$ costruisco $3 sp^2$
con tre combinazioni lineari opportune



Per formare tre legami, in VB, devo avere un e^- in ciascuno di tre OA semioccupati. Promuovo un e^- $[\text{He}] 2s^2 2p^1 \Rightarrow [\text{He}] 2s^1 2p^2 \Rightarrow [\text{He}] 2(sp^2)^3$

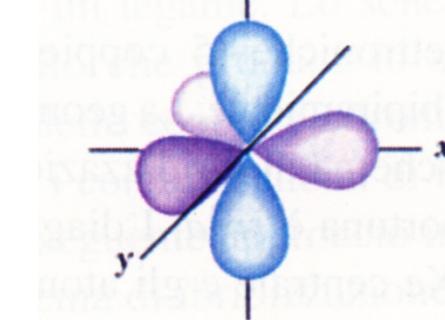
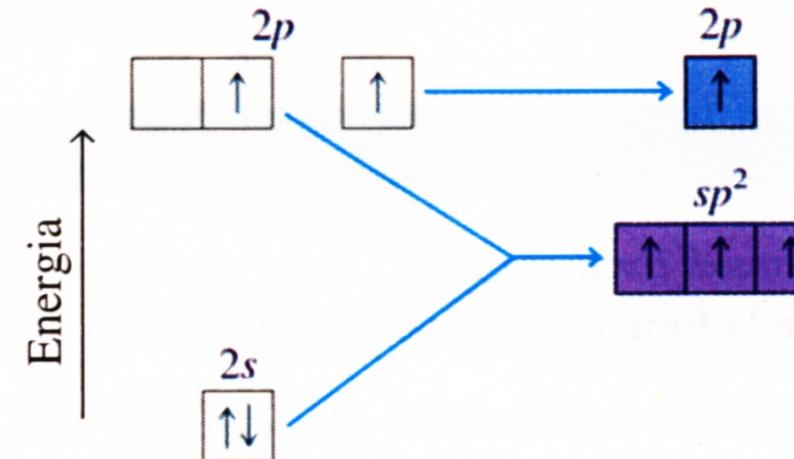
3 sp^2 spesso
rappresentati
così



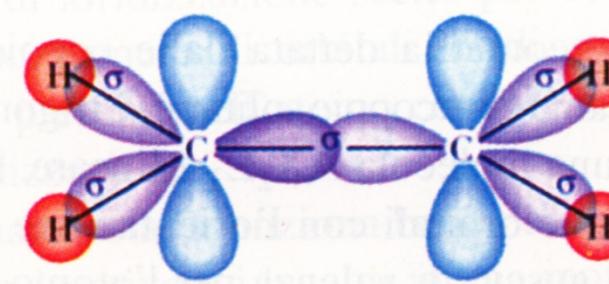
Orbitali ibridi sp^2

Per formare legami C-C doppi come in $H_2C=CH_2$, la massima ibridazione possibile per i C è sp^2 : deve restare un e⁻ in un orbitale 2p

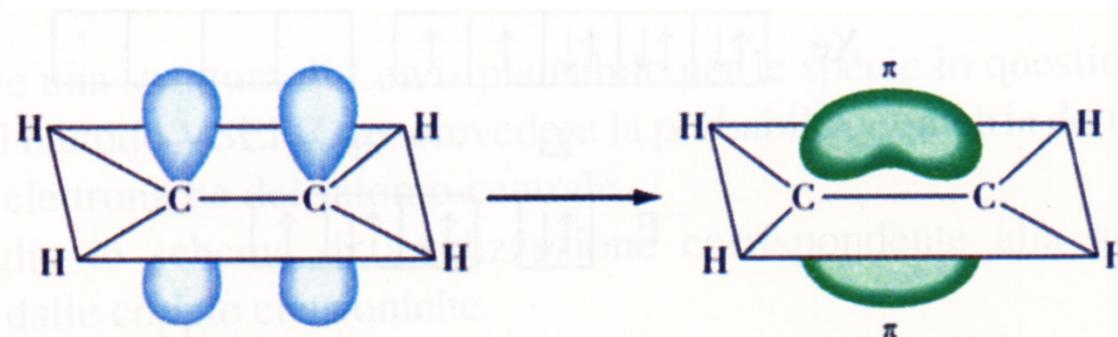
$$\Rightarrow [He] 2(sp_z^2) 3 2p^1$$



C ibridizzato sp^2



scheletro σ (C-C e 4 legami C-H)



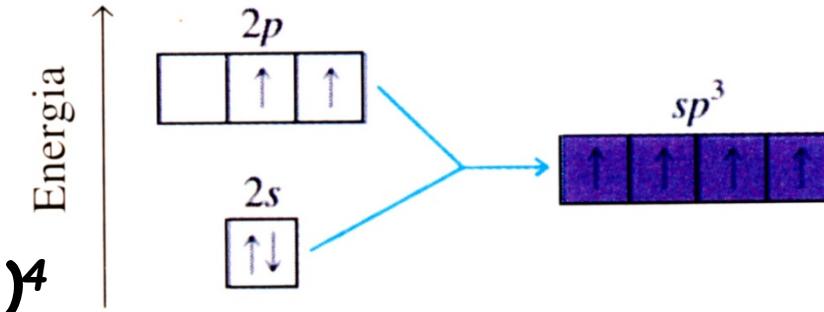
i due e⁻ nei due orbitali $2p_z$ rimasti formano un legame π

Orbitali ibridi sp^3

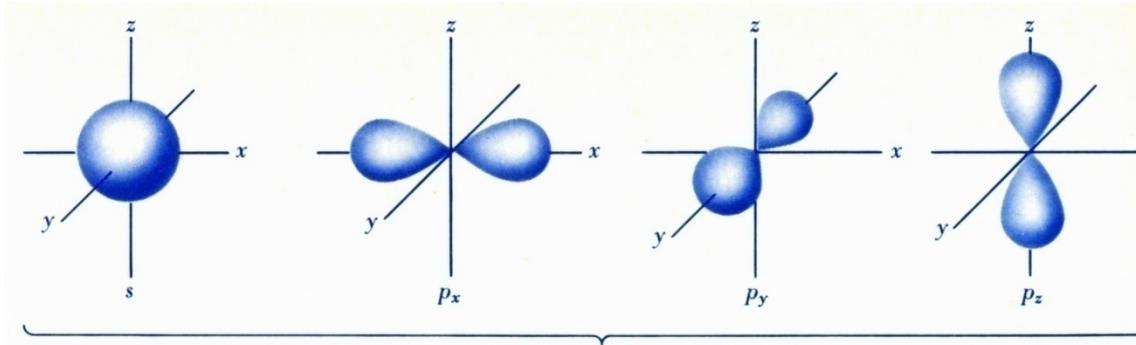
Formazione di 4 legami equivalenti, a tetraedro

come in CH_4

$$[\text{C}] = [\text{He}] 2s^2 2p^2 \Rightarrow [\text{He}] 2(sp^3)^4$$



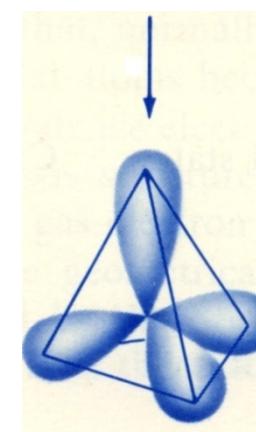
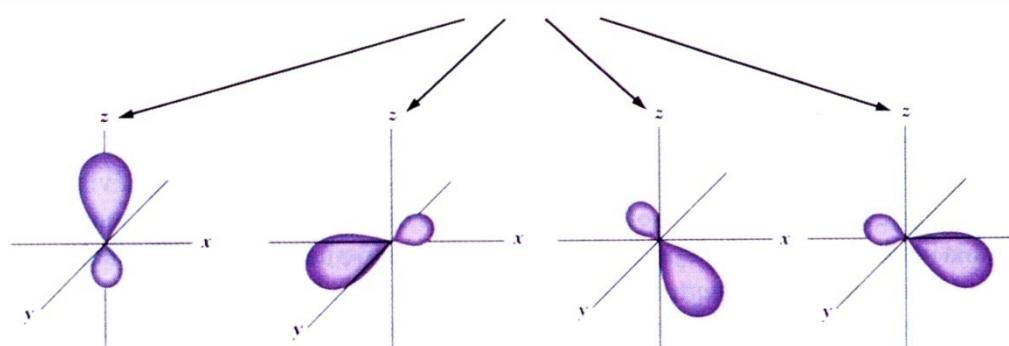
Per formare 4 legami, in VB, devo avere un e- in ciascuno di 4 OA semioccupati. Promuovo un e⁻: $[\text{He}] 2s^2 2p^2 \Rightarrow [\text{He}] 2s^1 2p^3 \Rightarrow [\text{He}] 2(sp^3)^4$

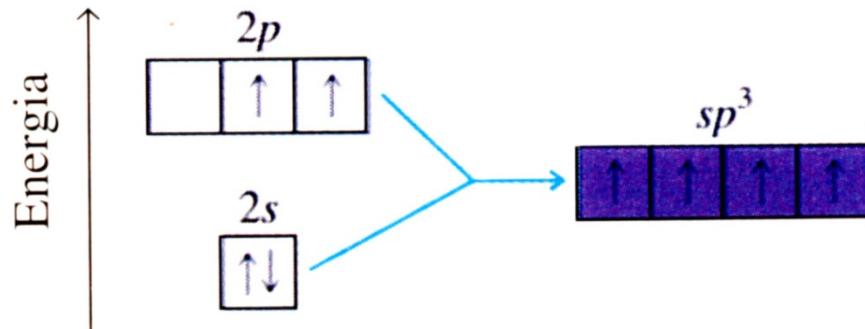


da 1 orbitale 2s e da 3 orbitali 2p

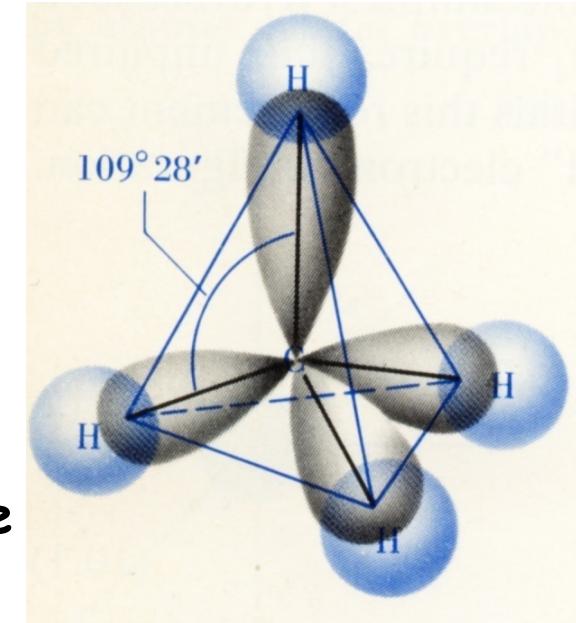
ottengo 4 orbitali sp^3

spesso rappresentati così

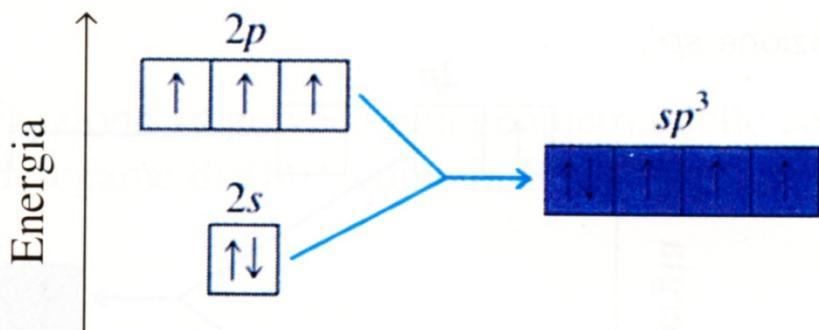




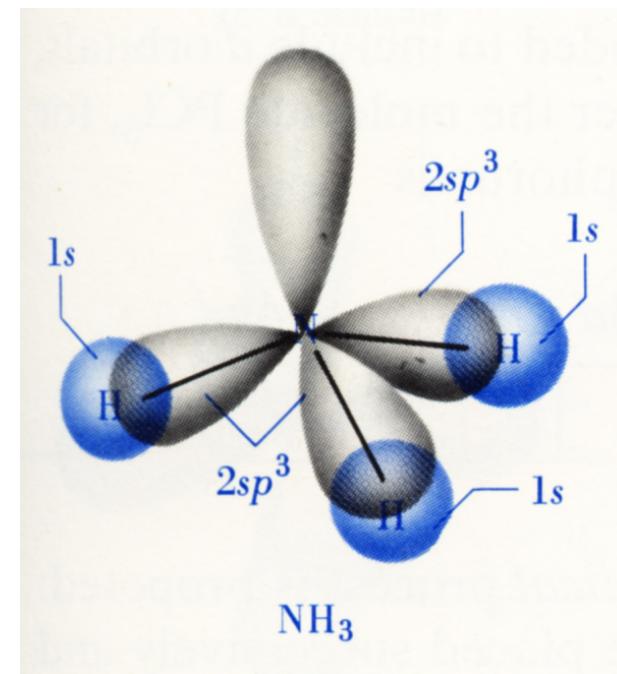
CH_4 : i 4 orbitali sp^3 si combinano ciascuno con 1 orbitale $1s$ degli H dando 4 legami C-H

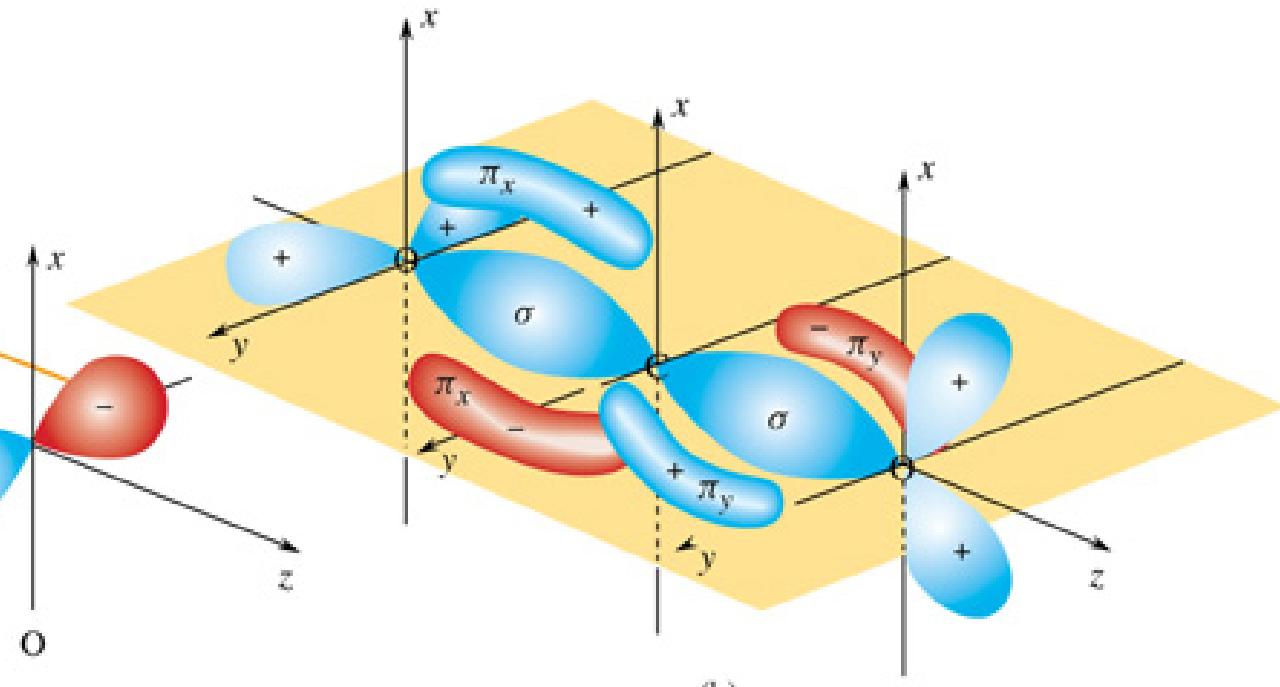
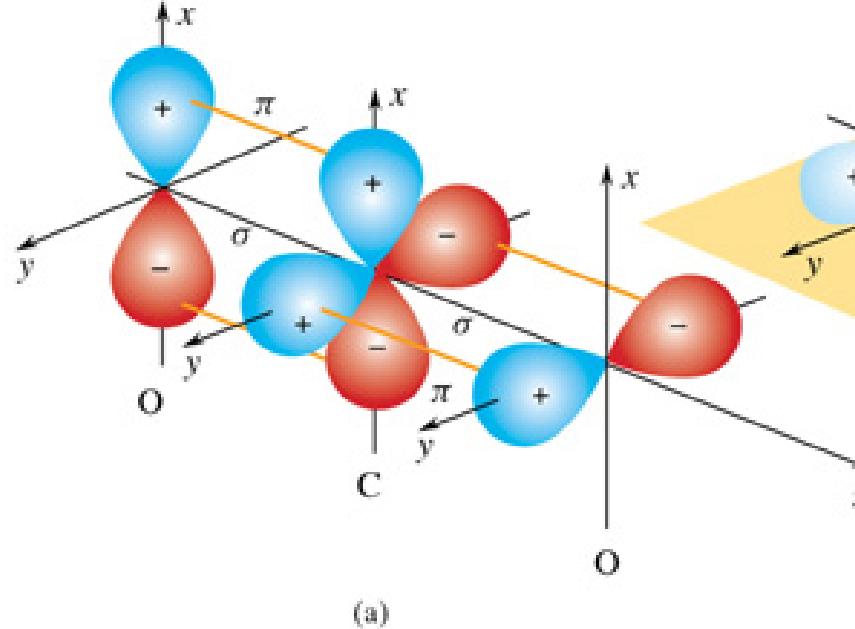


Orbitali ibridi sp^3



NH_3 : 3 orbitali sp^3 semioccupati si combinano ciascuno con 1 orbitale $1s$ degli H dando 3 legami N-H. Il 4° orbitale sp^3 di N è occupato dal doppietto di non legame.





Molecola di CO_2 - schema VB C ibridizz. sp, O sp^2 (in figura) ma sp potrebbe anche essere ragionevole per risonanza

Confronto approccio VSEPR - ibridazione

In entrambi casi scrivo la formula di struttura più plausibile secondo Lewis. Poi con VSEPR:

- 1) individuo doppietti e gruppi di doppietti (legami multipli);
- 2) definisco geometria ottimale per i doppietti (di legame e solitari)

con ibridazione:

- 1) individuo il nr di orbitali p coinvolti in legami multipli di tipo π , che quindi non possono partecipare all'ibridazione;
- 2) Utilizzo s e p (ed eventualmente d) restanti nel processo di ibridazione, imponendo che l'ibridazione sia la massima possibile ($sp^3 > sp^2 > sp$) per formare gli orbitali ibridi, con cui formo i legami σ .

Esempi: $HCONH_2$, benzene, $HClO_3$, $NaPF_6$, K_2CrO_4

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 1 H hydrogen 1.007 94(7)	2	Key: atomic number Symbol name standard atomic weight												18 2 He helium 4.002 602(2)			
3 Li lithium 6.941(2)	4 Be beryllium 9.012 182(3)	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17			
11 Na sodium 22.989 770(2)	12 Mg magnesium 24.3050(6)	3	4	5	6	7	8	9	10	5 B boron 10.811(7)	6 C carbon 12.0107(8)	7 N nitrogen 14.0067(2)	8 O oxygen 15.9994(3)	9 F fluorine 18.998 4032(5)	10 Ne neon 20.1797(6)		
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955 910(8)	22 Ti titanium 47.867(1)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938 049(9)	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933 200(9)	28 Ni nickel 58.6934(2)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.409(4)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.64(1)	33 As arsenic 74.921 60(2)	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.904(1)	36 Kr krypton 83.798(2)
37 Rb rubidium 85.4678(3)	38 Sr strontium 87.62(1)	39 Y yttrium 88.905 85(2)	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906 38(2)	42 Mo molybdenum 95.94(2)	43 Tc technetium [98]	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.905 50(2)	46 Pd palladium 106.42(1)	47 Ag silver 107.8682(2)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(3)	50 Sn tin 118.710(7)	51 Sb antimony 121.760(1)	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.904 47(3)	54 Xe xenon 131.293(6)
55 Cs caesium 132.905 45(2)	56 Ba barium 137.327(7)	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.9479(1)	74 W tungsten 183.84(1)	75 Re rhenium 186.207(1)	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.217(3)	78 Pt platinum 195.078(2)	79 Au gold 196.966 55(2)	80 Hg mercury 200.59(2)	81 Tl thallium 204.3833(2)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.980 38(2)	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [266]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [277]	109 Mt meitnerium [268]	110 Ds darmstadtium [271]	111 Rg roentgenium [272]							



57 La lanthanum 138.9055(2)	58 Ce cerium 140.116(1)	59 Pr praseodymium 140.907 65(2)	60 Nd neodymium 144.24(3)	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36(3)	63 Eu europium 151.964(1)	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925 34(2)	66 Dy dysprosium 162.500(1)	67 Ho holmium 164.930 32(2)	68 Er erbium 167.259(3)	69 Tm thulium 168.934 21(2)	70 Yb ytterbium 173.04(3)	71 Lu lutetium 174.967(1)
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.0381(1)	91 Pa protactinium 231.035 88(2)	92 U uranium 238.028 91(3)	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [262]

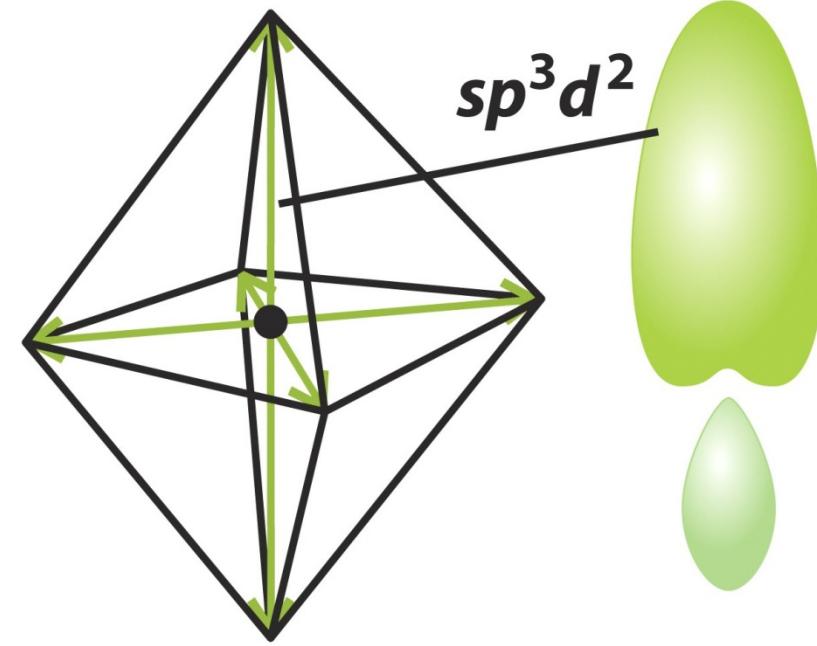
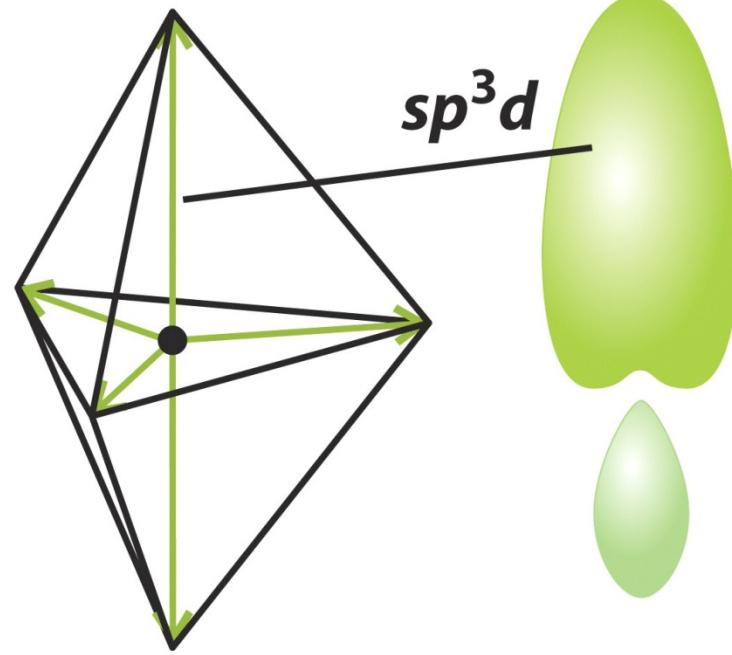
Notes

- "Aluminum" and "cesium" are commonly used alternative spellings for "aluminium" and "caesium."
- IUPAC 2001 standard atomic weights (mean relative atomic masses) are listed with uncertainties in the last figure in parentheses [R. D. Liss, *Pure Appl. Chem.* **75**, 1107-1122 (2003)]. These values correspond to current best knowledge of the elements in natural terrestrial sources. For elements that have no stable or long-lived nuclides, the mass number of the nuclide with the longest confirmed half-life is listed between square brackets.
- Elements with atomic numbers 112 and above have been reported but not fully authenticated.

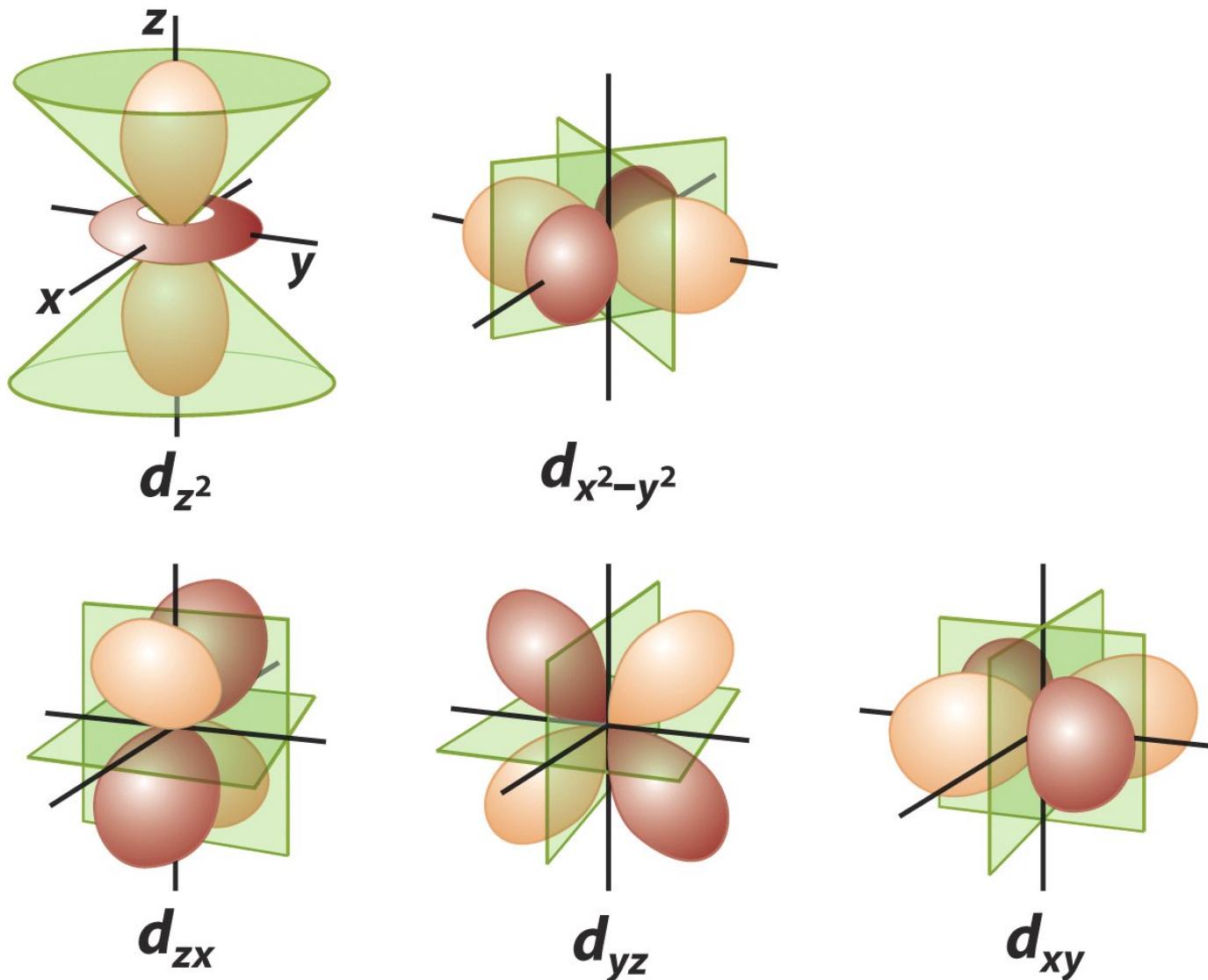
Orbitali ibridi - altri schemi

Numero di coordinazione	Disposizione	Composizione
2	Lineare	sp , pd , sd
	Angolare	sd
3	Triangolare piana	sp^2 , p^2d
	Piana asimmetrica	spd
	Piramide triangolare	pd^2
4	Tetraedrica	sp^3 , sd^3
	Tetraedrica irregolare	spd^2 , p^3d , pd^3
	Piana quadrata	p^2d^2 , sp^2d
5	Bipiramide trigonale	sp^3d , spd^3
	Piramide tetragonale	sp^2d^2 , sd^4 , pd^4 , p^3d^2
	Pentagonale piana	p^2d^3
6	Ottaedrica	sp^3d^2
	Prisma triangolare	spd^4 , pd^5
	Antiprisma triangolare	p^3d^3

Fonte: H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*. Wiley, New York (1944).



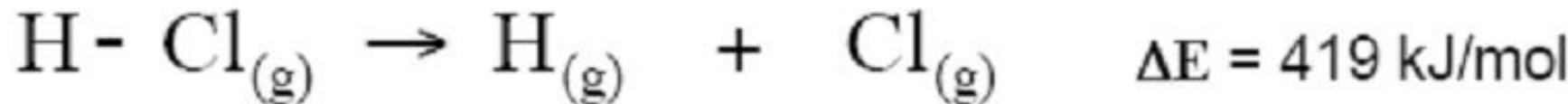
Orbitali d
 $(l = 2, n \geq 3)$



Cambiamento di colore:
 Ψ ha segno (o fase)
diversi.

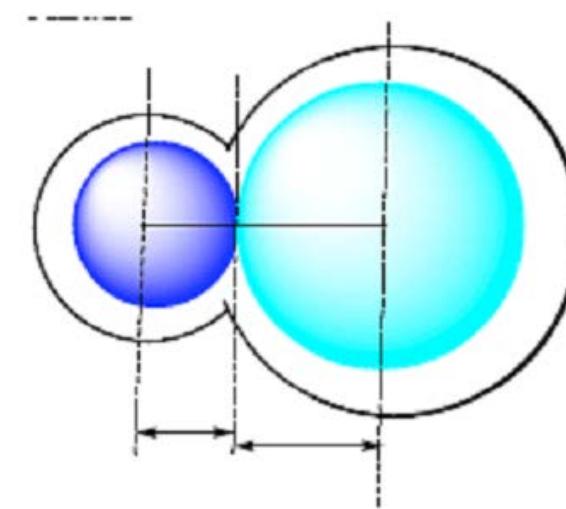
Particolarmente importanti per la chimica dei metalli di transizione e per
le ibridazioni in ottetti espansi

Modelli VB (VSEPR, ibridazione), funzionano bene per discutere **distanza** ed **energia di legame** (= energia per rompere legame)



	distanza
H-Cl	127 pm
H-Br	141 pm

distanza ed energia di legame sono spesso correlate (in serie omologhe).



Approcci VB-VSEPR ed energia di legame

Energia di legame determinata da:

1. ordine di legame (singolo, doppio, triplo ..)
2. sovrapposizione tra orbitali e dimensione atomi
3. polarità dei legami
4. interazioni tra doppietti di non-legame vicini
5. eventuale efficienza ibridazione

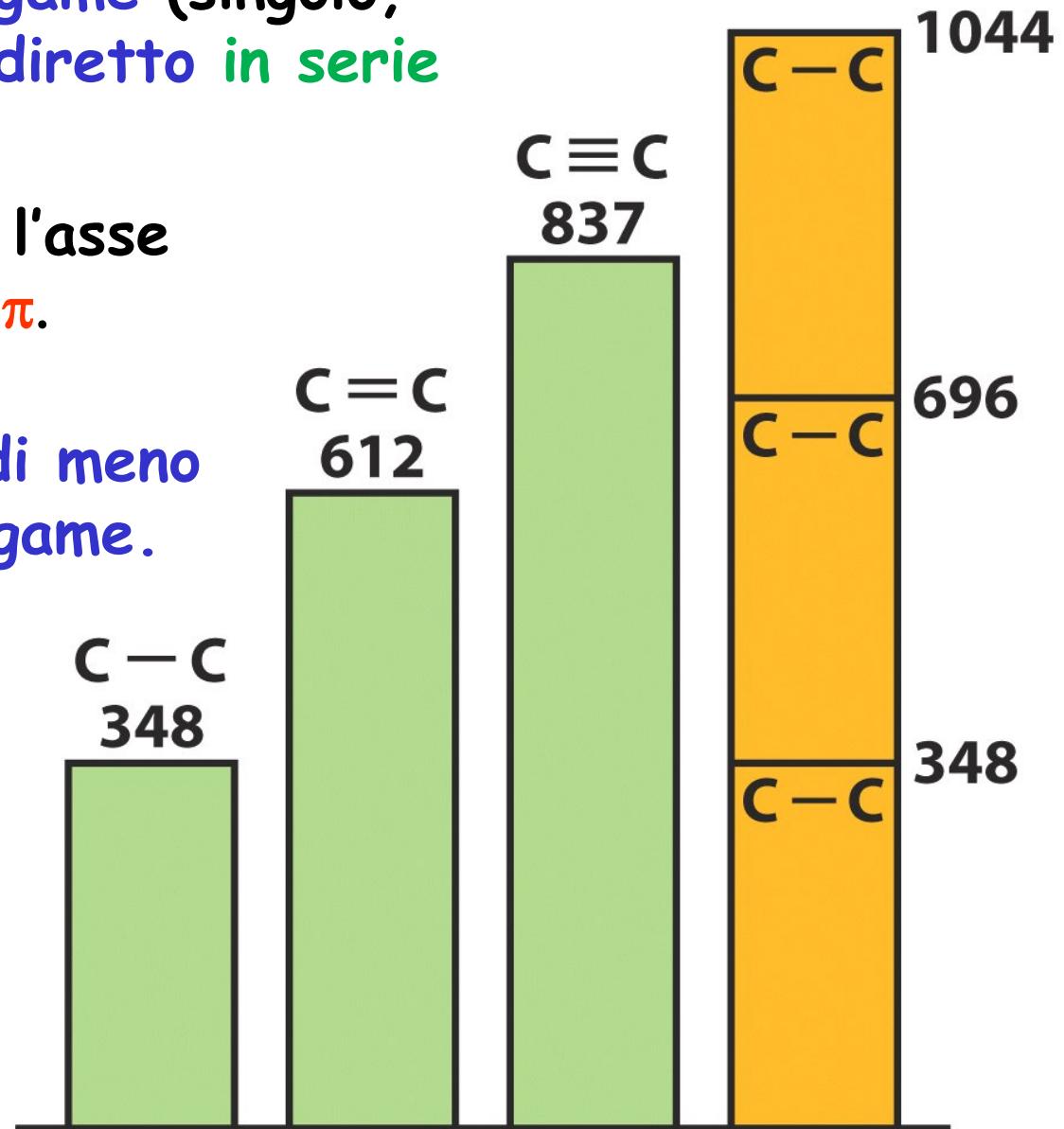
Esempi:

- Legami singoli, doppi e tripli CC ed NN
- Sequenze legami H-X lungo gruppi e periodi (blocco p)
- Sequenze legami C-X nel 2° periodo

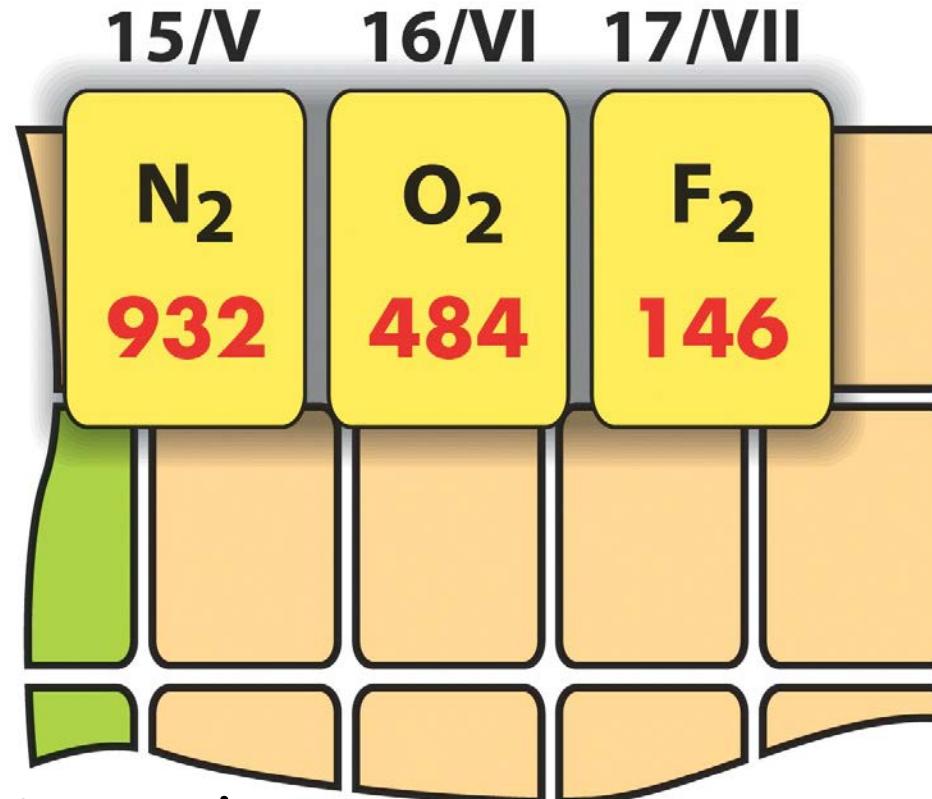
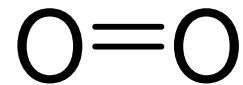
Energia di legame ed ordine di legame (singolo, doppio ...) sono correlati in modo diretto in serie omologhe

Legami σ (sovraposizione lungo l'asse del legame) più stabili dei legami π .

L'energia di legame aumenta quindi meno che linearmente con l'ordine di legame.



Confronto energia di legame per coppie di atomi diversi



Energia di legame omopolare determinata da:

1. ordine di legame (singolo, doppio, triplo ..)
2. sovrapposizione tra orbitali e dimensione atomi
3. interazioni tra doppietti di non-legame (tra atomi del 2° periodo, vicini)

Legami π efficienti per atomi del blocco p, nel 2° periodo.

Molto meno per successivi periodi: esempio CO₂ - SiO₂

Legame stabilizzato da:

- % sovrapposizione
- polarità

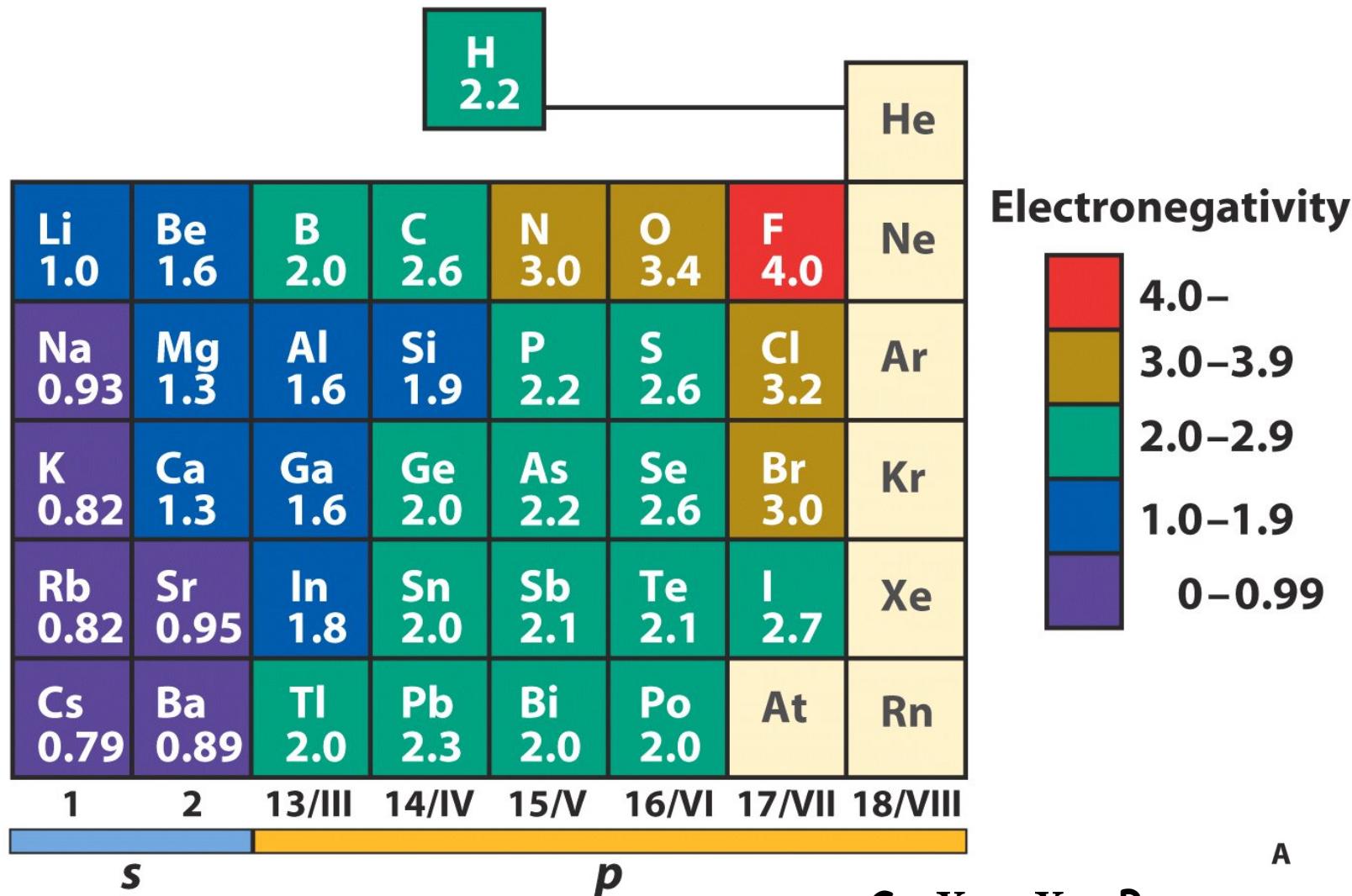
Energia di legame
correlata a proprietà
periodiche in serie omologhe

La stabilità di legami H-X
decresce scendendo lungo
gruppi principali.

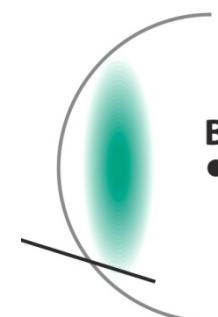
Perché ?

			14/IV	15/V	16/VI	17/VII		
	1	2	13/III	CH	NH	OH	HF	18/VIII
1	Li	Be	B	412	388	463	543	Ne
2	Na	Mg	Al	SiH 318	PH 322	SH 338	HCl 419	Ar
3	K	Ca	Ga	GeH 289	AsH 297	SeH 312	HBr 354	Kr
4	Rb	Sr	In	SnH 253	SbH 257	TeH 267	HI 287	Xe
5	Cs	Ba	Tl	PbH 205	Bi	Po	At	Rn
6	Fr	Ra						
7								

Valori elettronegatività χ (Pauling)



$X_B > X_A$, B
controlla in misura
maggiore gli elettroni
di legame



IUPAC Periodic Table of the Elements

1 1 H hydrogen 1.007 94(7)	2 Be beryllium 9.012 182(3)	Key: atomic number Symbol name standard atomic weight										13 B boron 10.811(7)	14 C carbon 12.0107(8)	15 N nitrogen 14.0067(2)	16 O oxygen 15.9994(3)	17 F fluorine 18.998 4032(5)	18 He helium 4.002 602(2)	
3 Li lithium 6.941(2)	4 Be beryllium 9.012 182(3)	5 Cr chromium 51.9961(6)	6 Mn manganese 54.938 049(9)	7 Fe iron 55.845(2)	8 Co cobalt 58.933 200(9)	9 Ni nickel 58.6934(2)	10 Cu copper 63.546(3)	11 Zn zinc 65.409(4)	12 Ga gallium 69.723(1)	13 Al aluminium 26.981 538(2)	14 Si silicon 28.0855(3)	15 P phosphorus 30.973 761(2)	16 S sulfur 32.065(5)	17 Cl chlorine 35.453(2)	18 Ar argon 39.948(1)			
11 Na sodium 22.989 770(2)	12 Mg magnesium 24.3050(6)	3 Sc scandium 44.955 910(8)	4 Ti titanium 47.867(1)	5 V vanadium 50.9415(1)	6 Cr chromium 51.9961(6)	7 Mn manganese 54.938 049(9)	8 Fe iron 55.845(2)	9 Co cobalt 58.933 200(9)	10 Ni nickel 58.6934(2)	11 Cu copper 63.546(3)	12 Zn zinc 65.409(4)	13 Ga gallium 69.723(1)	14 Ge germanium 72.641(1)	15 As arsenic 74.921 60(2)	16 Se selenium 78.96(3)	17 Br bromine 79.904(1)	18 Kr krypton 83.798(2)	
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955 910(8)	22 Ti titanium 47.867(1)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938 049(9)	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933 200(9)	28 Ni nickel 58.6934(2)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.409(4)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.641(1)	33 As arsenic 74.921 60(2)	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.904(1)	36 Kr krypton 83.798(2)	
37 Rb rubidium 85.4678(3)	38 Sr strontium 87.62(1)	39 Y yttrium 88.905 85(2)	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906 38(2)	42 Mo molybdenum 95.94(2)	43 Tc technetium [98]	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.905 50(2)	46 Pd palladium 106.42(1)	47 Ag silver 107.8662(2)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(3)	50 Sn tin 118.710(7)	51 Sb antimony 121.760(1)	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.904 47(3)	54 Xe xenon 131.293(6)	
55 Cs caesium 132.905 45(2)	56 Ba barium 137.327(7)	57-71 lanthanoids	72 Hf hafnium 178.49(2)	73 Ta tantalum 180.9479(1)	74 W tungsten 183.84(1)	75 Re rhenum 186.207(1)	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.217(3)	78 Pt platinum 195.078(2)	79 Au gold 196.966 55(2)	80 Hg mercury 200.59(2)	81 Tl thallium 204.3833(2)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.980 38(2)	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]	
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [266]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [277]	109 Mt meitnerium [268]	110 Ds darmstadtium [271]	111 Rg roentgenium [272]								
																		
57 La lanthanum 138.9055(2)	58 Ce cerium 140.116(1)	59 Pr praseodymium 140.907 65(2)	60 Nd neodymium 144.24(3)	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36(3)	63 Eu europium 151.964(1)	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925 34(2)	66 Dy dysprosium 162.500(1)	67 Ho holmium 164.930 32(2)	68 Er erbium 167.259(3)	69 Tm thulium 168.934 21(2)	70 Yb ytterbium 173.04(3)	71 Lu lutetium 174.967(1)				
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.0381(1)	91 Pa protactinium 231.035 88(2)	92 U uranium 238.028 91(3)	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [262]				

Notes

- "Aluminum" and "cesium" are commonly used alternative spellings for "aluminium" and "caesium."
- IUPAC 2001 standard atomic weights [mean relative atomic masses] are listed with uncertainties in the last figure in parentheses [R. D. Liss, *Pure Appl. Chem.* **75**, 1107-1122 (2003)]. These values correspond to current best knowledge of the elements in natural terrestrial sources. For elements that have no stable or long-lived nuclides, the mass number of the nuclide with the longest confirmed half-life is listed between square brackets.
- Elements with atomic numbers 112 and above have been reported but not fully authenticated.

Energia e distanza di legame

Energia (kJ mol⁻¹)

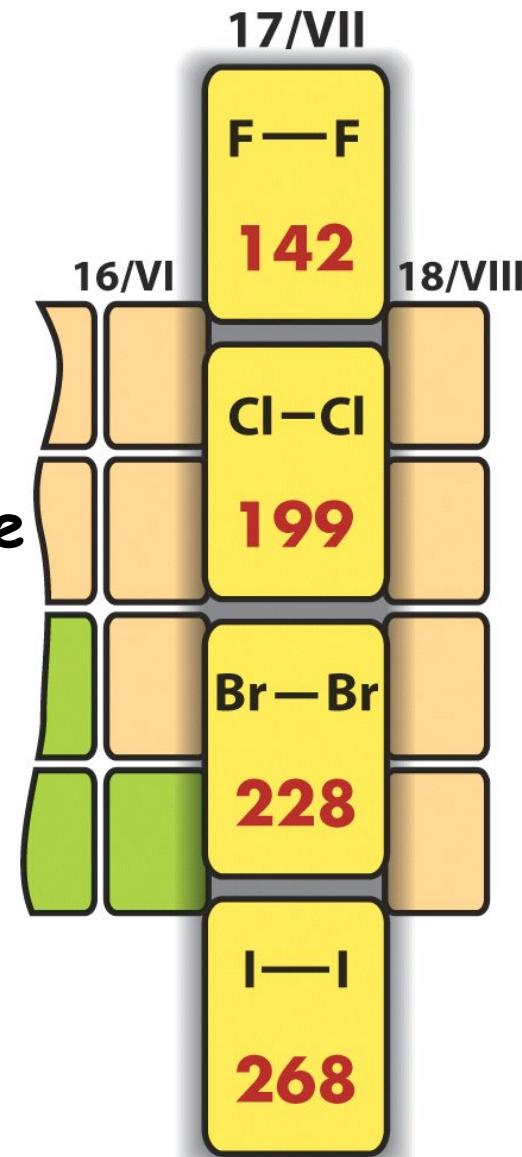
F-F	146
Cl-Cl	230
Br-Br	181
I-I	139

Scendendo in un gruppo: i) peggiora la sovrapposizione σ tra orbitali atomici ma ii) diminuisce anche la repulsione tra doppietti di non legame (se ci sono)

⇒ max E(legame) per Cl-Cl

⇒ Distanza di legame dipende molto dalle dimensioni degli atomi. A una minore distanza di legame non sempre corrisponde maggiore energia di legame!

Distanza di legame (pm)



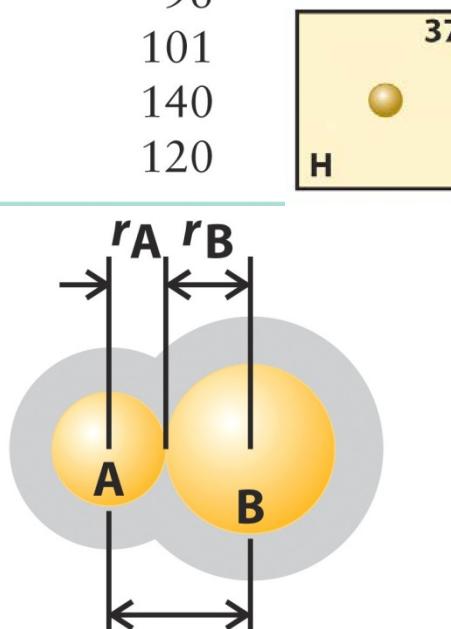
Distanze medie di legame (pm)

Legame	distanza	Legame	distanza
C—H	109	H ₂	74
C—C	154	N ₂	110
C=C	134	O ₂	121
C···C*	139	F ₂	142
C≡C	120	Cl ₂	199
C—O	143	Br ₂	228
C=O	112	I ₂	268
O—H	96		
N—H	101		
N—O	140		
N=O	120		

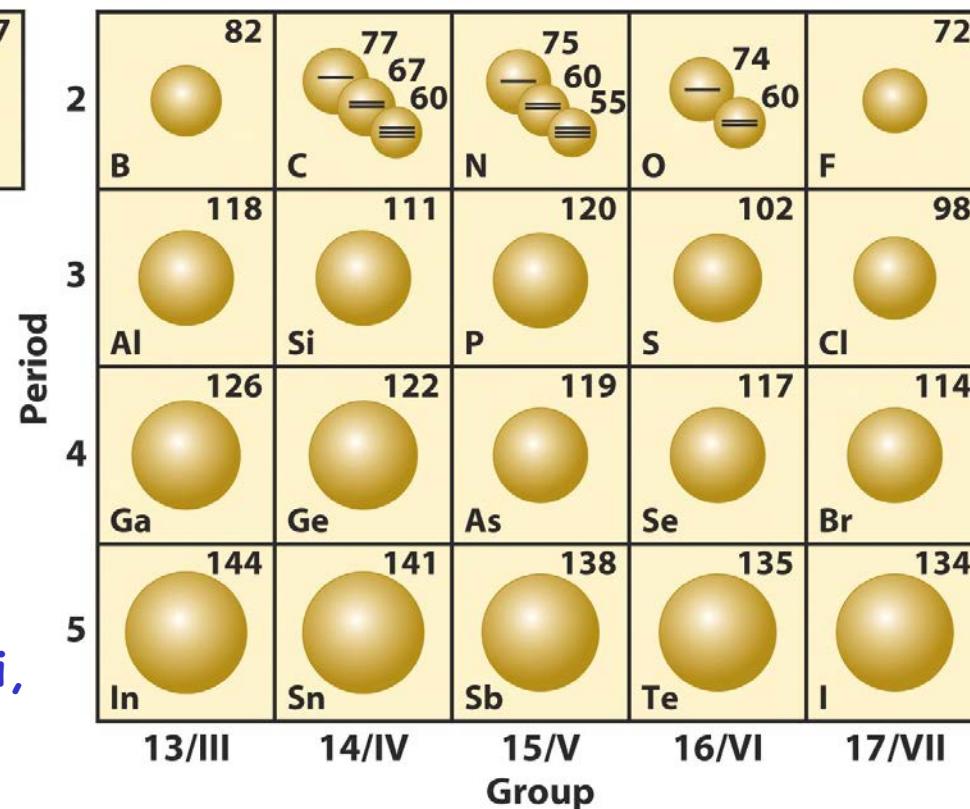
* nel benzene

Distanza (pm)

H₂⁺ 106; HF 92,
HCl 127; HBr 141,
HI 160,



Distanza di legame \approx somma raggi covalenti,
modificata da ordine di legame!



Entalpie di legame medie (kJ mol⁻¹)

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348 s 612 d 837 t 538 a									
N	388	305 s 613 d 890 t	163s 409 d 946 t	157s 607 d							
O	463	360 s 743 d	157s 607 d	146 s 490 d							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238			275	210	178	151			
S	338	259 s 573 d	464	523 sd	343	250	212		264 s 424 d		
P	322	264		350 s 544 d	490	326	264	184	335 d	201 s 480 dt	
Si	318	307	333	466 s 642 d	584	400			293		226

IUPAC Periodic Table of the Elements

1 1 H hydrogen 1.007 94(7)	2 Be beryllium 9.012 182(3)											18 2 He helium 4.002 602(2)					
3 Li lithium 6.941(2)	4 Be beryllium 9.012 182(3)											10 Ne neon 20.1797(6)					
11 Na sodium 22.989 770(2)	12 Mg magnesium 24.3050(6)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 B boron 10.811(7)	14 C carbon 12.0107(8)	15 N nitrogen 14.0067(2)	16 O oxygen 15.9994(3)	17 F fluorine 18.998 4032(5)	
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955 910(8)	22 Ti titanium 47.867(1)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938 049(9)	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933 200(9)	28 Ni nickel 58.6934(2)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.409(4)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.64(1)	33 As arsenic 74.921 60(2)	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.904(1)	36 Kr krypton 83.798(2)
37 Rb rubidium 85.4678(3)	38 Sr strontium 87.62(1)	39 Y yttrium 88.905 85(2)	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906 38(2)	42 Mo molybdenum 95.94(2)	43 Tc technetium [98]	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.905 50(2)	46 Pd palladium 106.42(1)	47 Ag silver 107.8682(2)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(3)	50 Sn tin 118.710(7)	51 Sb antimony 121.760(1)	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.904 47(3)	54 Xe xenon 131.293(6)
55 Cs caesium 132.905 45(2)	56 Ba barium 137.327(7)	57-71 lanthanoids 178.49(2)	72 Hf hafnium 180.9479(1)	73 Ta tantalum 183.84(1)	74 W tungsten 186.207(1)	75 Re rhenium 186.207(1)	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.217(3)	78 Pt platinum 195.078(2)	79 Au gold 196.966 55(2)	80 Hg mercury 200.59(2)	81 Tl thallium 204.3833(2)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.980 38(2)	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids rutherfordium [261]	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [266]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [277]	109 Mt meitnerium [268]	110 Ds darmstadtium [271]	111 Rg roentgenium [272]							



57 La lanthanum 138.9055(2)	58 Ce cerium 140.116(1)	59 Pr praseodymium 140.907 65(2)	60 Nd neodymium 144.24(3)	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36(3)	63 Eu europium 151.964(1)	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925 34(2)	66 Dy dysprosium 162.500(1)	67 Ho holmium 164.930 32(2)	68 Er erbium 167.259(3)	69 Tm thulium 168.934 21(2)	70 Yb ytterbium 173.04(3)	71 Lu lutetium 174.967(1)
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.0381(1)	91 Pa protactinium 231.035 88(2)	92 U uranium 238.028 91(3)	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [262]

Gli orbitali MOLECOLARI

Molecola biatomica omonucleare A-B

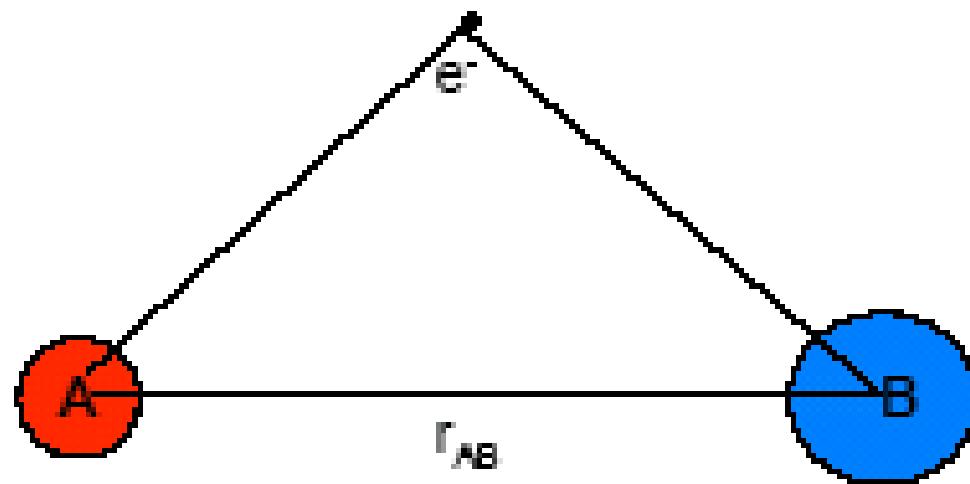
Metodo LCAO: Combinazione Lineare di
Orbitali Atomici

$$\Psi_l = c_A \psi_A + c_B \psi_B$$

$$\Psi_a = c_A \psi_A - c_B \psi_B$$

Caso più semplice:

Molecola biatomica con un solo elettrone:
Nuclei fissi in posizione di equilibrio



Orbitali molecolari: molecole biatomiche

approssimazione LCAO : molecola H_2

in prossimità di un nucleo, lo stato di un elettrone è determinato principalmente (ma non solo...) da quel nucleo. Solo funzioni d'onda approssimate.

$$\psi(r) = C_A \phi_{1s}(A) + C_B \phi_{1s}(B)$$

è una delle più ipotesi più semplici e ragionevoli:

ϕ_{1s} sono gli AO di base della LCAO e i coefficienti danno il contributo relativo dei vari orbitali della base

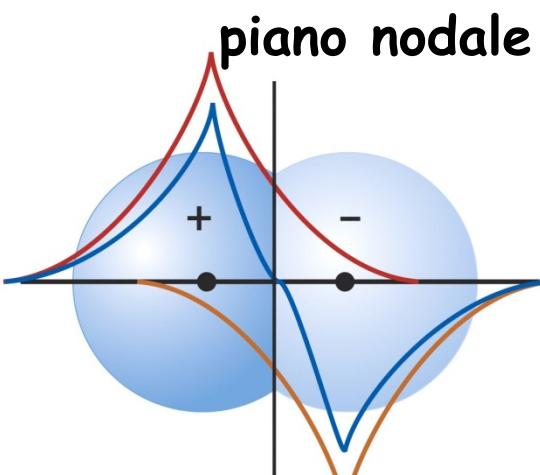
Per due atomi uguali: $|C_A| = |C_B|$ in molecola biatomica omonucleare

Esempio: $\psi_l = C_A \phi_{1s}(A) + C_B \phi_{1s}(B)$: interfer. costruttiva \Rightarrow legame

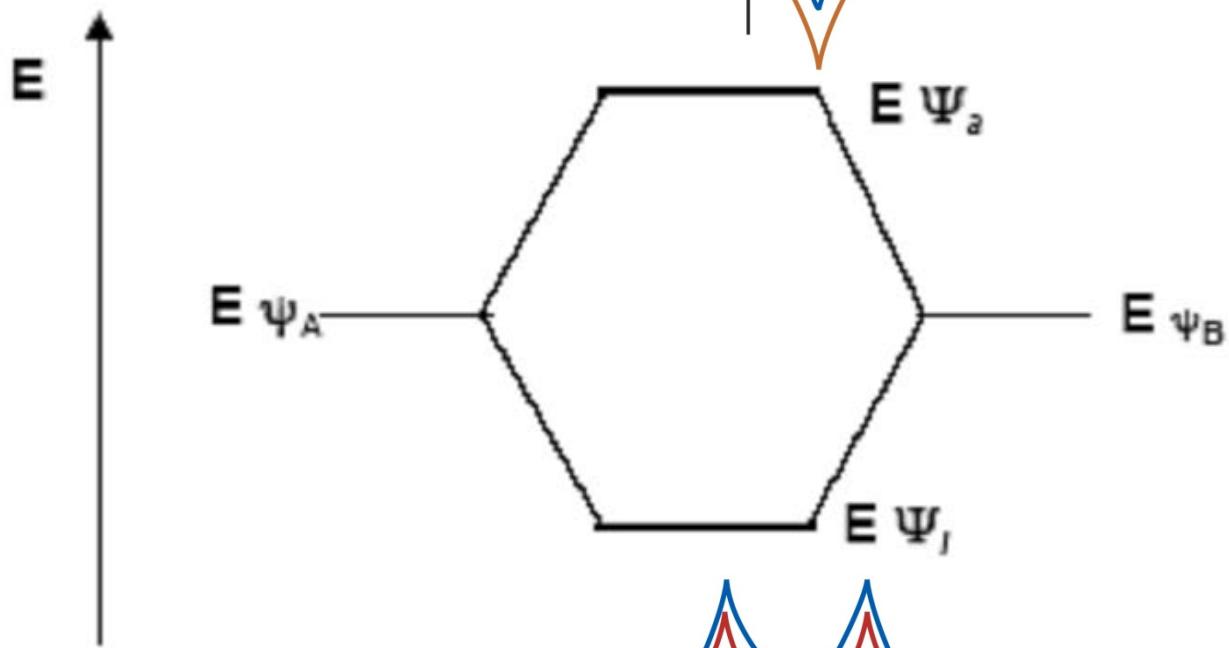
Esempio: $\psi_a = C_A \phi_{1s}(A) - C_B \phi_{1s}(B)$: interf. distruttiva \Rightarrow antilegame

$$\Psi_A e^{-\Psi_B}$$

$$\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B$$

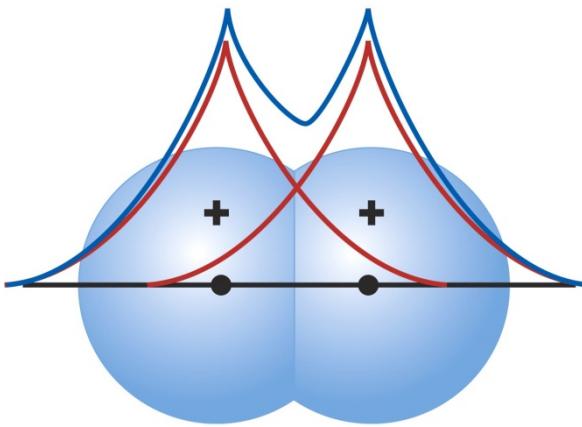


σ_{1s}^* (di antilegame)



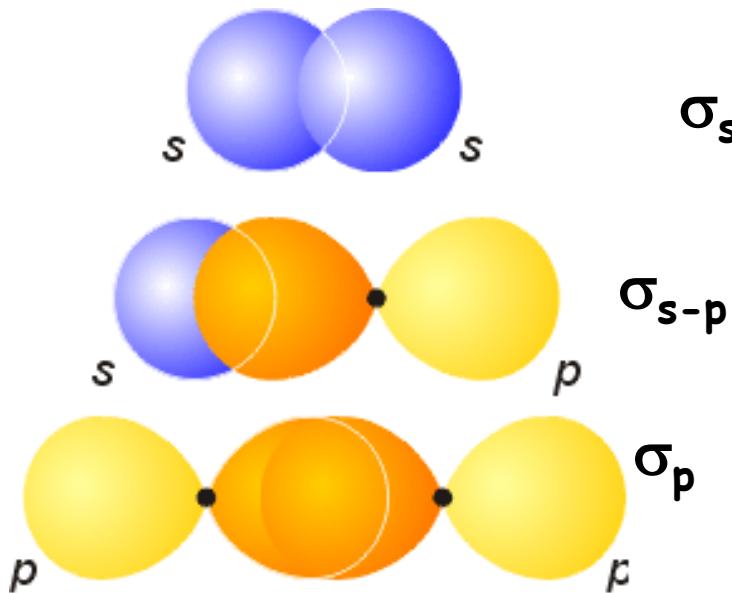
$$\Psi_A e^{\Psi_B}$$

$$\Psi_l = \Psi_A + \Psi_B$$

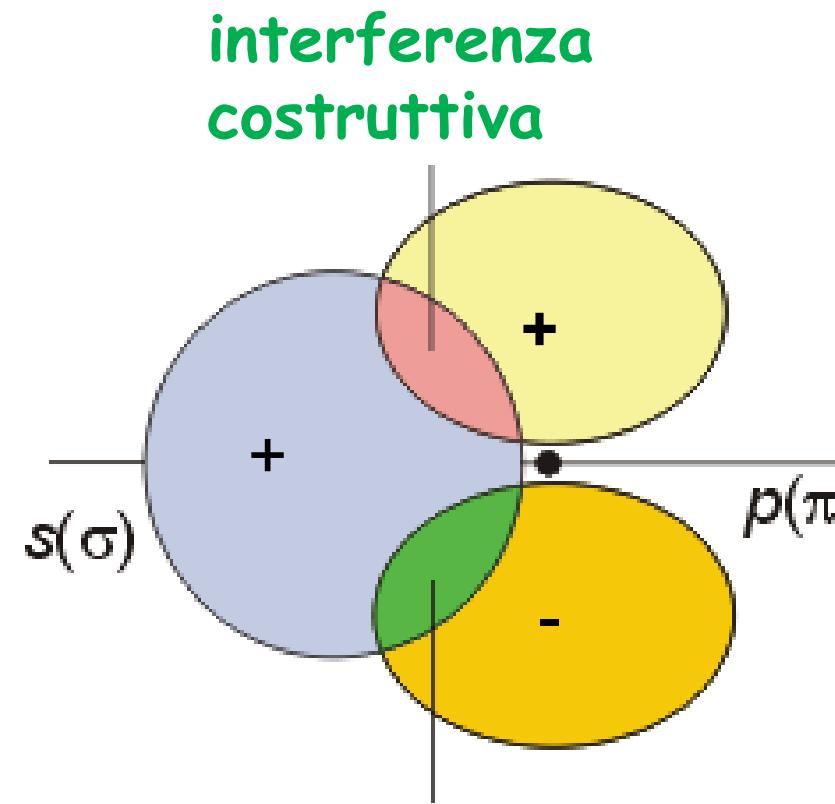
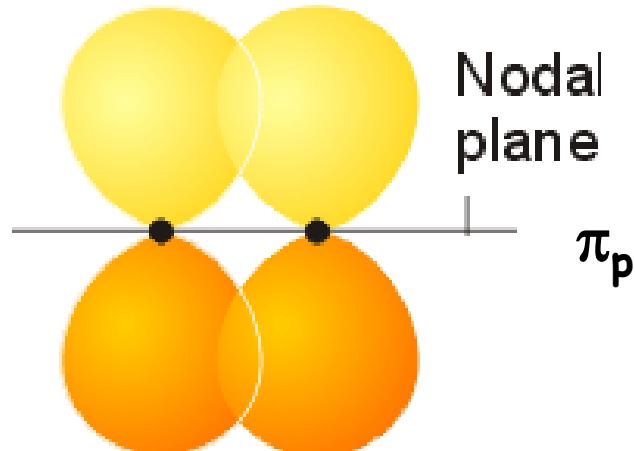


σ_{1s} (di legame)

Gli OM devono avere una simmetria ben definita



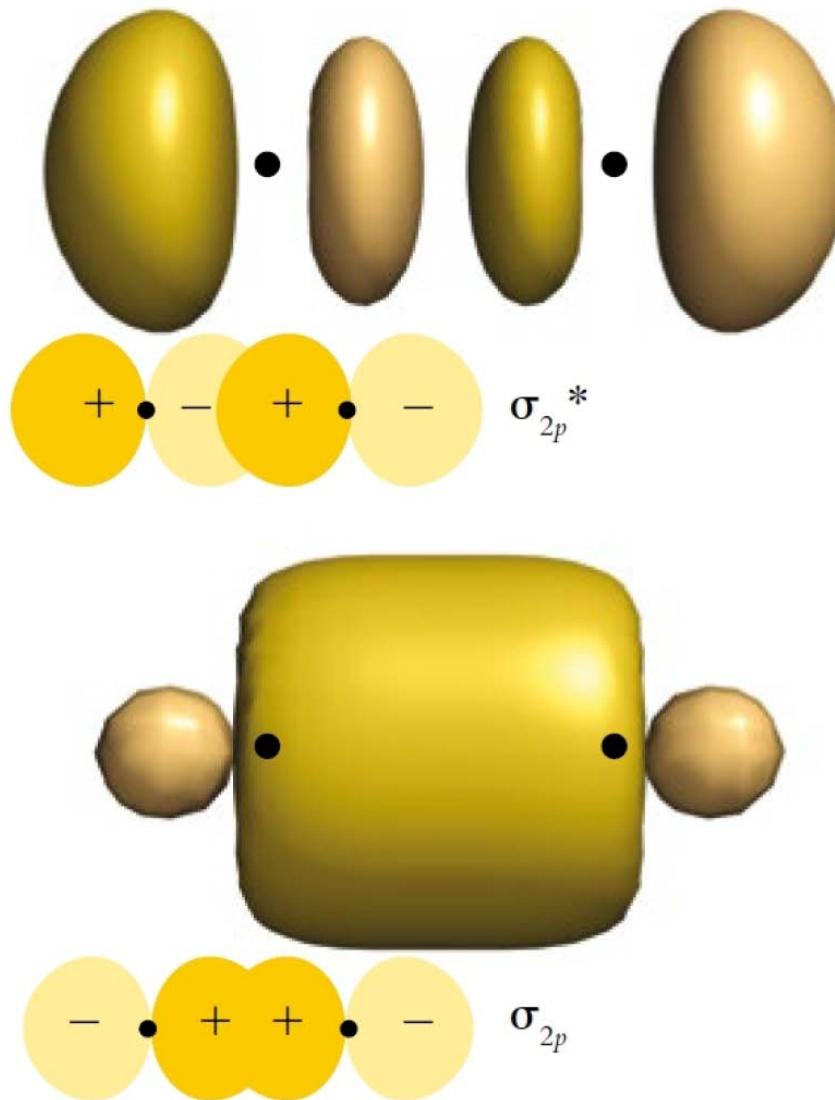
Interferenza costruttiva: legame



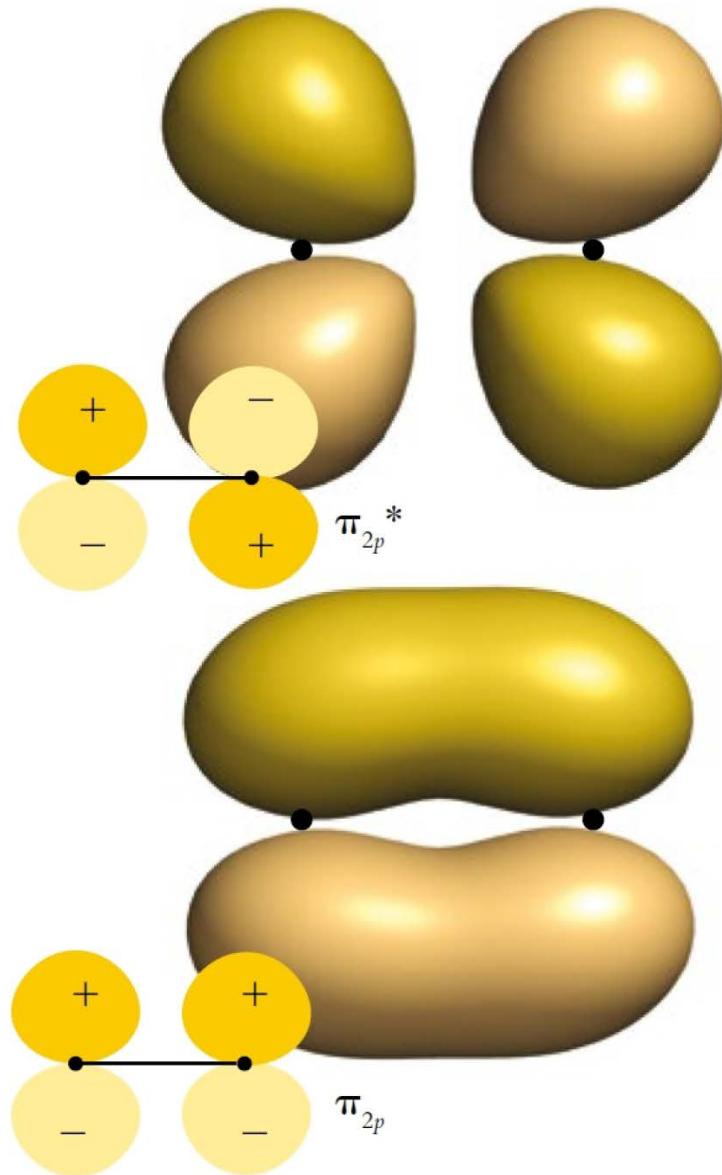
interferenza costruttiva

→ simmetria incompatibile e sovrapposizione netta nulla
Interferenza distruttiva:
antilegame

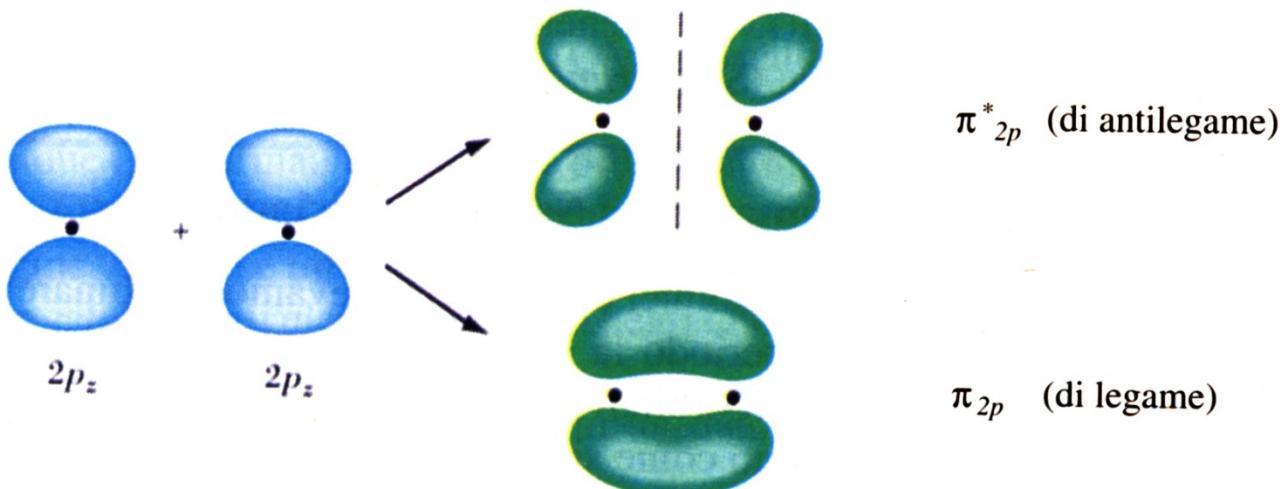
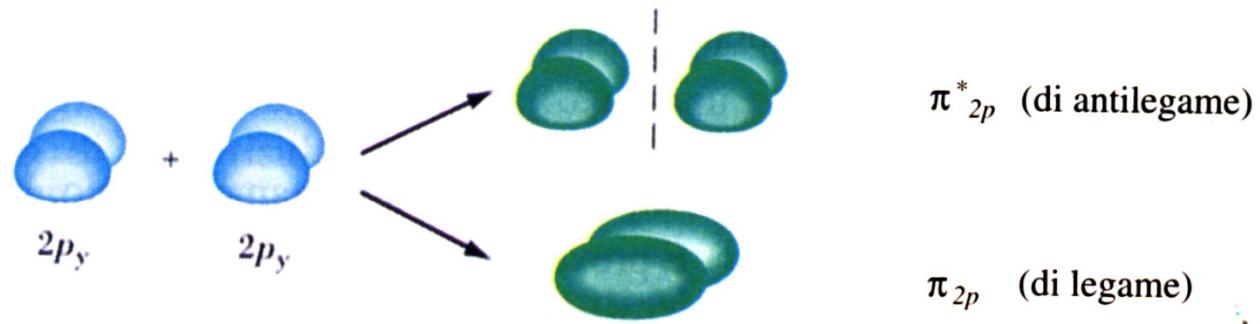
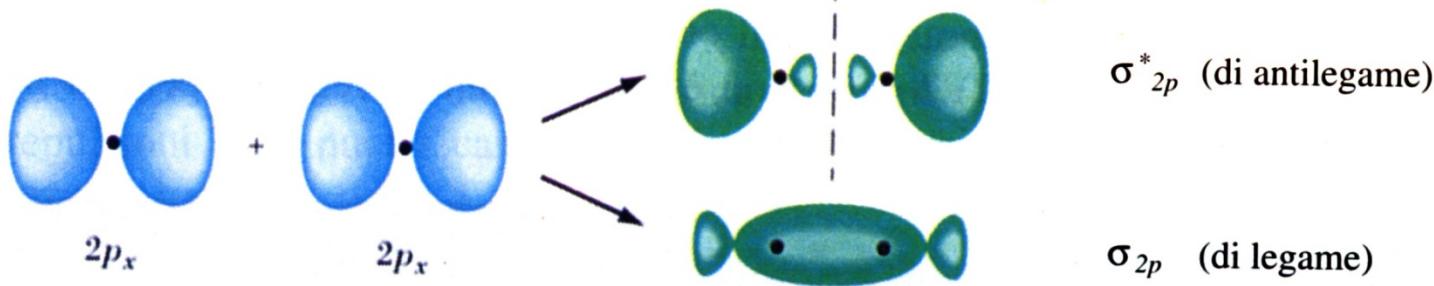
orbitali molecolari da combinazioni di orbitali 2p:
 σ_{2p} (di legame) e σ_{2p}^* (di antilegame)



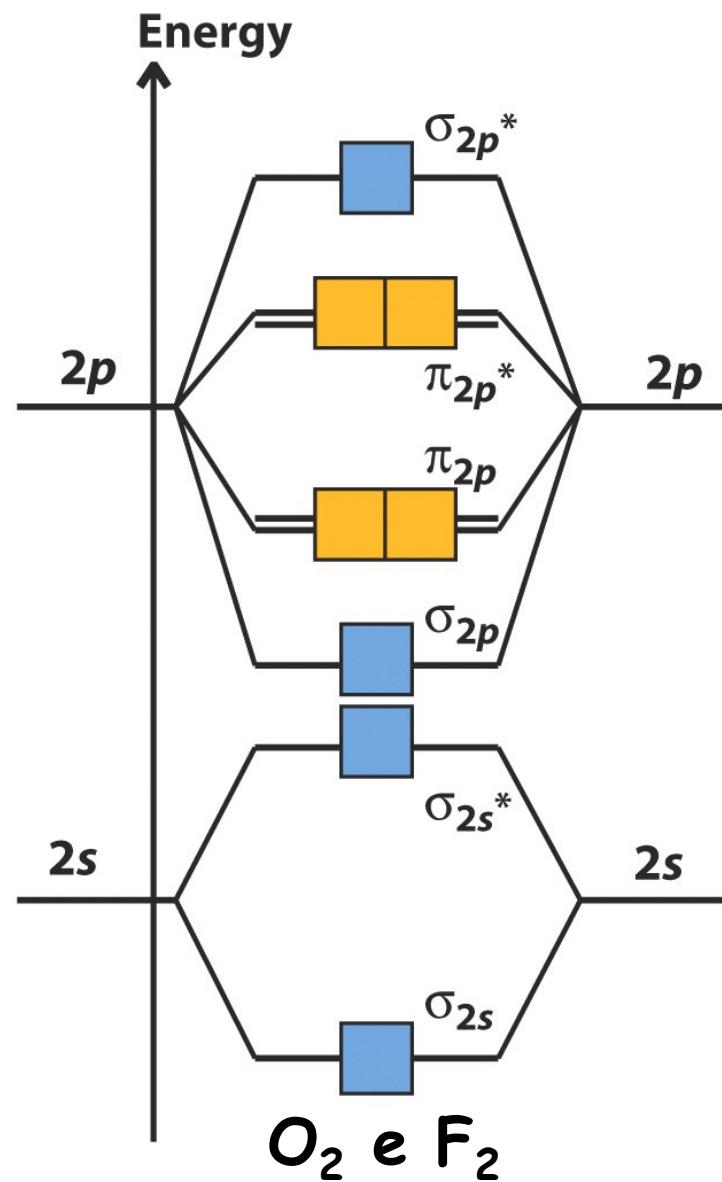
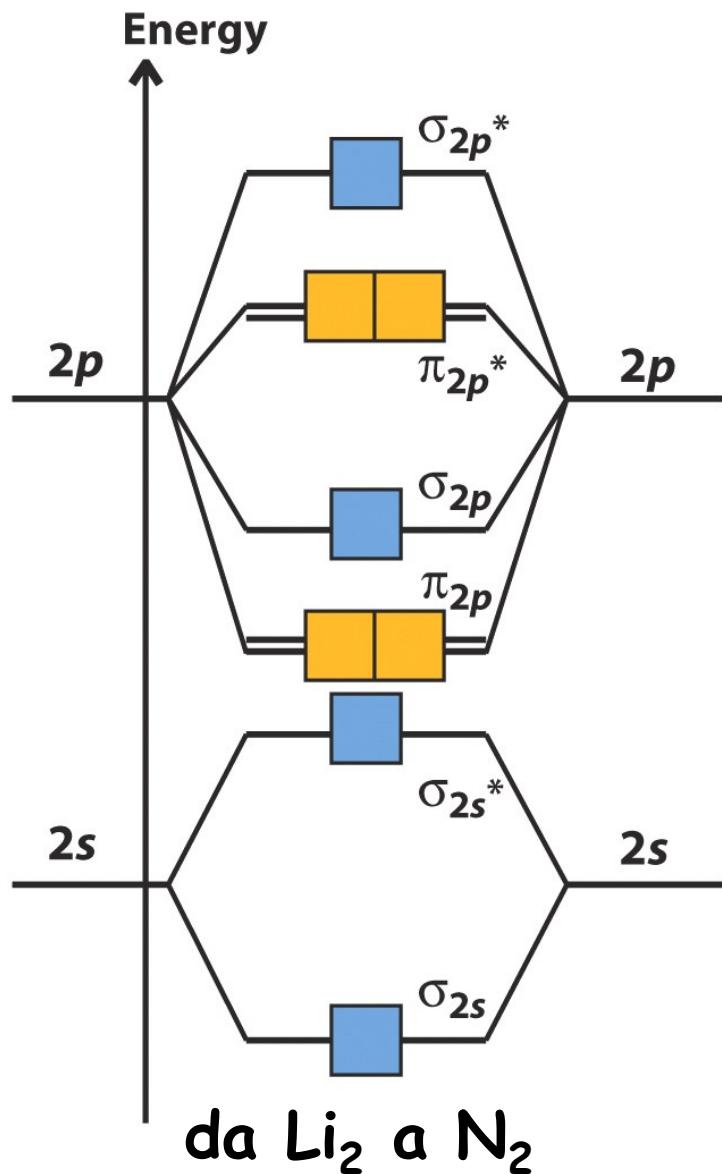
orbitali molecolari da combinazioni di orbitali $2p$:
 π_{2p} (di legame) e π_{2p}^* (di antilegame)



orbitali molecolari da combinazioni di orbitali $2p$



Energia orbitali molecolari per molecole biatomiche X_2 del 2° periodo: in accordo con dati sperimentali di spettroscopia fotoelettronica



Spettroscopia fotoelettronica

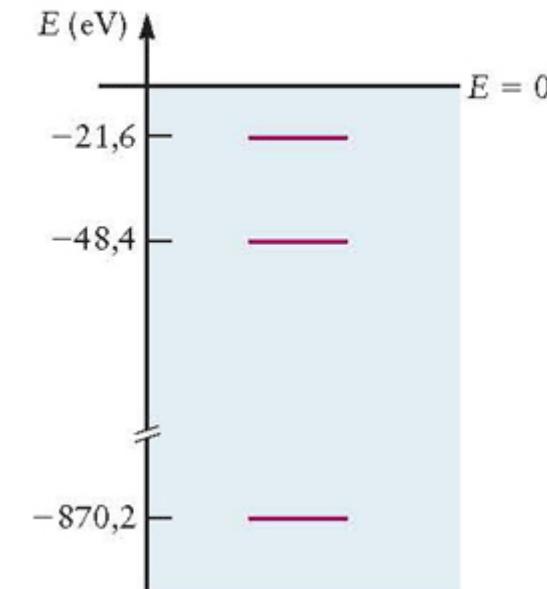
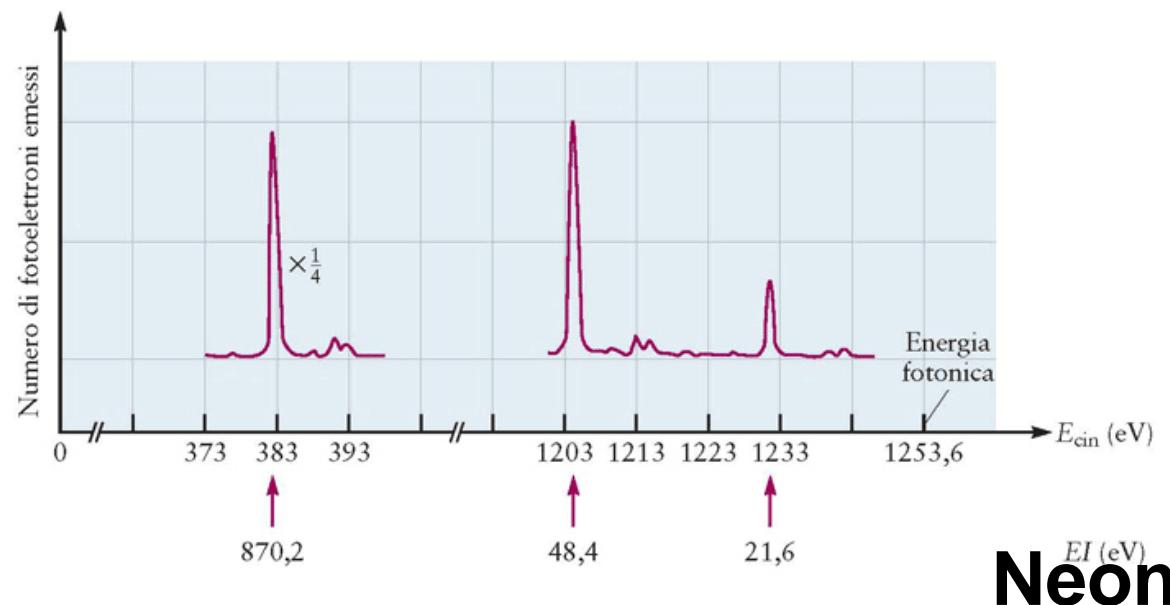


Viene misurata l'energia cinetica degli e^- (KE), e da questa si risale alla differenza di energia tra $X^+_{(g)}$ e $X_{(g)}$:

$$E(X_{(g)}) + h\nu = E(X^+_{(g)}) + KE$$

$$EI = E(X^+_{(g)}) - E(X_{(g)}) = h\nu - KE$$

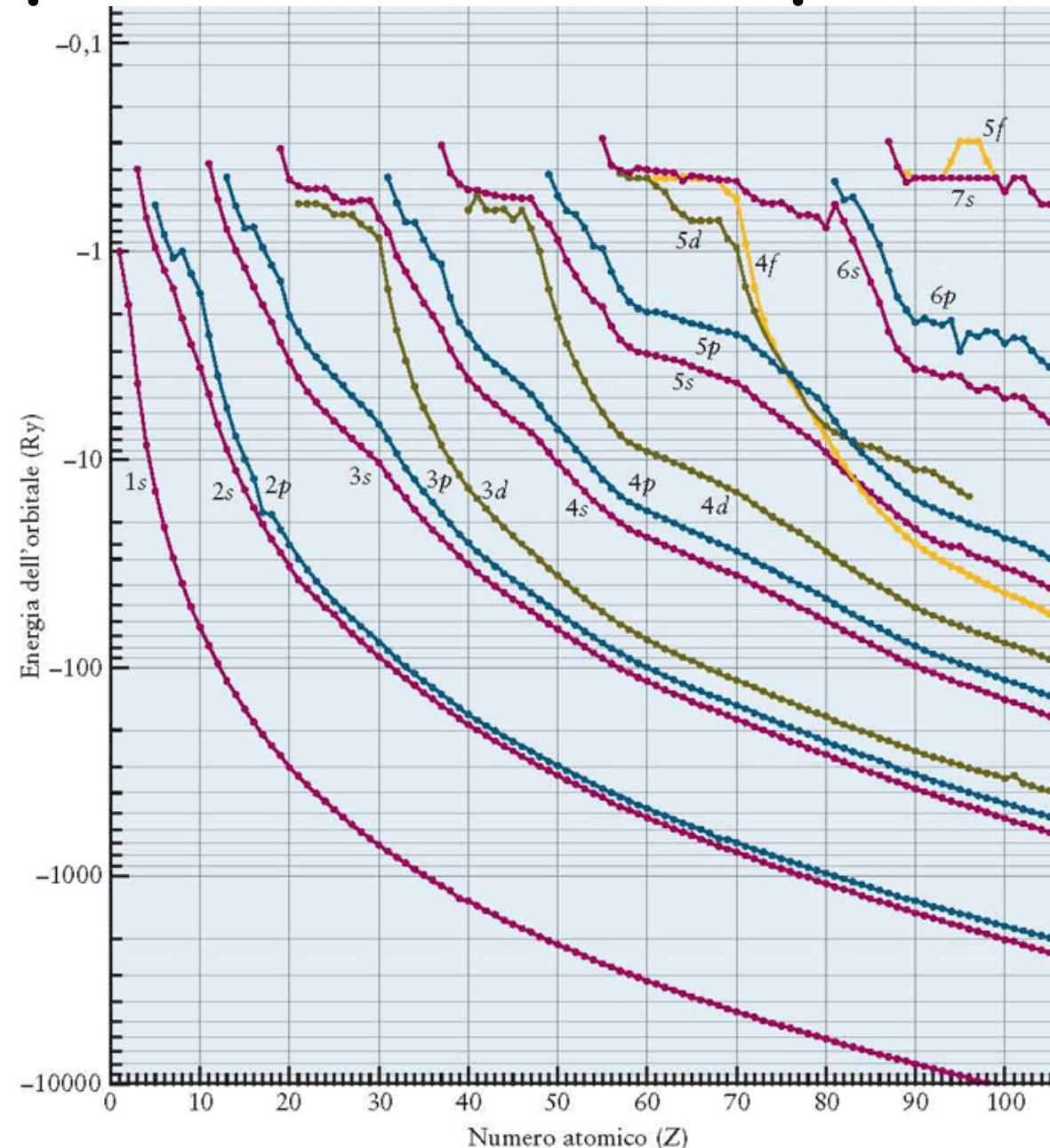
Questa energia può essere identificata con i livelli energetici degli orbitali, da cui sono stati espulsi gli elettroni.



Energie orbitaliche sperimentali di atomi polielettronici

Notare la scala logaritmica!

$$1 \text{ Ry} = 2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$$
$$= 13.6 \text{ eV}$$



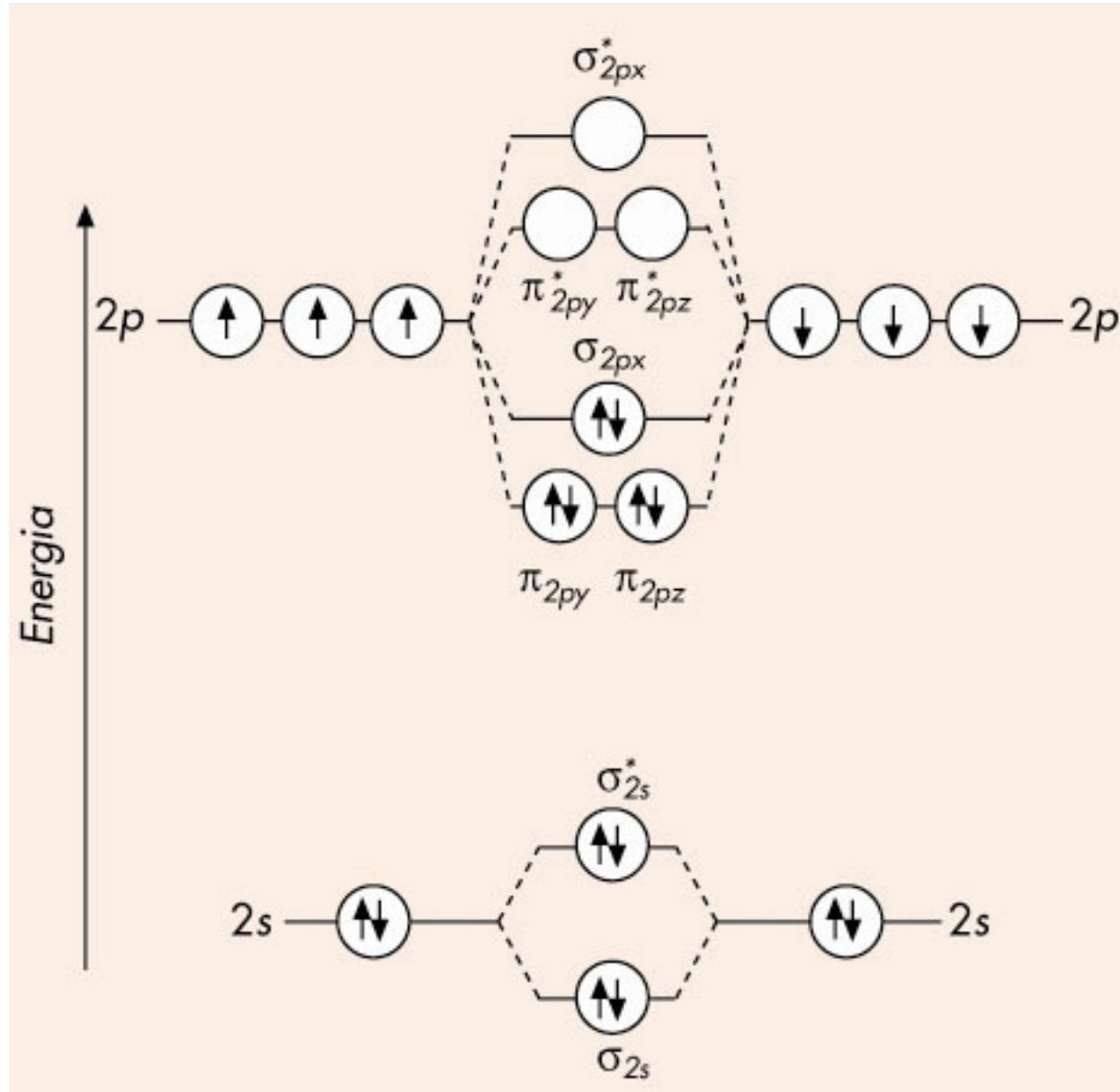
IUPAC Periodic Table of the Elements

1 1 H hydrogen 1.007 94(7)	2 Be beryllium 9.012 182(3)											18 2 He helium 4.002 602(2)					
3 Li lithium 6.941(2)	4 Be beryllium 9.012 182(3)											10 Ne neon 20.1797(6)					
11 Na sodium 22.989 770(2)	12 Mg magnesium 24.3050(6)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 B boron 10.811(7)	14 C carbon 12.0107(8)	15 N nitrogen 14.0067(2)	16 O oxygen 15.9994(3)	17 F fluorine 18.998 4032(5)	
19 K potassium 39.0983(1)	20 Ca calcium 40.078(4)	21 Sc scandium 44.955 910(8)	22 Ti titanium 47.867(1)	23 V vanadium 50.9415(1)	24 Cr chromium 51.9961(6)	25 Mn manganese 54.938 049(9)	26 Fe iron 55.845(2)	27 Co cobalt 58.933 200(9)	28 Ni nickel 58.6934(2)	29 Cu copper 63.546(3)	30 Zn zinc 65.409(4)	31 Ga gallium 69.723(1)	32 Ge germanium 72.64(1)	33 As arsenic 74.921 60(2)	34 Se selenium 78.96(3)	35 Br bromine 79.904(1)	36 Kr krypton 83.798(2)
37 Rb rubidium 85.4678(3)	38 Sr strontium 87.62(1)	39 Y yttrium 88.905 85(2)	40 Zr zirconium 91.224(2)	41 Nb niobium 92.906 38(2)	42 Mo molybdenum 95.94(2)	43 Tc technetium [98]	44 Ru ruthenium 101.07(2)	45 Rh rhodium 102.905 50(2)	46 Pd palladium 106.42(1)	47 Ag silver 107.8682(2)	48 Cd cadmium 112.411(8)	49 In indium 114.818(3)	50 Sn tin 118.710(7)	51 Sb antimony 121.760(1)	52 Te tellurium 127.60(3)	53 I iodine 126.904 47(3)	54 Xe xenon 131.293(6)
55 Cs caesium 132.905 45(2)	56 Ba barium 137.327(7)	57-71 lanthanoids 178.49(2)	72 Hf hafnium 180.9479(1)	73 Ta tantalum 183.84(1)	74 W tungsten 186.207(1)	75 Re rhenium 186.207(1)	76 Os osmium 190.23(3)	77 Ir iridium 192.217(3)	78 Pt platinum 195.078(2)	79 Au gold 196.966 55(2)	80 Hg mercury 200.59(2)	81 Tl thallium 204.3833(2)	82 Pb lead 207.2(1)	83 Bi bismuth 208.980 38(2)	84 Po polonium [209]	85 At astatine [210]	86 Rn radon [222]
87 Fr francium [223]	88 Ra radium [226]	89-103 actinoids rutherfordium [261]	104 Rf rutherfordium [261]	105 Db dubnium [262]	106 Sg seaborgium [266]	107 Bh bohrium [264]	108 Hs hassium [277]	109 Mt meitnerium [268]	110 Ds darmstadtium [271]	111 Rg roentgenium [272]							

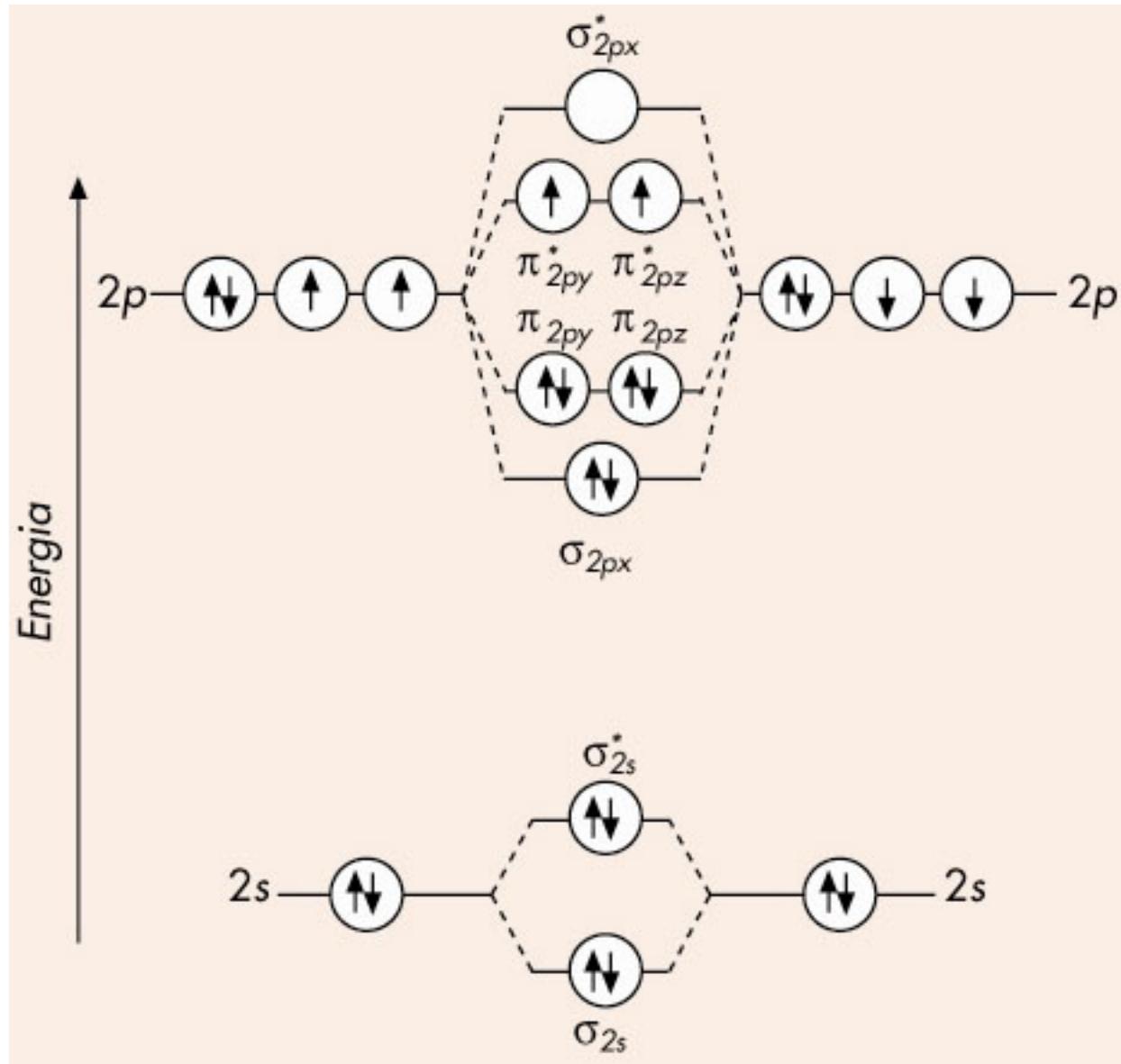


57 La lanthanum 138.9055(2)	58 Ce cerium 140.116(1)	59 Pr praseodymium 140.907 65(2)	60 Nd neodymium 144.24(3)	61 Pm promethium [145]	62 Sm samarium 150.36(3)	63 Eu europium 151.964(1)	64 Gd gadolinium 157.25(3)	65 Tb terbium 158.925 34(2)	66 Dy dysprosium 162.500(1)	67 Ho holmium 164.930 32(2)	68 Er erbium 167.259(3)	69 Tm thulium 168.934 21(2)	70 Yb ytterbium 173.04(3)	71 Lu lutetium 174.967(1)
89 Ac actinium [227]	90 Th thorium 232.0381(1)	91 Pa protactinium 231.035 88(2)	92 U uranium 238.028 91(3)	93 Np neptunium [237]	94 Pu plutonium [244]	95 Am americium [243]	96 Cm curium [247]	97 Bk berkelium [247]	98 Cf californium [251]	99 Es einsteinium [252]	100 Fm fermium [257]	101 Md mendelevium [258]	102 No nobelium [259]	103 Lr lawrencium [262]

orbitali molecolari N₂



orbitali molecolari O_2



Ordine di legame (Bond order B.O.)

nr di legami che tengono uniti due atomi

coppia di elettroni condivisi in orbitale legante → un «legame»

coppia di elettroni in orbitale antilegante → un «antilegame».

$$B.O. = \frac{1}{2} (N - N^*) \quad N = e^- \text{ in } \Psi_b; N^* = e^- \text{ in } \Psi^*$$

Per N_2 : $B.O. = \frac{1}{2} (8 - 2) = 3$, in accordo con Lewis. $B.O. = 3 \Rightarrow$ alta energia di dissociazione N_2 : $+946 \text{ kJ mol}^{-1}$

Un orbitale può anche accogliere un solo elettrone. Perdendo un elettrone N_2 si trasforma in N_2^+ con $B.O. = 2.5$. Energia del legame diminuisce da 945 a 855 kJ mol^{-1} ; lunghezza legame aumenta da 1.09 Å a 1.12 Å.

Elettroni in OM antilegante sono un po' più destabilizzanti di quanto sono stabilizzanti nel corrispondente OM legante.

MO-LCAO: molecole poliatomiche (2)

1. Nota la sequenza degli MO, si popolano di e^- a partire dal più stabile (seguendo Hund e Pauli)
2. Da n AO di base si possono costruire n MO (combinazioni lineari indipendenti)
3. Si combinano tra di loro solo OA ad energia simile e di simmetria compatibile
4. La stabilità di Ψ_b cresce con la sovrapposizione tra OA
5. Per 2 MO costruiti da 2 AO, uno (ψ_b , di legame, sovrapposizione in fase), se occupato da elettroni, abbassa l'energia rispetto agli atomi isolati; l'altro se occupato (ψ^* , di antilegame, sovrapposizione in antifase), se occupato, la alza.

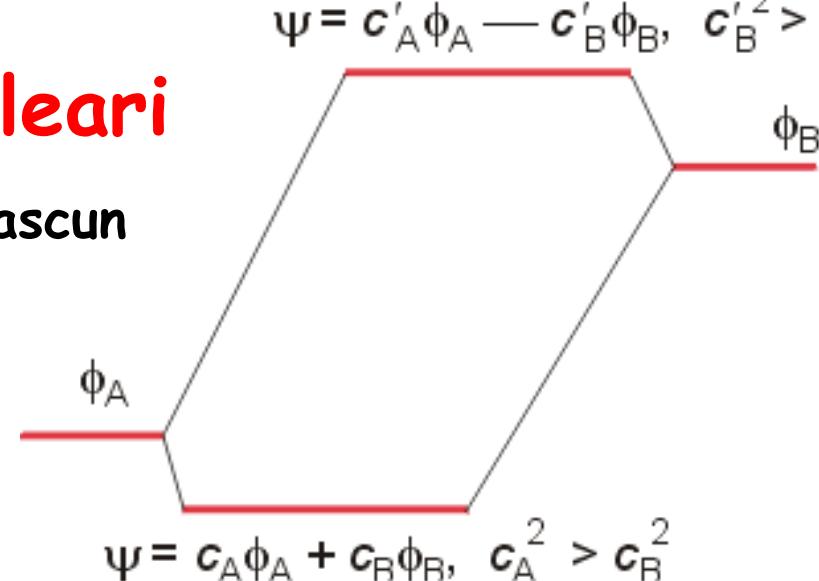
$$\psi = c'_A \phi_A - c'_B \phi_B, \quad c'^2_B > c'^2_A$$

Molecole biatomiche eteronucleari

Contributi diversi dagli OA interessati → ciascun orbitale molecolare si presenta nella forma

$$\Psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

con coefficienti diversi.



Se $c_A^2 > c_B^2$: Ψ composta principalmente da ϕ_A . L'e- che la occupa ha più probabilità di essere trovato vicino all'atomo A che all'atomo B. Il contrario se $c_B^2 > c_A^2$.

OM legante ⇒ assomiglia a OA di energia inferiore che è dell'atomo più elettronegativo e ha coefficiente c_A più grande. Gli elettroni di legame hanno maggiore probabilità di trovarsi vicino a quell'atomo.

OM antilegante ⇒ assomiglia a OA di energia maggiore che è dell'atomo meno elettronegativo e ha coefficiente c'_B più grande. Gli elettroni antileganti hanno maggiore probabilità di trovarsi vicini all'atomo meno elettronegativo

Orbitali molecolari nella molecola di HF

elettroni di valenza totali: $1+7 = 8$ Partecipano 5 orbitali atomici: $1s(H)$;,
 $2s(F), 3*2p(F) \Rightarrow 5$ Orb. Molecolari. 3 orbitali σ dalle combinazioni:

$$\psi = C_1\phi_{1s}(H) + C_2\phi_{2s}(F) + C_3\phi_{2p_z}(F)$$

H non ha orbitali $p \rightarrow i 2p_x$ e
 $2p_y(F)$ rimangono di non-legame
HF: $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$

Elettroni stanno vicini all'atomo di F:

alto momento dipolare $\mu = qr =$
 1.91 D ($1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$)

