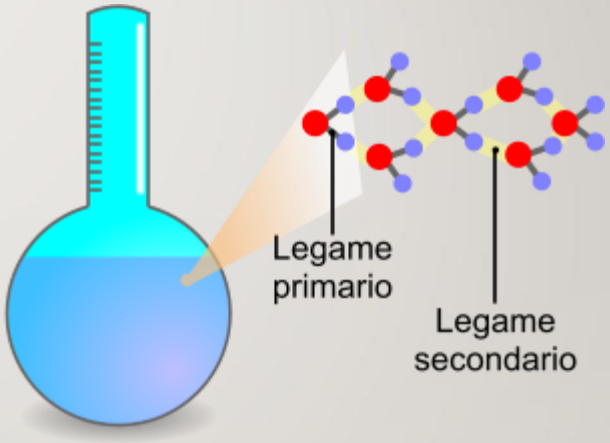
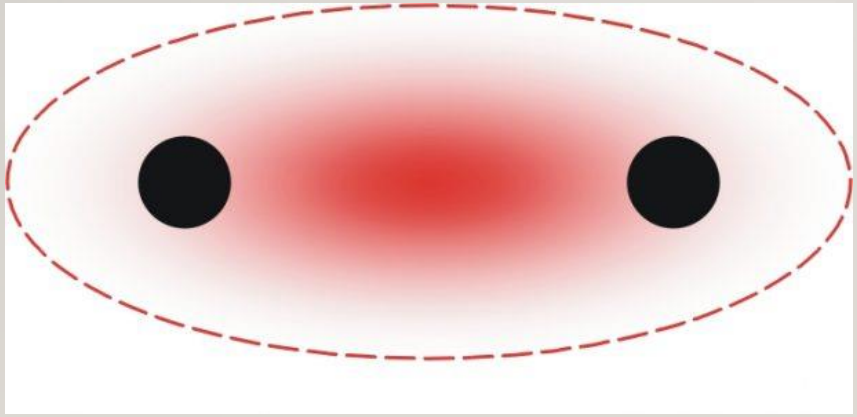
I LEGAMI CHIMICI INTRAMOLECOLARI

TEORIA VB

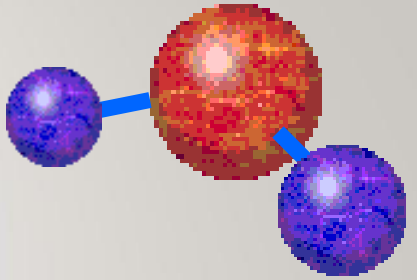
TEORIA OM





Romani Prof. Maurizio

ATOMI E MOLECOLE



- È estremamente difficile trovare in natura una sostanza formata solamente da atomi semplici
  - Solo i gas inerti dell'ottavo gruppo sono presenti in natura come gas monoatomici
- Da sempre i chimici hanno avuto difficoltà a scoprire ed isolare gli elementi della tavola periodica
- In realtà è possibile trovare gli atomi degli elementi combinati tra loro in molecole o composti ionici

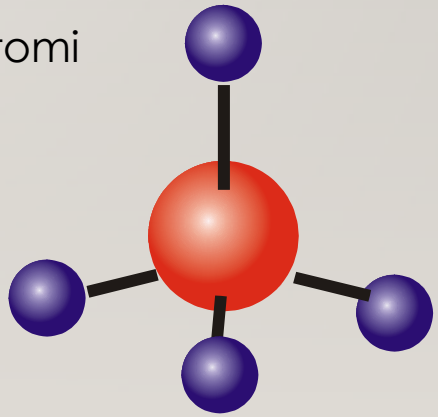
ELEMENTI E COMPOSTI

- **Sostanze elementari**
  - Formate da atomi dello stesso tipo
  - O_2; N_2; Cl_2; P_4; S_8; Au; Cu; Na;

- **Composti**
  - Sostanze formate da almeno 2 elementi diversi
  - H_2O; CO_2; NH_3; H_2CO_3; NaCl; $KMnO_4$; Fe_2O_3; CH_3CH_2OH;

GLI ATOMI ISOLATI

- Le sostanze formate da singoli atomi isolati (non legati tra loro) sono rare in condizioni normali
- Perché…
  - …in genere tutti gli atomi cercano di completare il loro guscio di valenza…
    - …e lo fanno legandosi con altri atomi

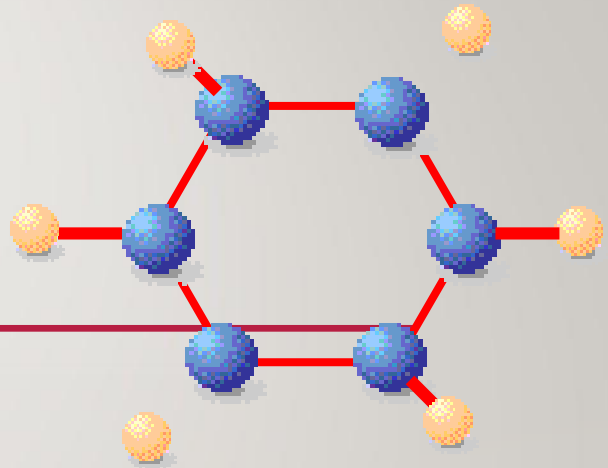


ELETTRONEGATIVITÀ

$$E_N = \frac{EI + AE}{2}$$

- È un parametro empirico che permette di **misurare la capacità di un elemento di attrarre su di sé gli elettroni di legame**
- Si ottiene da misure sperimentali
  - Pauling lo calcola da
    - Energia di prima ionizzazione e affinità elettronica
- I metalli sono meno elettronegativi dei non-metalli

I LEGAMI CHIMICI



- La natura dei legami chimici è di tipo elettrostatico
  - Gli atomi sono legati a causa di interazioni elettrostatiche
    - Attrattive tra ioni di carica opposta
    - Attrattive tra elettroni e nucleo di atomi diversi
    - Repulsive tra elettroni di atomi diversi
    - Repulsive tra nuclei di atomi diversi
- Gli elettroni coinvolti sono gli elettroni di valenza

GLI ATOMI TENDONO A LEGARSI SPONTANEAMENTE FRA DI LORO

OGNI QUAL VOLTA QUESTO PROCESSO PERMETTE LORO DI RAGGIUNGERE UNA CONDIZIONE DI **MAGGIORE STABILITA' ENERGETICA**.

QUESTO PROCESSO DA' LUOGO AL LEGAME CHIMICO

Esso permette la formazione di molecole

Gli atomi sono stabili quando, generalmente, completano il loro stato più esterno con 8 elettroni:
REGOLA DELL'OTTETTO

Nei vari tipi di legame sono coinvolti gli e^- esterni detti elettroni di valenza

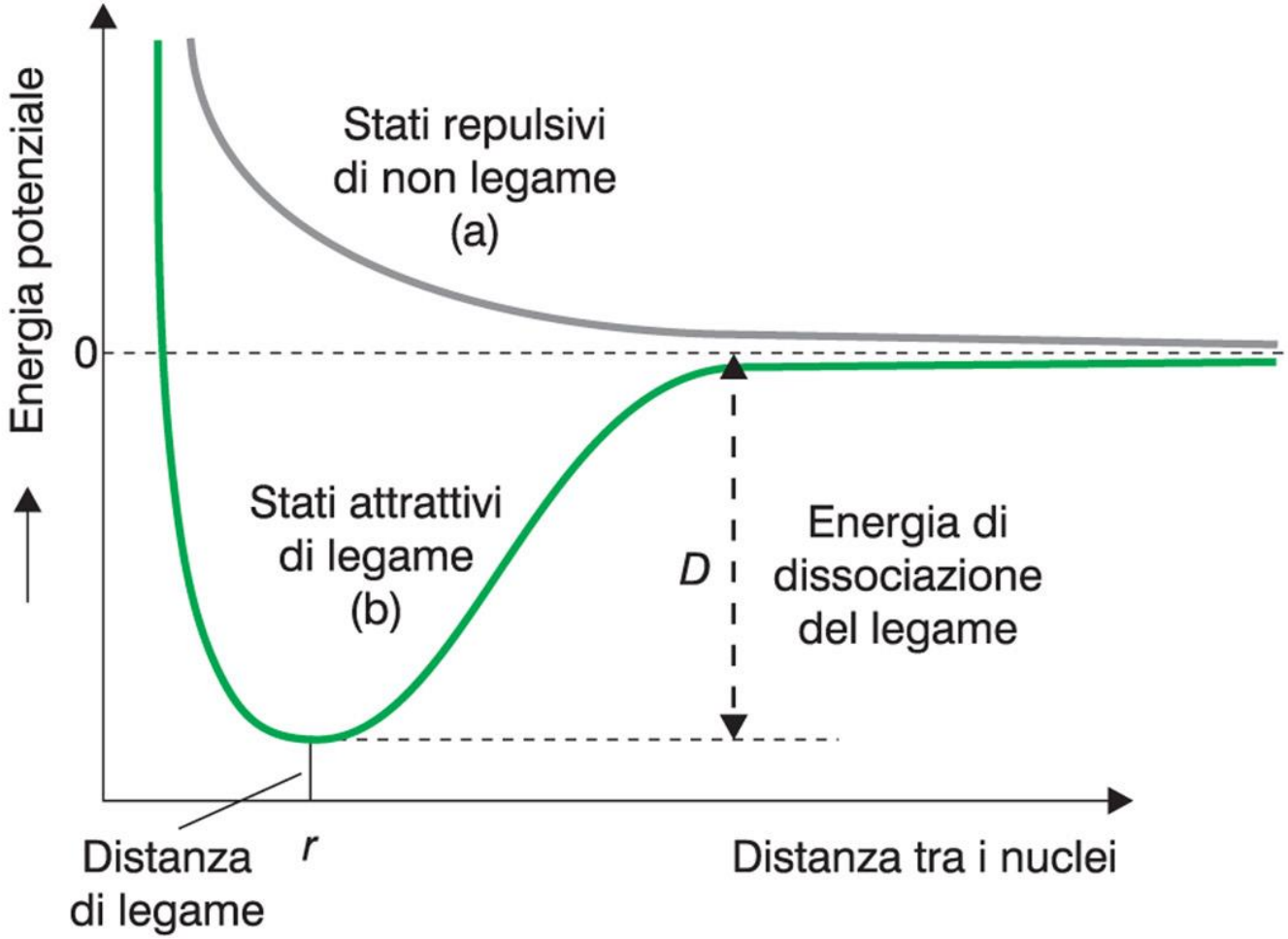
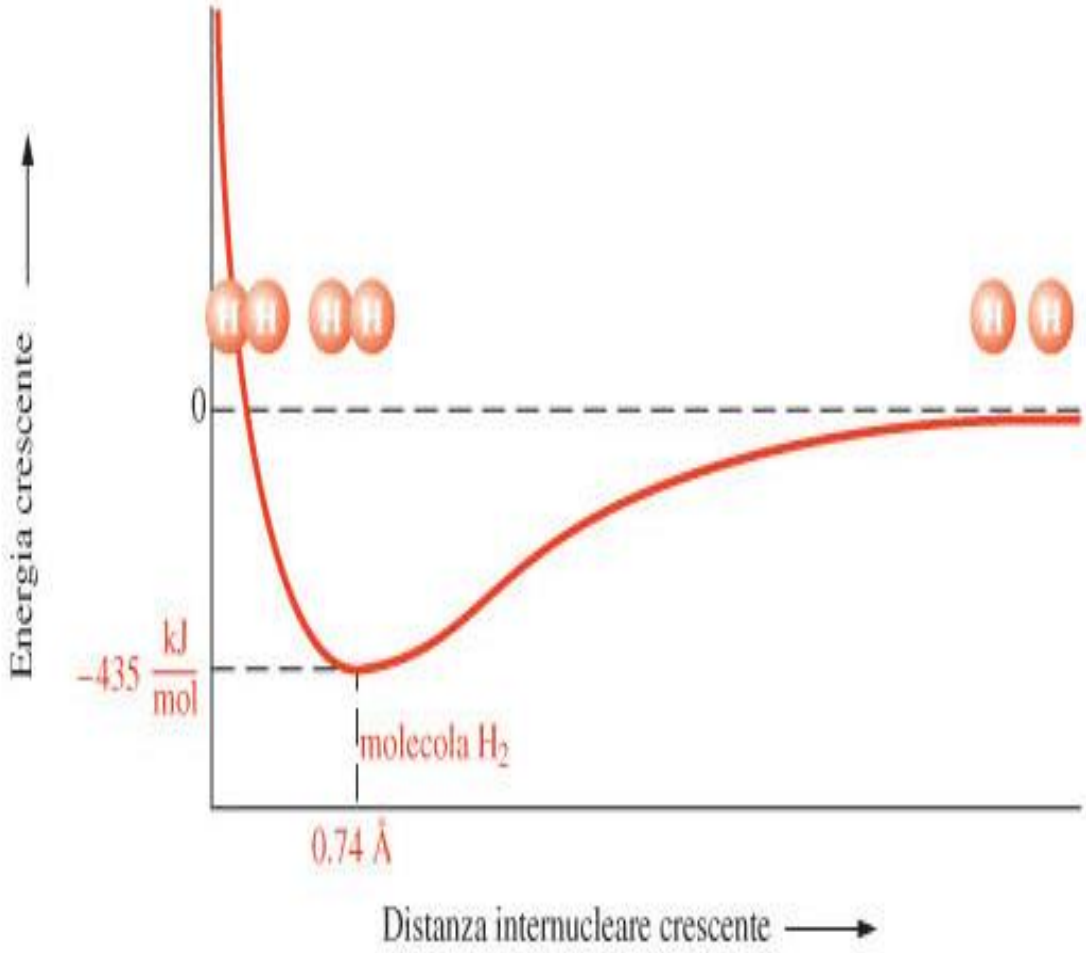


Figura 7-4 Energia potenziale della molecola H_2 in funzione della distanza tra i due nuclei. Il minimo nella curva, −435 kJ/mol, corrisponde a 0.74 Å, la distanza internucleare misurata sperimentalmente. Per distanze superiori o inferiori prevarranno, rispettivamente, le forze attrattive o repulsive. (Il minimo dell'energia potenziale, −435 kJ/mol, corrisponde al valore di $-7.23 \cdot 10^{-19}$ J per molecola di H_2.). L'energia è confrontata con quella di due atomi di idrogeno separati.



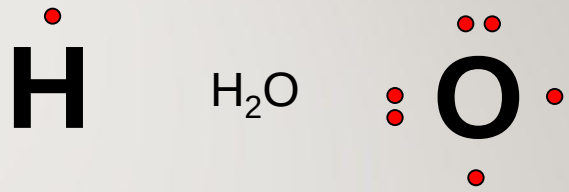
NOTAZIONE DI LEWIS

- ***Insieme di regole***
- ***È un sistema grafico per rappresentare in modo semplice gli elettroni di valenza di molti elementi***

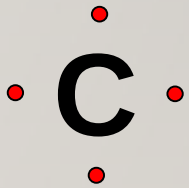
- **Vantaggi**:
  - È semplice
  - Permette di prevedere le valenze di un elemento
  - Basta conoscere il gruppo dell'elemento

- **Svantaggi**:
  - Ci sono alcuni comportamenti anomali (eccezioni)
    - La notazione non si accorda sempre con le configurazioni elettroniche (caselle quantiche)
  - Non tutti gli elementi possono essere rappresentati con questa notazione

ECCO LE REGOLE…



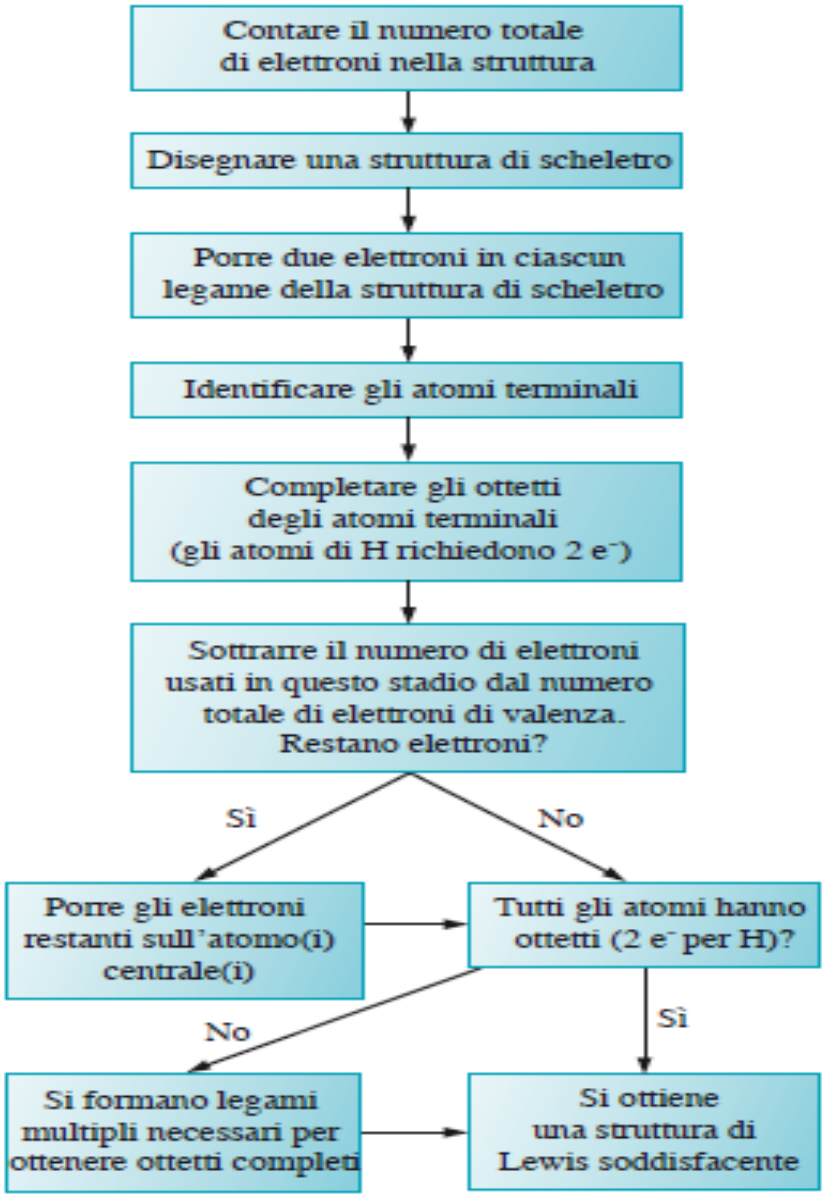
- *Gli elettroni (puntini) devono essere disposti intorno al simbolo dell'elemento sui 4 lati*
- *Il numero di elettroni da posizionare si evince dal numero del gruppo della tavola periodica*
- *I primi 4 elettroni si sistemano uno per lato*
- *I successivi elettroni si devono accoppiare*
- *Nell'esempio l'ossigeno:*
  - *Ha valenza 2 (numero di elettroni spaiati o singoletti)*
  - *Possiede anche 2 doppietti di non-legame*



CH_4

NH_3

BH_3



► FIGURA 10-8
Schema sommario per la scrittura di strutture di Lewis

La **VALENZA** di un elemento è data dal numero di elettroni che esso deve perdere, o acquistare, o mettere in comune con uno o più atomi per completare il suo ottetto esterno di elettroni

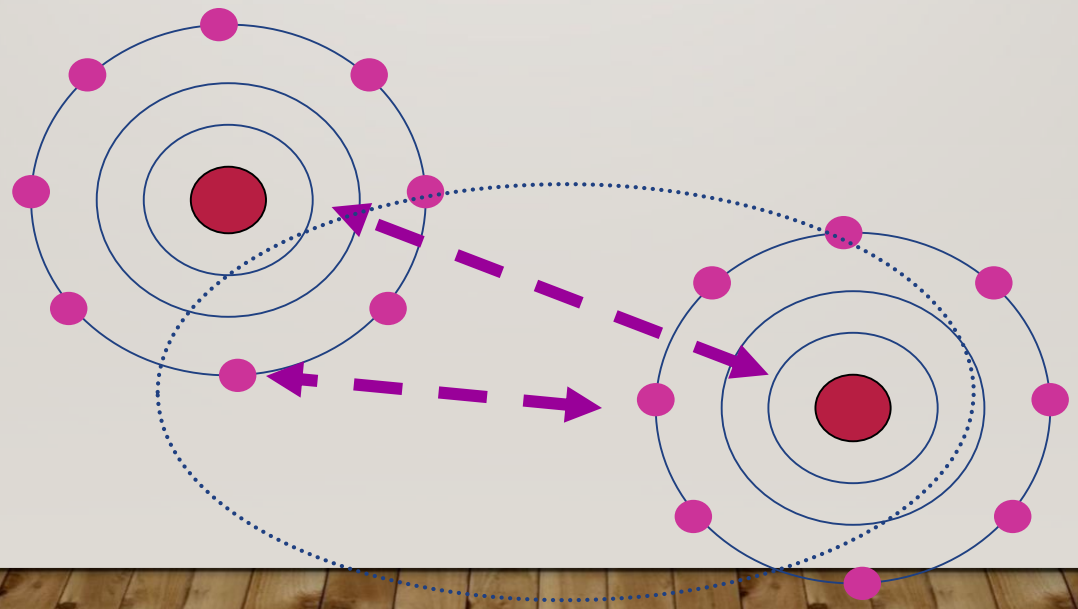
Elettroni di valenza = elettroni dello strato più esterno

SIMBOLI DI LEWIS

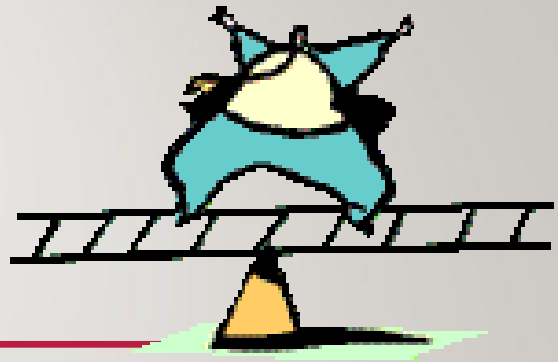
s^1	s^2					s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6
I	II					III	IV	V	VI	VII	0
H•											He::
Li•	•Be•					•B•	•C•	•N•	:O:	:F:	:Ne:
Na•	•Mg•					•Al•	•Si•	•P•	:S:	:Cl:	:Ar:
K•	•Ca•					•Ga•	•Ge•	•As•	:Se:	:Br:	:Kr:
Rb•	•Sr•					•In•	•Sn•	•Sb•	:Te:	:I:	:Xe:
Cs•	•Ba•					•Tl•	•Pb•	•Bi•	:Po:	:At:	:Rn:

IL LEGAME TRA ATOMI

- Definizione:
  - Le unioni tra atomi in cui intervengono forze attrattive di natura elettrica tra elettroni di valenza di un atomo e nucleo dell'altro



LA STABILITÀ



- I sistemi per raggiungere la stabilità sono vari ma prevedono essenzialmente *due meccanismi:*
  - trasferimento di elettroni (legame ionico)
  - condivisione di elettroni (legame covalente e legame metallico)
- Tutti prevedono il coinvolgimento degli elettroni di valenza

LA FORZA DEI LEGAMI

$$F_e = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{d^2}$$

- L'intensità delle forze coinvolte nei legami tra atomi è espressa dalla legge di Coulomb
- Dove:
  - q_1 e q_2 sono le cariche delle particelle (in Coulomb)
  - d è la distanza tra le particelle cariche
  - k è una costante che dipende dal tipo di mezzo che si interpone tra le particelle
- Può essere una forza attrattiva o repulsiva

Classificazione del legame chimico

Il legame chimico essendo una connessione tra atomi:

Si forma se la risultante disposizione dei nuclei e degli elettroni degli atomi possiede energia minore di quella totale corrispondente ai due atomi separati.

Legame ionico

Composti ionici

Se la minore energia si può ottenere trasferendo completamente uno o più elettroni di valenza da un atomo all'altro, si formano ioni e il composto sarà tenuto insieme dall'attrazione elettrostatica tra tali ioni.

Legame covalente

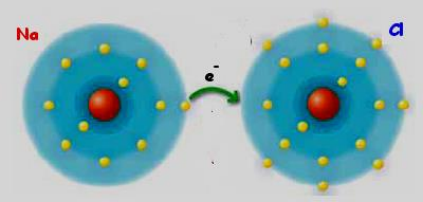
Composti covalenti o molecolari

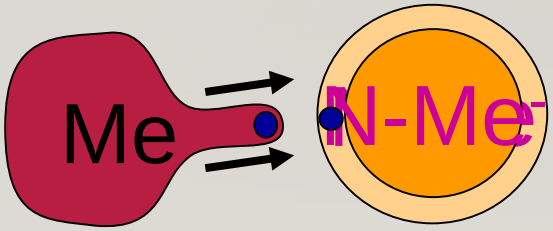
Se la minore energia si può ottenere condividendo elettroni di valenza, gli atomi si uniranno tramite un legame covalente e si formeranno composti covalenti o molecolari.

IL LEGAME IONICO

Il legame ionico è il legame che si forma tra un atomo che cede un elettrone e uno che lo acquista.

- È la forza di attrazione che tiene uniti gli ioni di segno opposto
- Gli ioni di carica opposta si formano poiché ci sono elementi che hanno una fortissima tendenza a perdere elettroni ed altri ad acquistarne.





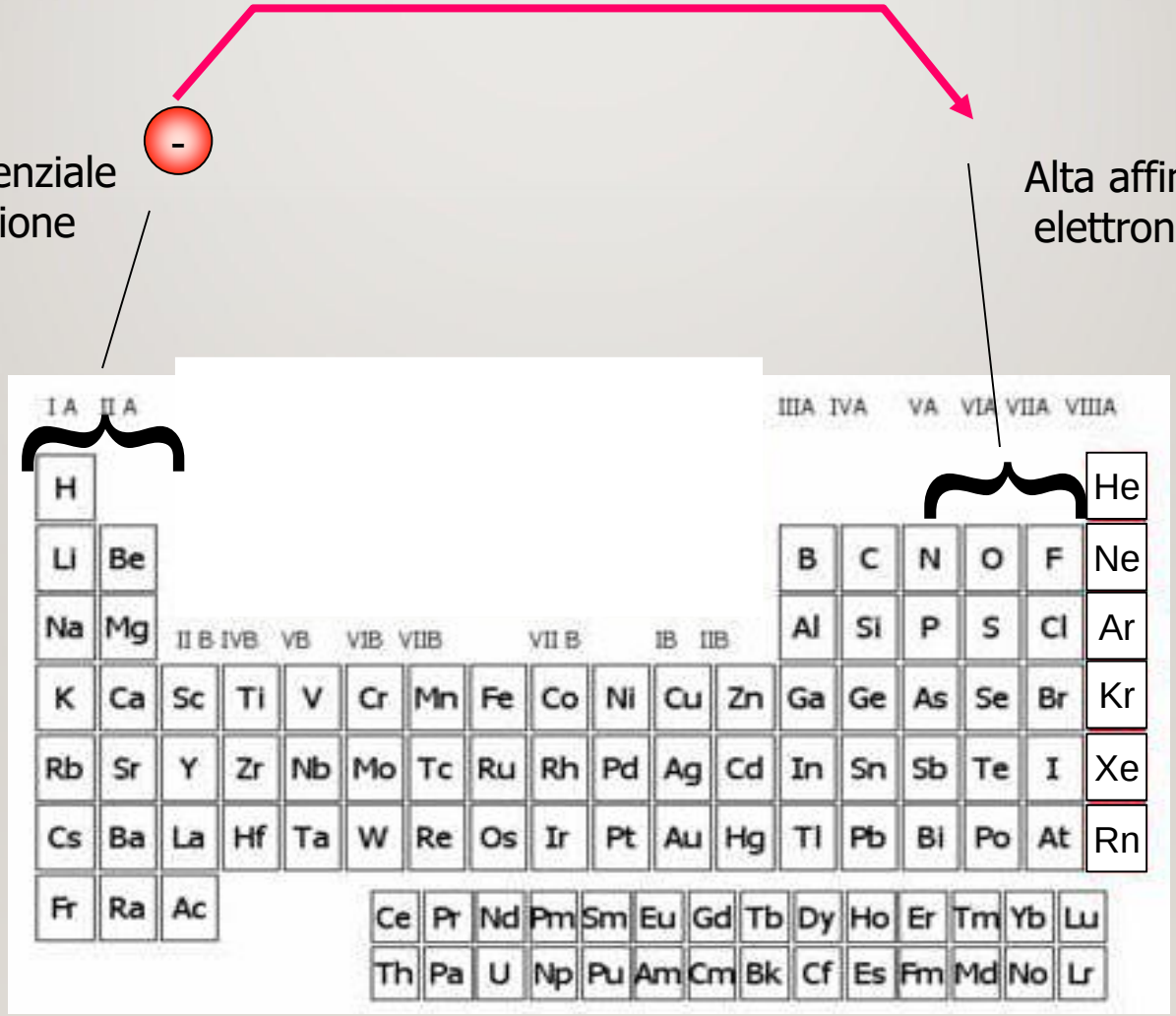
Legame ionico

Il legame ionico è la **forza di attrazione** elettrostatica che si stabilisce tra ioni di carica opposta e ne determina la loro unione.
Questo tipo di legame si stabilisce in genere tra elementi che si trovano ai due estremi della tavola periodica e cioè tra un elemento metallico, In particolare del blocco s, e un elemento non metallico.

Trasferimento elettronico

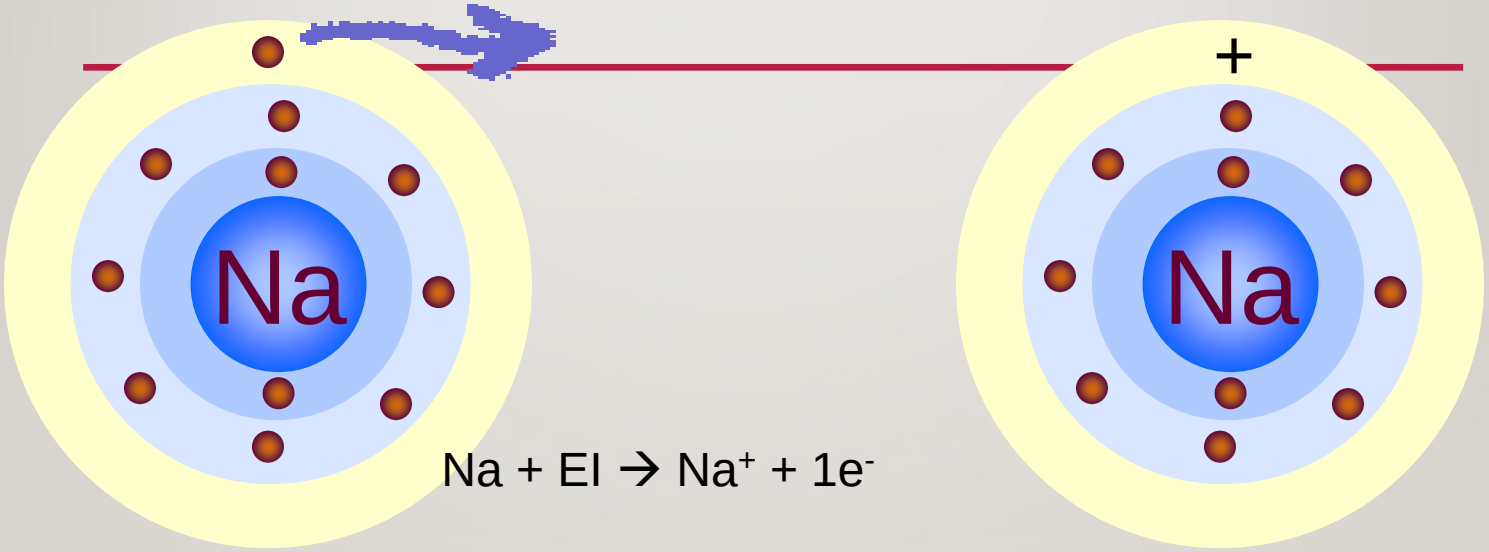
Basso potenziale di ionizzazione

Alta affinità elettronica



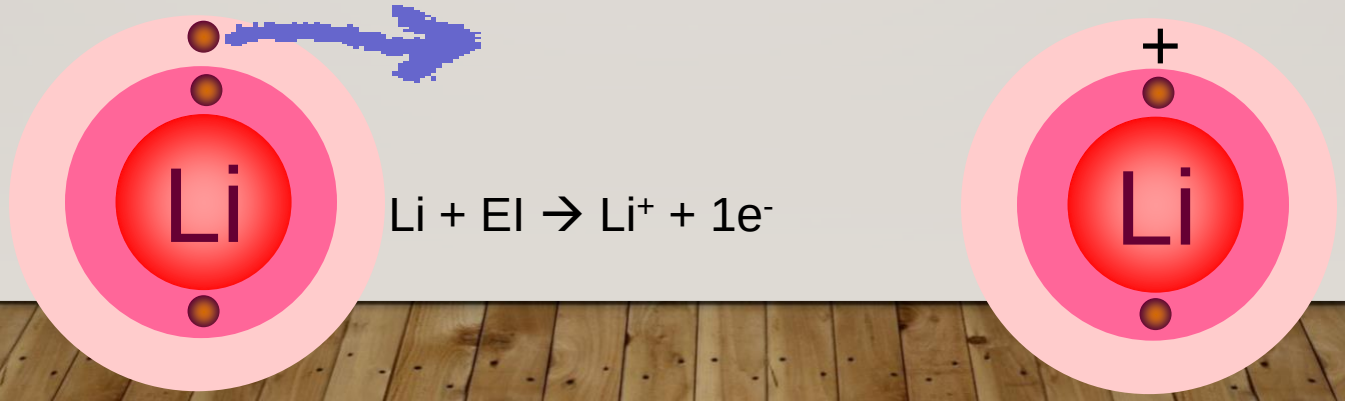
I CATIONI

isoelettronico con il neon



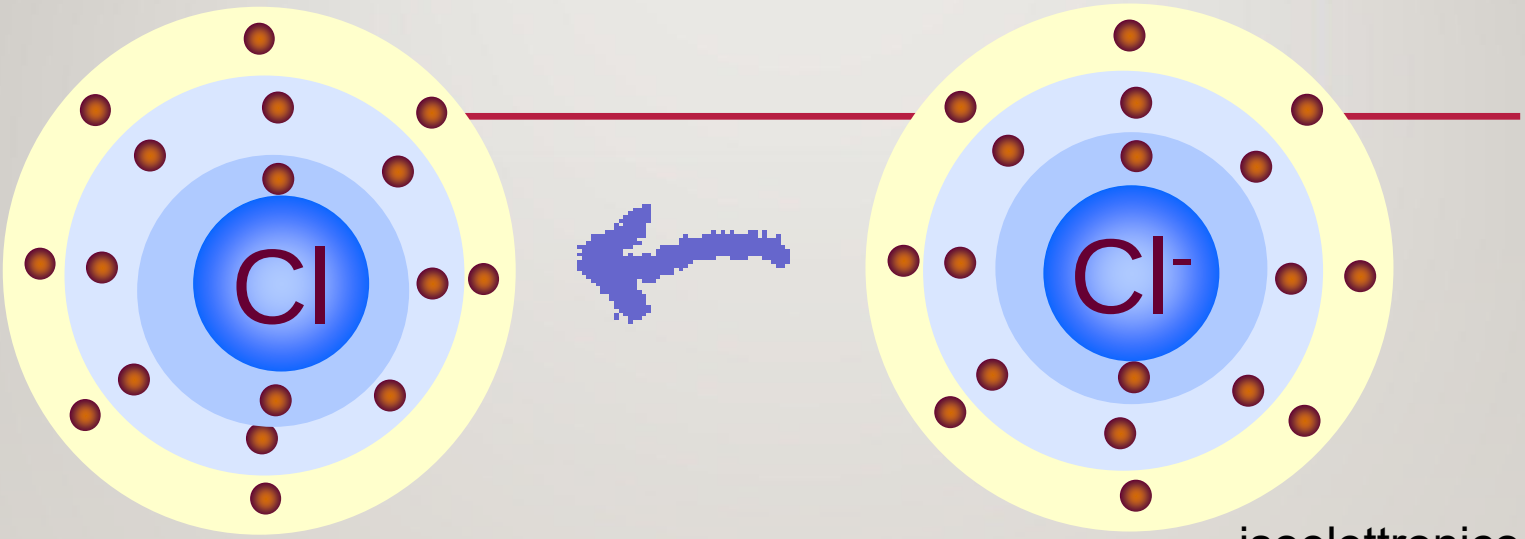
$Na + EI \rightarrow Na^{+} + 1e^{-}$

isoelettronico con l'elio



$Li + EI \rightarrow Li^{+} + 1e^{-}$

GLI ANIONI



$Cl + 1e^- \rightarrow Cl^- + AE$

isoelettronico con l'argo

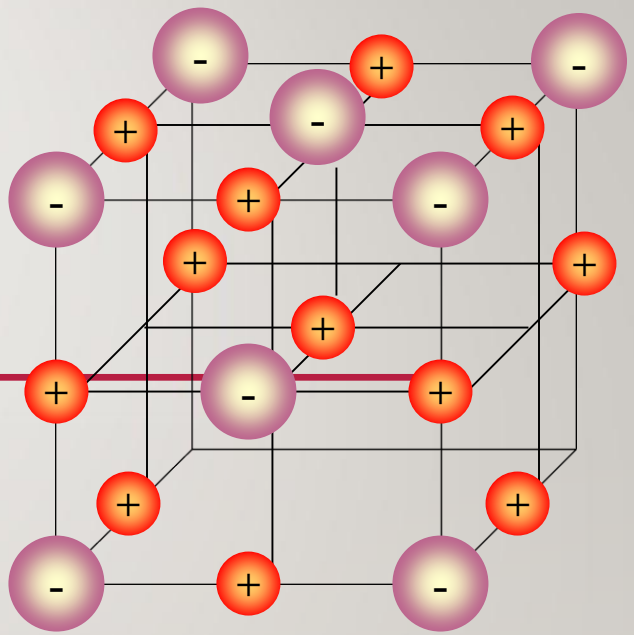
si forma tra due elementi aventi rispettivamente

- **una bassa energia di ionizzazione**

-un'alta affinità elettronica.

Es. NaCl

I COMPOSTI IONICI

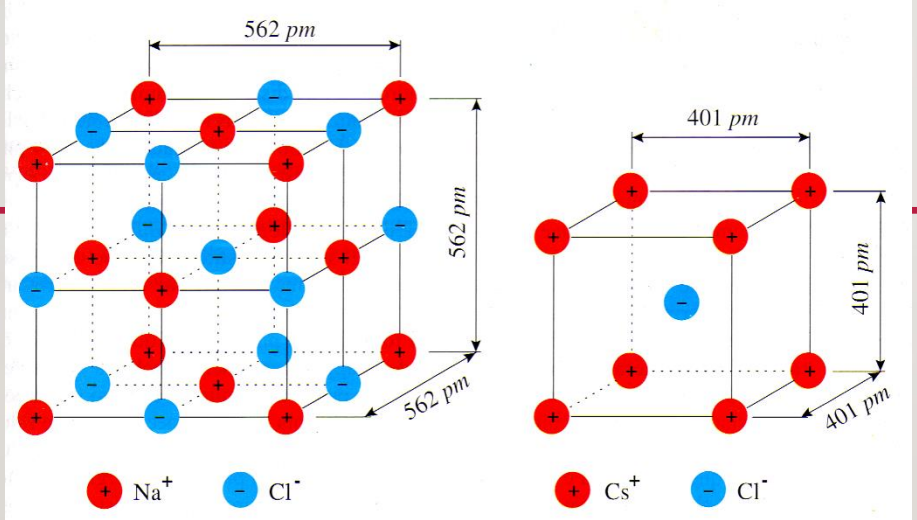


NaCl

rapporto 1:1

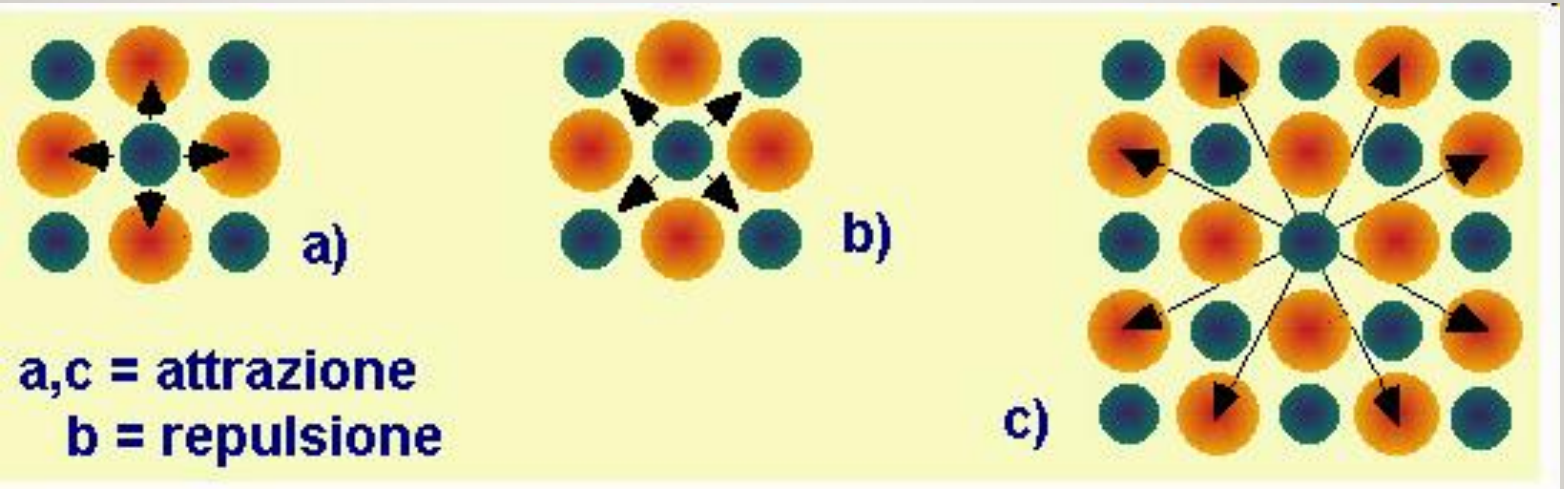
- Sono solidi cristallini
- Sono costituiti da un reticolo tridimensionale e ordinato di cationi e anioni che si dispongono in modo da annullare le cariche opposte (il composto è neutro)
- La formula di un sale non indica una molecola ma solo il rapporto numerico delle specie chimiche nel cristallo

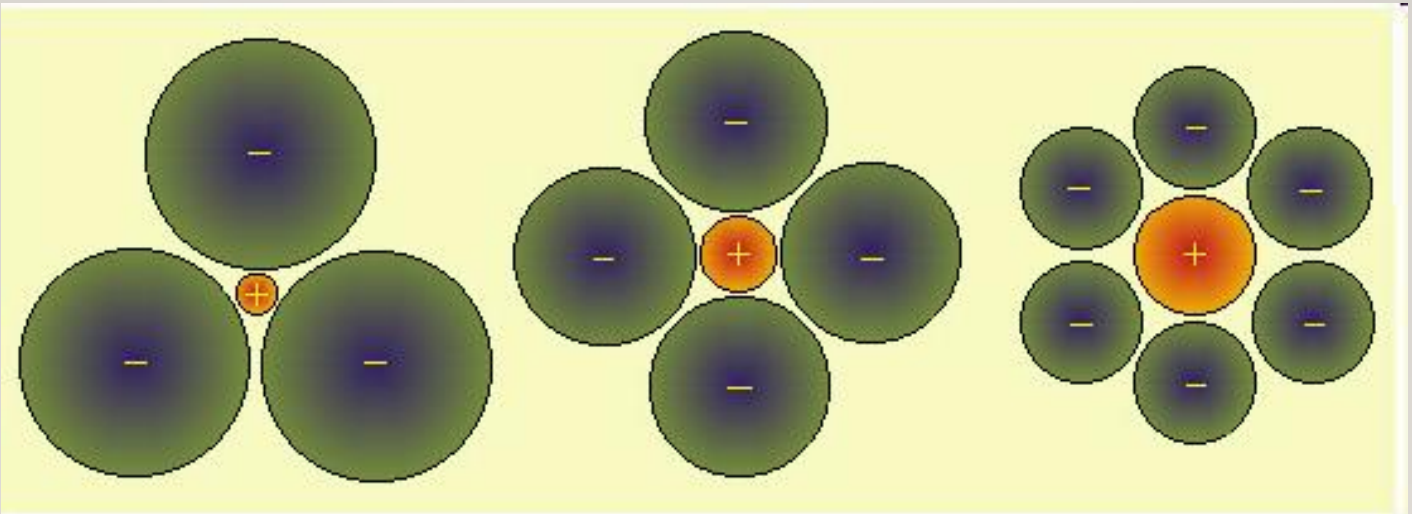
Legame ionico



L'unità più piccola e semplice della struttura tridimensionale è detto **cella cristallina**. La sua ripetizione nello spazio genera il reticolo cristallino del composto.

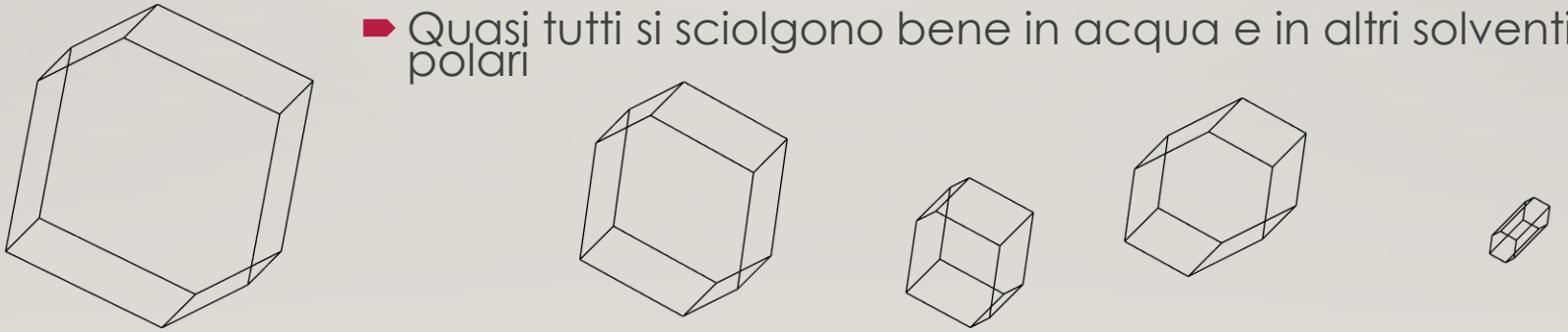
Ogni ione Na^+ è circondato da 6 ioni Cl^- alla stessa distanza (281 pm) e viceversa ogni ione Cl^- è circondato da 6 ioni Na^+. **Nei composti ionici non esistono molecole discrete** (ad esempio molecole NaCl in questo caso). **Per questo la formula chimica di un composto ionico è la sua formula minima**, cioè con il rapporto tra cationi ed anioni espresso da numeri interi più piccoli possibile (NaCl e non Na_2Cl_2 o Na_3Cl_3).


a)
b)
c)
a,c = attrazione
b = repulsione



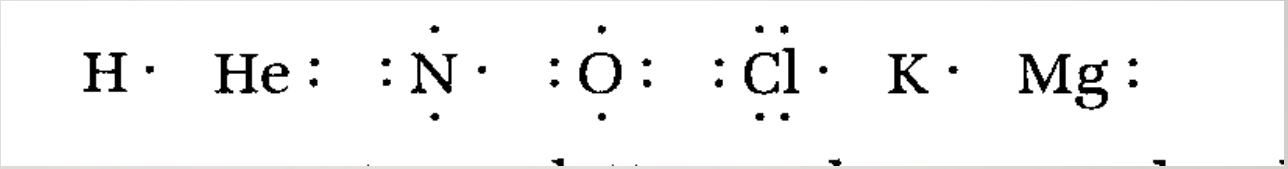
CARATTERISTICHE DEI COMPOSTI IONICI

- Sono solidi a temperatura ambiente
- Hanno alte temperature di fusione
- Si presentano in forme cristalline regolari e geometricamente ben definite
  - Rapporto tra le cariche
  - Rapporto tra le dimensioni degli ioni
- Conducono la corrente solo in forma liquida (fusi) o in soluzione
- In forma solida invece non conduce
- Rispondono alle tensioni in modo fragile a volte rompendosi con piani di sfaldamento
- Quasi tutti si sciolgono bene in acqua e in altri solventi polari

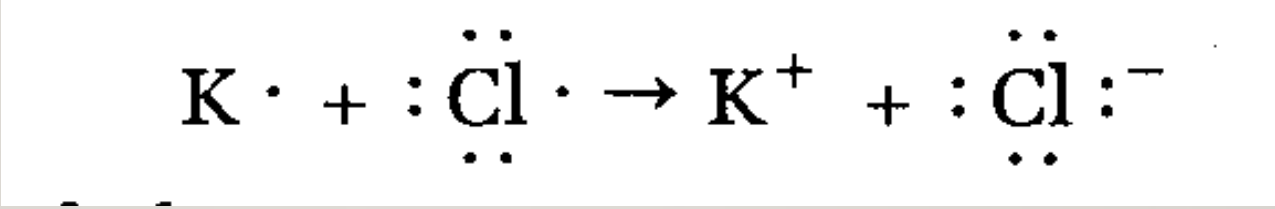


SIMBOLI ELETTRONICI.

Gli elettroni di valenza possono essere rappresentati da punti, le coppie occupano lo stesso orbitale



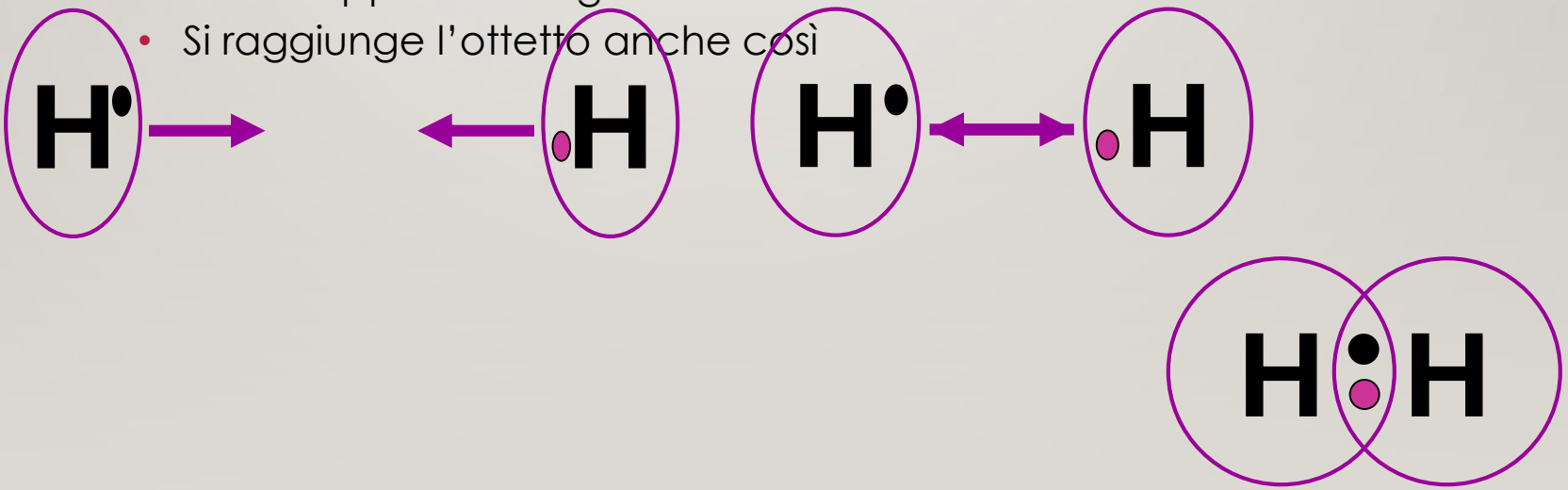
La formazione di cloruro di potassio



K e Cl raggiungono la configurazione dell'Argon: un ottetto di elettroni.

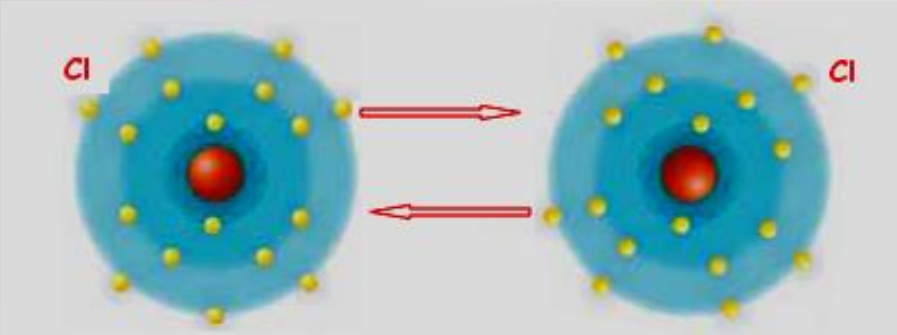
IL LEGAME COVALENTE

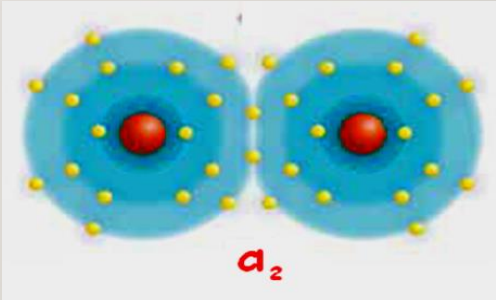
- Si realizza quando due atomi condividono una o più coppie di elettroni
  - Le coppie elettroniche sono chiamate doppietti di legame
  - In un doppietto di legame ciascun atomo fornisce un elettrone
  - Si raggiunge l'ottetto anche così



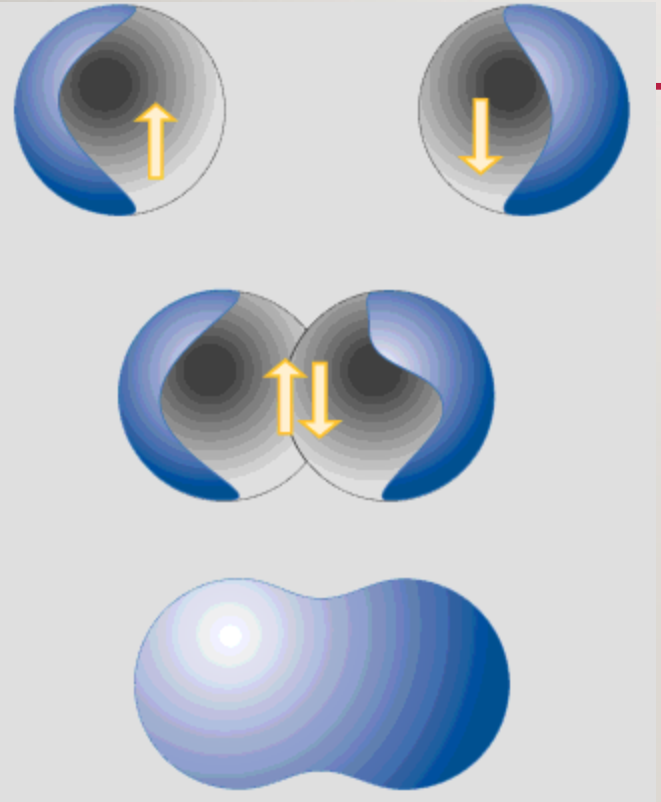
IL LEGAME COVALENTE

È un legame che si forma tra due atomi che mettono in comune una o più coppie di elettroni di valenza (ossia dello strato più esterno).





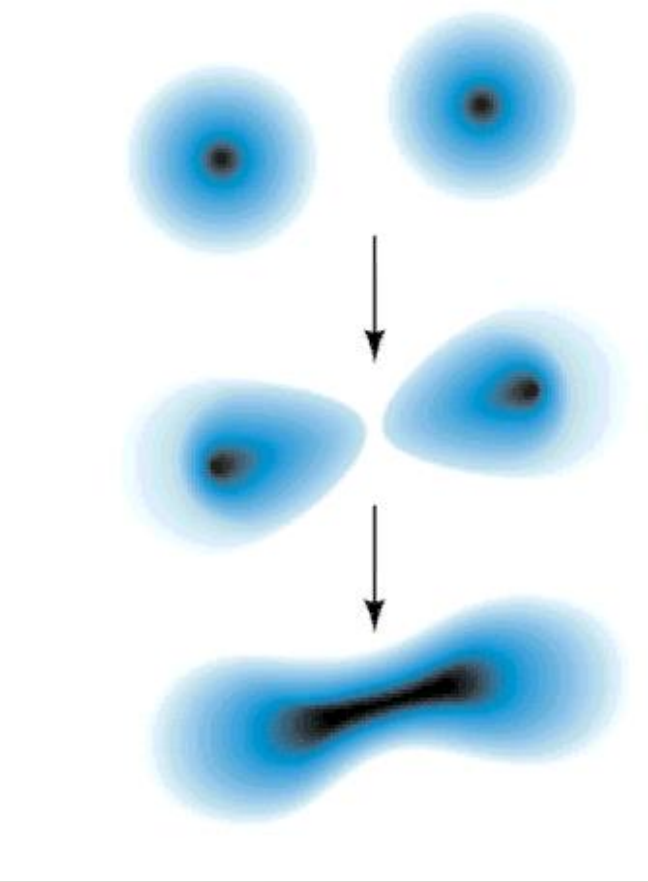
FORMAZIONE LEGAME COVALENTE H-H



H separati,

gli e^- si appaiano

formazione del legame



LA RAPPRESENTAZIONE DI LEWIS

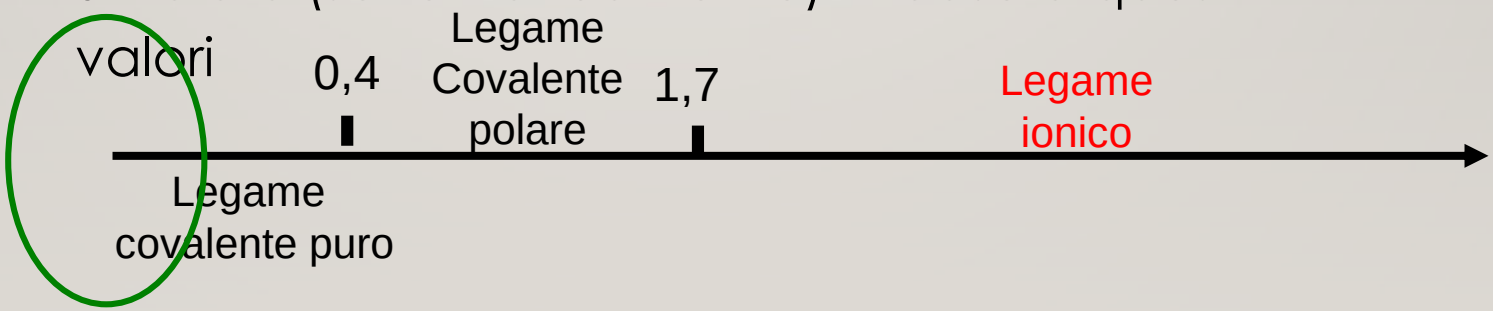
Nella **rappresentazione di Lewis** degli **elettroni di valenza**, la coppia di elettroni coinvolta nel legame covalente è rappresentata da due punti (:) oppure da una linea (—) tra i due atomi:

DEFINIZIONE

- Legame covalente
  - È la forza di attrazione tra due atomi dovuta a una coppia di elettroni condivisa
- Caratteristiche importanti
  - Ciascun atomo mette in compartecipazione un singoletto
  - Per formare 1 legame ci vogliono 2 elettroni
  - È un legame molto forte
  - È un legame fortemente direzionale
  - Può essere rappresentato con un trattino

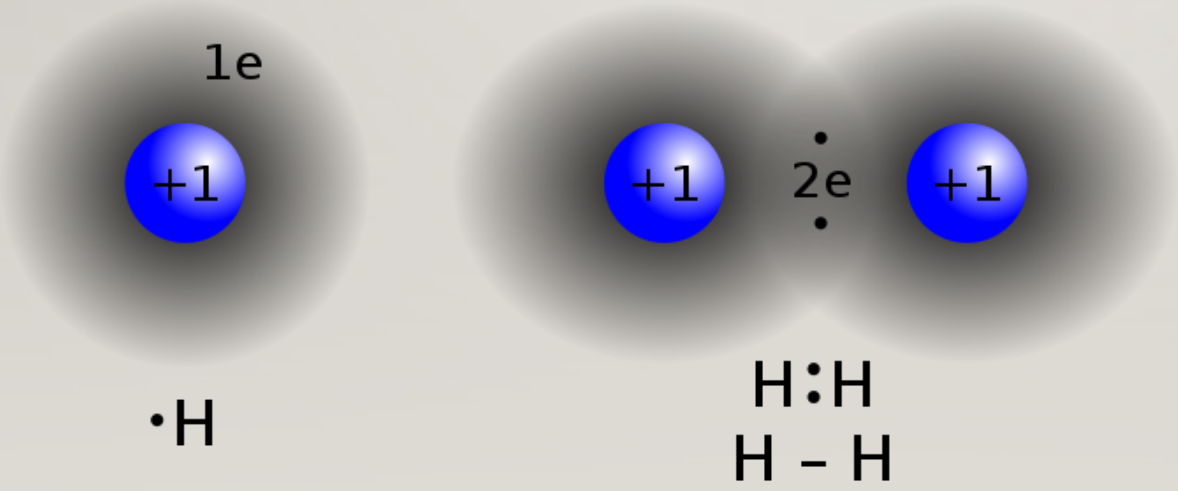
VALUTARE IL TIPO DI LEGAME

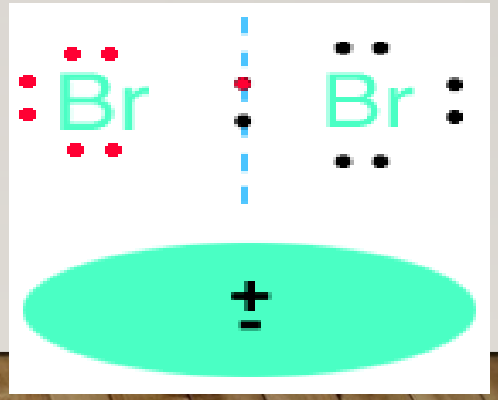
- Occorre conoscere l'elettronegatività dei 2 elementi coinvolti
- Si deve calcolare la differenza di elettronegatività (Δ_E)
- Si valuta (schematicamente) in base a questi valori



LEGAME COVALENTE PURO o APOLARE :

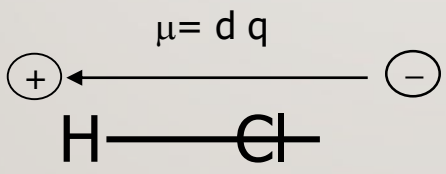
tra atomi con uguale elettronegatività. In questo caso, gli elettroni coinvolti nel legame risulteranno maggiormente attratti dall'atomo più elettronegativo, il legame risulterà quindi polarizzato elettricamente, cioè ognuno degli atomi coinvolti nel legame presenterà una carica elettrica parziale.





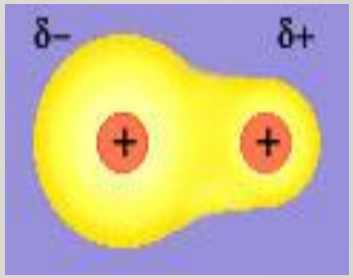
LEGAME COVALENTE POLARE :

tra atomi con differente elettronegatività. La separazione di cariche è rappresentata da un vettore (momento dipolare) che va dal polo negativo (>elettronegatività) al polo positivo (<elettronegatività).



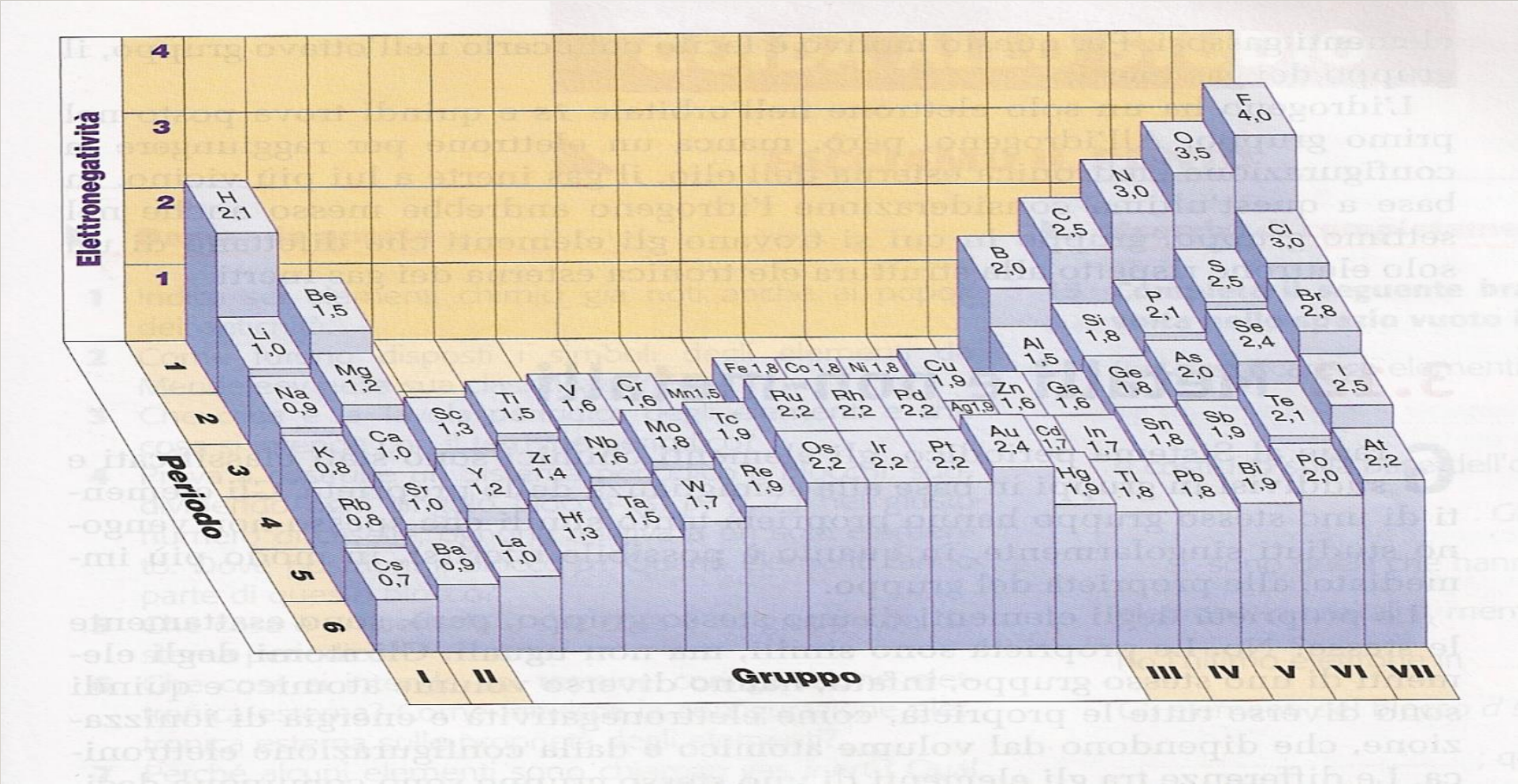
d = distanza tra le cariche

q = valore della carica



Il dipolo è un sistema costituito da due cariche elettriche uguali e di segno opposto, poste ad una distanza relativamente piccola tra loro

Elettronegatività



L'elettronegatività ha un andamento periodico simile a quello del potenziale di ionizzazione e dell'affinità elettronica.

LA REGOLA DI PAULING

Quanto maggiore è la differenza di elettronegatività tra i due atomi, tanto maggiore sarà la polarizzazione del legame.

Se questa differenza è:

- **minore di 0,4** il legame è covalente puro
- **compreso tra 0,4 e 1,7** è covalente polare
- **maggiore di 1,7** il legame avrà carattere ionico.

	H — H	Br — Br	H — Cl	Hg — Cl	Na^+ — Cl^-	Mg^{2+} — O^{2-}
Elettronegatività	2,1 2,1 Δ_e = 0	2,8 2,8 Δ_e = 0	2,1 3,0 Δ_e = 0,9	1,9 3,0 Δ_e = 1,1	0,9 3,0 Δ_e = 2,1	1,2 3,5 Δ_e = 2,3
Legame	covalente puro	covalente puro	covalente polare	covalente polare	ionico	ionico

Ogni atomo può formare tanti legami covalenti bielettronici con uno o più altri
atomi, quanti sono gli elettroni necessari per raggiungere la configurazione di
gas nobile. I due elettroni di legame appartengono a entrambi gli atomi.

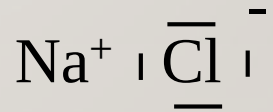
Nella notazione di Lewis, una coppia di elettroni di legame si indica con una che unisce i due atomi.

Le coppie di elettroni non condivise o coppie solitarie si indicano con una lineetta o due punti posti a uno dei lati del simbolo dell'elemento.

Notazione di Lewis

H—H

Coppia elettronica di legame



Coppie elettroniche solitarie

esempi:

La molecola di fluoro F_2:

Il fluoro ha configurazione elettronica [He]$2s^2 2p^5$:

Legame semplice

LEGAMI COVALENTI MULTIPLI

Quando a un atomo occorre più di un elettrone per raggiungere l'ottetto, può formare legami con più atomi oppure formare **legami doppi o tripli** (

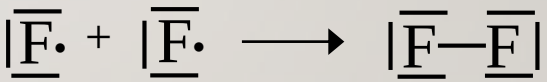
- Il legame covalente può essere
- **singolo**: se è condivisa una sola coppia di elettroni;
- **doppio**: se sono condivise due coppie di elettroni;
- **triplo**: se sono condivise tre coppie di elettroni.

Notazione di Lewis

Nel caso del fluoro, la messa in comune di un elettrone da parte di ciascuno dei due atomi porta alla formazione di un legame covalente singolo e al completamento dell'ottetto su entrambi gli atomi nella molecola.
nei casi di ossigeno e azoto la formazione di un legame singolo non porta al completamento dell'ottetto sui due atomi. Tuttavia si può realizzare la configurazione gas nobile mettendo in comune i rimanenti elettroni spaiati formando un legame doppio
e triplo. In tutti e tre i casi parliamo di legame covalente omonucleare.

La molecola di fluoro F_2:

Il fluoro ha configurazione elettronica [He]$2s^2 2p^5$:



Legame semplice

La molecola di ossigeno O_2:

L'ossigeno ha configurazione elettronica [He]$2s^2 2p^4$:

Legame doppio

La molecola di azoto N_2:

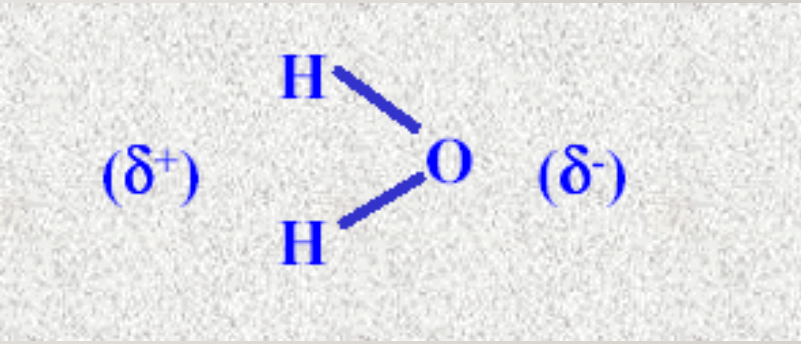
L'azoto ha configurazione elettronica [He]$2s^2 2p^3$:

Legame triplo

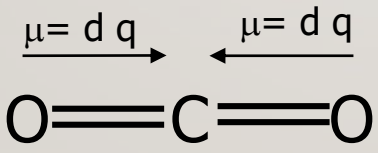
La presenza di legami polarizzati *NON* vuol dire automaticamente che la molecola sia polare: una molecola è polare se la somma dei vettori dei momenti dipolari dei singoli legami è diversa da zero.

Quindi, la molecola dell'acqua è polare

(vettore somma di m ≠ 0).



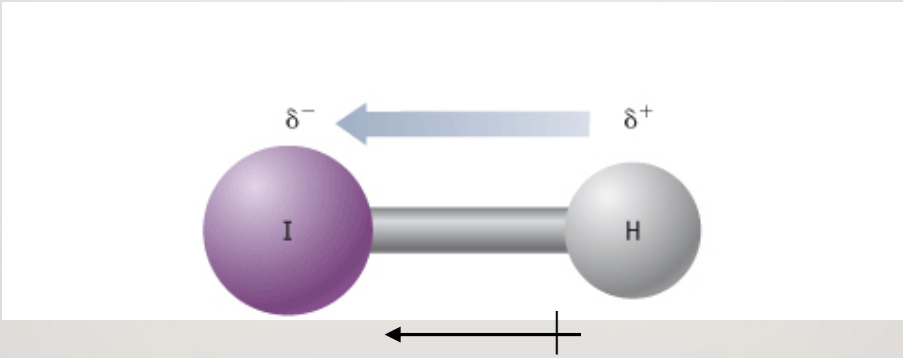
Invece, l'anidride carbonica è apolare:



Vettore somma uguale a zero.

Per stabilire se una molecola con più di un legame polare assuma carattere dipolare è necessario conoscere la sua struttura.
Se le polarità di legame sono disposte in modo simmetrico, si annullano reciprocamente e la molecola non ha momento dipolare.

Polarità delle molecole

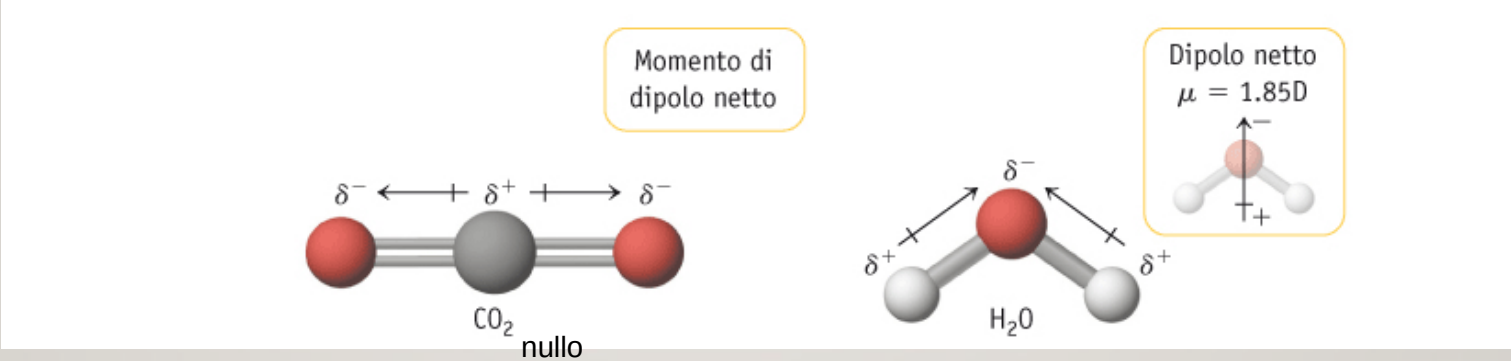


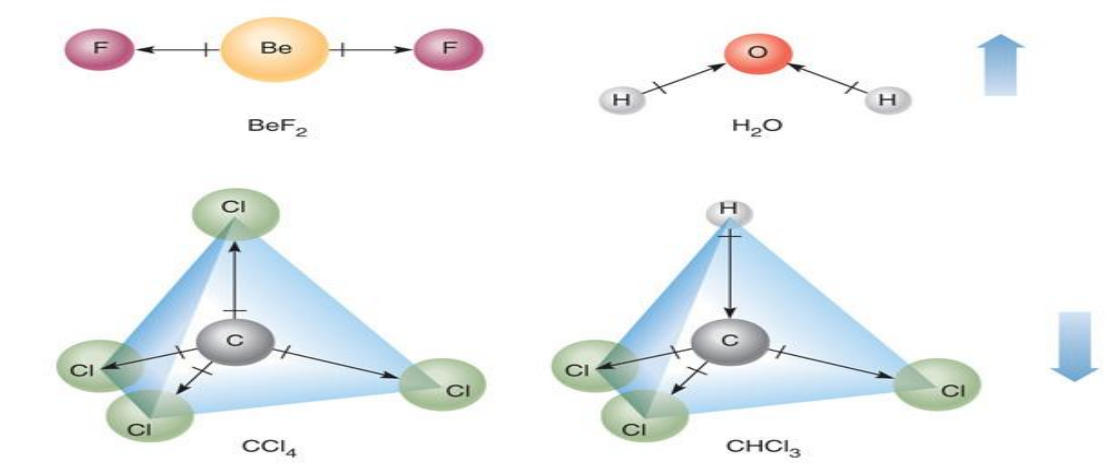
Un legame covalente polare, nel quale gli elettroni non sono equamente distribuiti, produce una separazione di carica con una parziale carica negativa localizzata sull'atomo più elettronegativo. Si genera un momento di dipolo elettrico permanente
che viene indicato con una freccia che punta verso la parte negativa ed ha un segno
+ verso il polo positivo.

IL momento di dipolo μ è una grandezza vettoriale che quantifica la separazione tra la carica positiva e quella negativa ovvero la polarità del sistema.

Polarità delle molecole

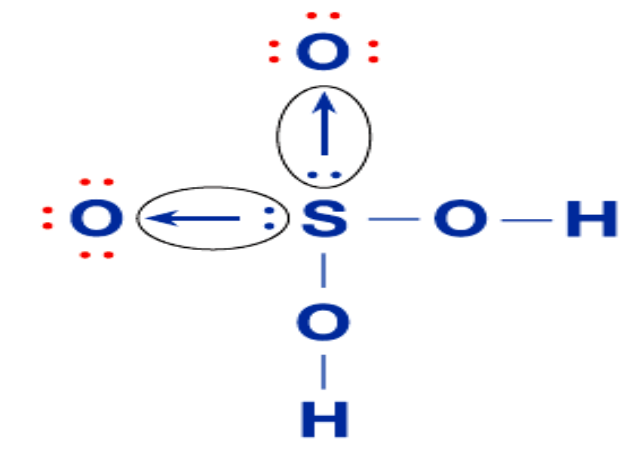
Una molecola politaomica è polare se caratterizzata da un momento di dipolo risultante non nullo.





IL LEGAME DATIVO

- ***Un tipo di legame covalente in cui gli elettroni messi in comune sono forniti entrambi da un solo atomo*** (datore) ad un altro che li riceve (ricettore).



- Questo tipo di legame è considerato, oggi, un falso della chimica, poiché non è altro che un legame covalente particolare, ma dalle caratteristiche indistinguibili da un legame covalente vero e proprio.

- In ogni caso, in questo tipo di legame, l'atomo datore deve avere una coppia di elettroni da mettere a disposizione.

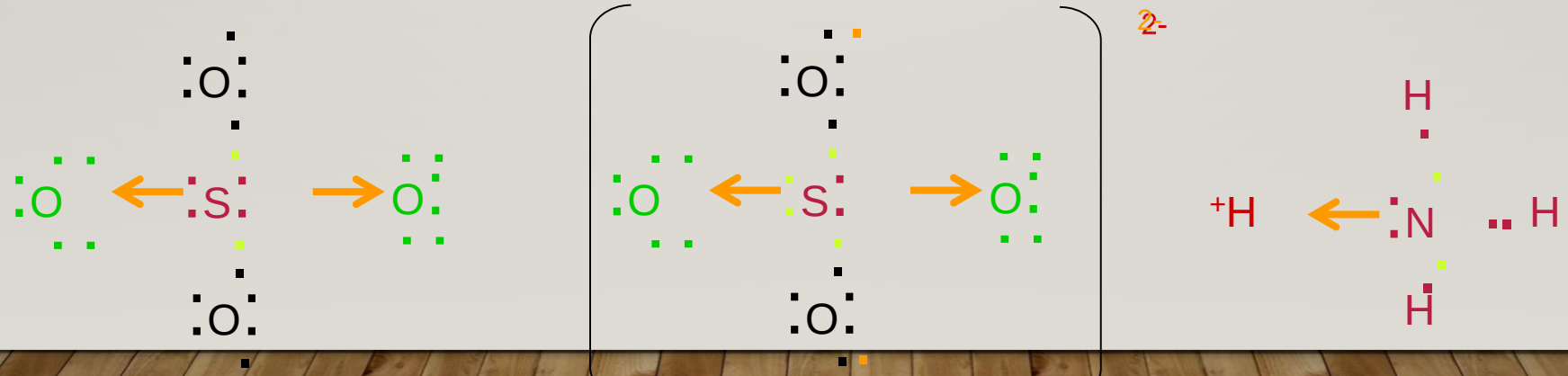
ESEMPI COMPOSTI DATIVI

- Molte strutture di composti possono essere descritte solo utilizzando il legame dativo

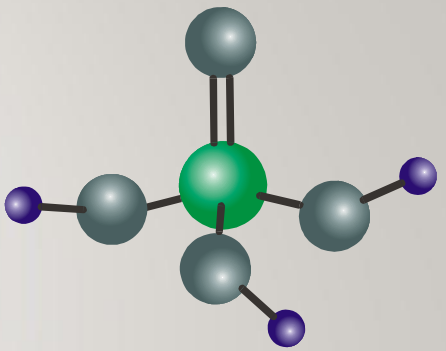
H_2SO_4
Acido solforico

SO_4^{2-}
Anione solfato

NH_4^+
Ione ammonio



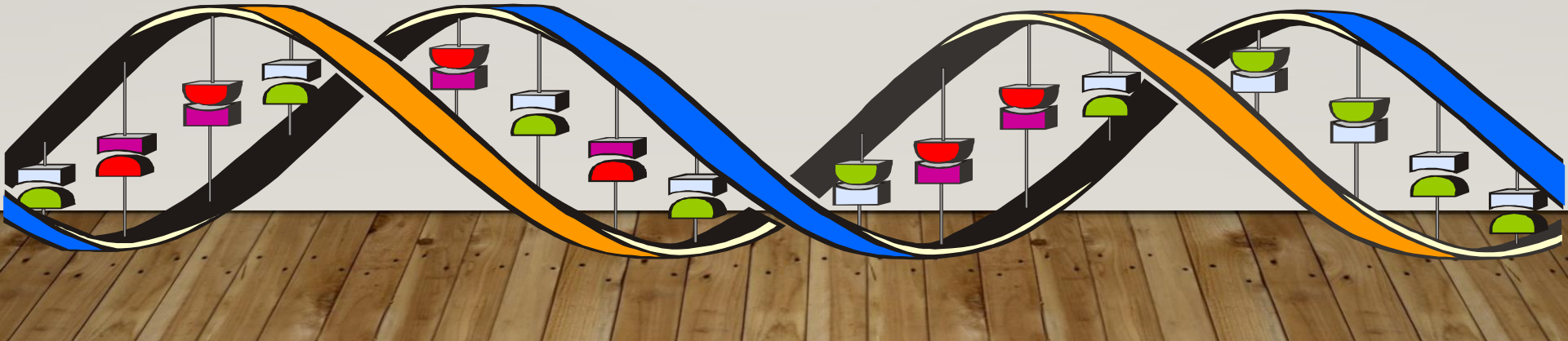
SOSTANZE MOLECOLARI



- Sono formate da molecole relativamente piccole, pochi atomi, legati tra loro solo da legami covalenti
- Possono essere solide, liquide o aeriformi
- Esempi tipici sono: lo iodio (I_2), l'acqua (H_2O), il metano (CH_4), lo zolfo (S_8), il cloro (Cl_2)
- Non sono molto dure e si sfaldano facilmente (quando sono solide)
- Hanno punti di fusione e di ebollizione bassi; tutte le sostanze gassose sono delle sostanze molecolari

SOSTANZE MACROMOLECOLARI

- Sono formate da aggregazioni di moltissimi atomi legati tra loro da legami covalenti
- Esempi tipici sono: proteine, DNA, amidi, materie plastiche



SOSTANZE COVALENTI

- Sono costituite da un numero grandissimo e imprecisato di atomi
- Tutti gli atomi sono legati tra loro da legami covalenti
- Si forma un solido con una struttura altamente ordinata e rigida di tipo cristallino
  - Esempi sono il quarzo e il diamante

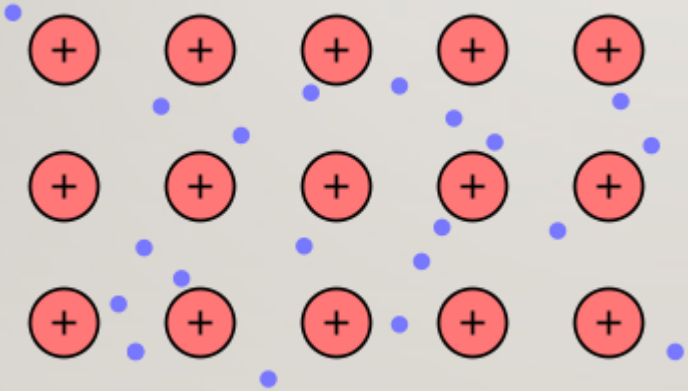
CRISTALLI MOLECOLARI NON POLARI

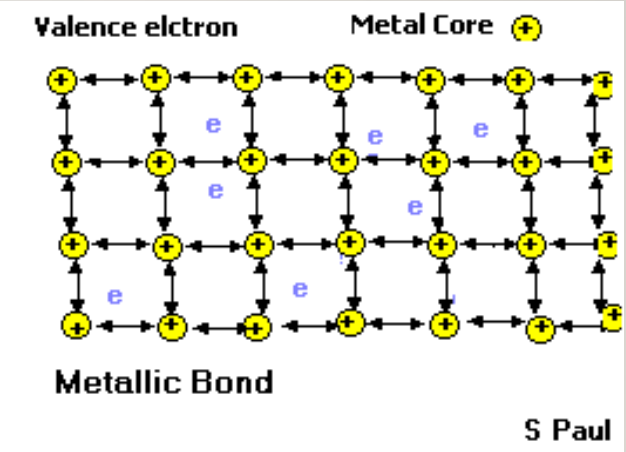
- Sono formati da piccole molecole non polari
  - Possono essere gas a temperatura ambiente (più comuni: O_2, N_2, CO_2, Cl_2, C_2H_6, Br_2, CH_4)
  - A volte sono liquidi (più raro: CCl_4)
  - Alcuni sono solidi ma sublimano facilmente (naftalina, I_2, S_8, P_4)
  - Hanno punti di fusione e di ebollizione bassi; tutte le sostanze gassose sono delle sostanze molecolari
  - Si sciolgono in solventi apolari e sono insolubili in H_2O
  - Non sono molto dure e si sfaldano facilmente (quando sono solide)

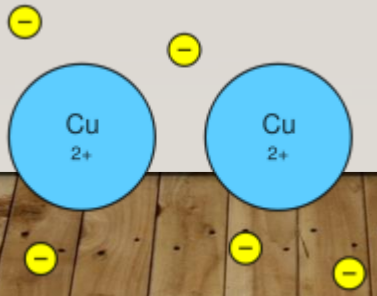
IL LEGAME METALLICO

È un legame che spiega la struttura e le proprietà dei metalli. Gli atomi metallici mettono in comune i loro elettroni dello strato esterno e formano ioni metallici positivi e una nube di elettroni mobili, non vincolati nel movimento attorno ad un solo nucleo.

Questa nube avvolge tutti gli ioni del metallo e li tiene fissi in un reticolo tridimensionale.

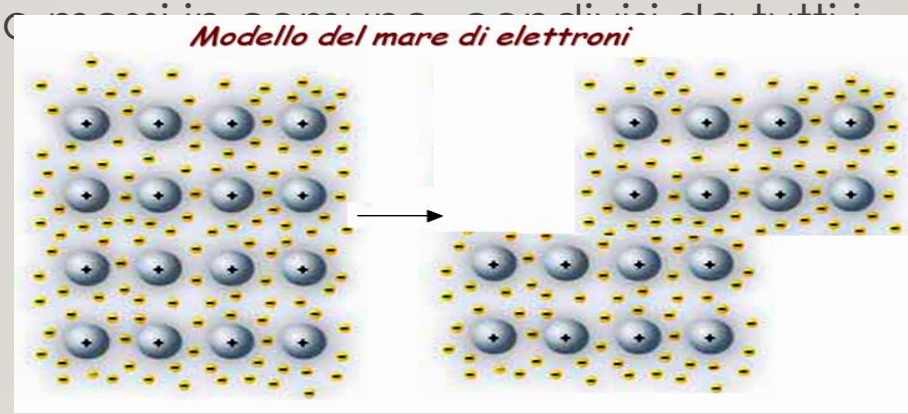






COME SI FORMA

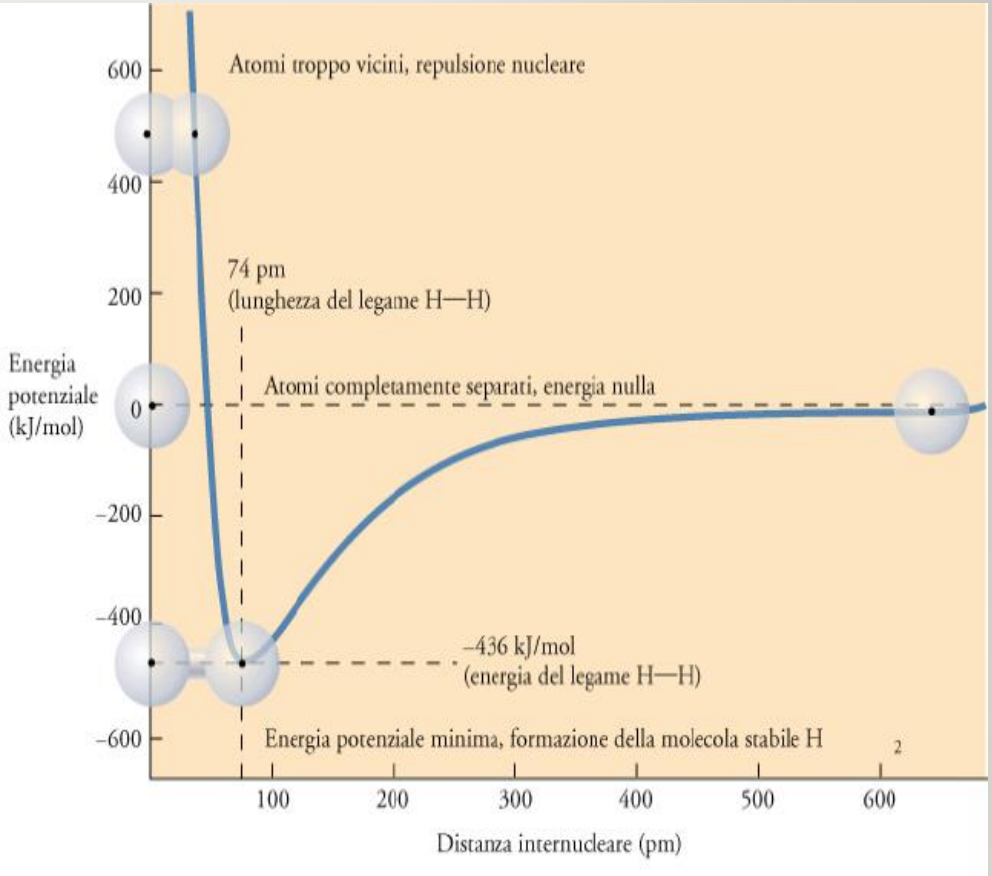
- Prendiamo come esempio il sodio (Na)
- Il sodio è un metallo che ha un elettrone in eccesso che perde con grande facilità formando cationi Na^+
- Tanti atomi insieme formeranno un aggregato di moltissimi cationi disposti in modo ordinato, praticamente cristallino
- Una nuvola di elettroni si disperderà su tutto il solido che saranno messi in comune, condivisi da tutti i cationi



MOLTE COSE SONO SPIEGATE

- I metalli
  - conducono bene la corrente anche allo stato solido
  - Conducono bene anche il calore
  - Sono lucenti
  - Sono duttili e malleabili
  - Formano facilmente leghe (soluzioni solide)

Un legame viene caratterizzato dalla sua **energia di legame** e dalla **distanza di legame**, distanza internucleare fra gli atomi coinvolti.



La distanza di legame e l'energia di legame dipendono sia dalle **dimensioni degli atomi** legati che dall'**ordine di legame, cioè dal numero di legami che uniscono due atomi**

L'energia di legame è l'energia che deve essere fornita al sistema A-B per rompere il legame e separare completamente gli atomi. Quanto maggiore è questa energia tanto più forte è il legame.

Lunghezze di legame e Energie di legame

Legame	Lunghezza (pm)	Entalpia di legame ($kJ\ mol^{-1}$)	Ordine di legame
C—C	154	347	1
C=C	135	522	2
C≡C	121	961	3
N—N	147	159	1
N=N	124	418	2
N≡N	110	942	3
H—H	74	435	1
F—F	142	155	1
Cl—Cl	199	242	1
Br—Br	228	192	1
I—I	267	150	1
H—F	92	564	1
H—I	161	297	1
H_2O	96	469*	1
NH_3	101	389*	1
CH_4	109	414*	1

* Entalpia di legame H—X media.

In genere, quanto più il legame è forte tanto più esso è corto. I legami multipli sono più corti dei semplici tra atomi degli stessi elementi.

Con l'aumentare del raggio atomico, la lunghezza di legame aumenta scendendo lungo un gruppo.

Spiegare l'esistenza delle molecole in termini di condivisione di un ben preciso numero di coppie elettroniche risulta talvolta un'eccessiva semplificazione.

CONCLUSIONI

- **Il legame chimico coinvolge gli elettroni di valenza**
- **I legami covalenti formano le molecole**
- **Alla formazione di legami covalenti partecipano principalmente i non-metalli**
- **La polarità dei legami influenza le molecole**.

I LIMITI DELLA TEORIA DI LEWIS

- Mediante la teoria di Lewis, per esempio, non è possibile spiegare le uguali lunghezze dei legami, determinate sperimentalmente, in una molecola come O_3.

I dati indicano che i due legami tra gli atomi di ossigeno sono identici e che la loro lunghezza è circa a metà tra quella di un legame semplice e quella di uno doppio.

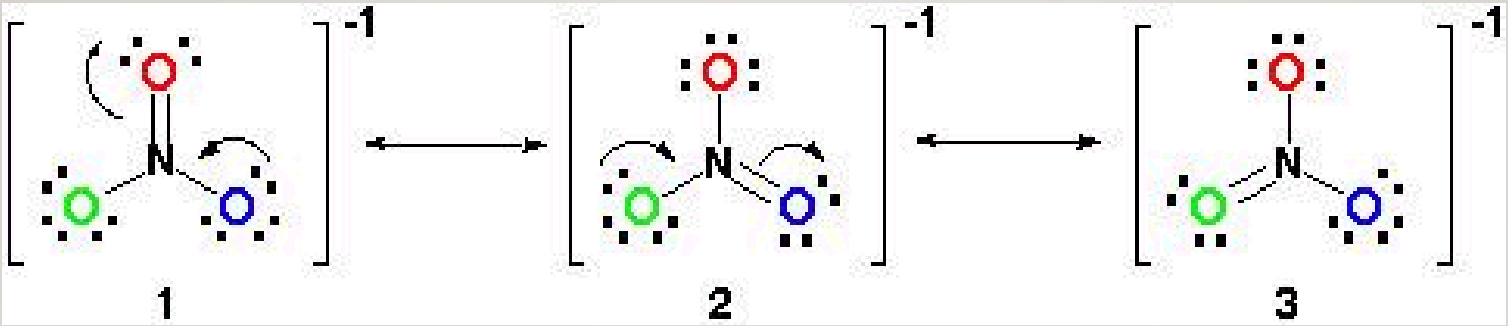
Per risolvere il problema si utilizza il concetto di ibrido di risonanza. Poiché non è possibile distinguere un legame dall'altro, si possono scrivere due strutture, dette **forme limite**, che si differenziano soltanto per la posizione del doppio legame:

RISONANZA

Utilizzando le regole indicate si ottengono spesso strutture asimmetriche, ovvero strutture dove atomi uguali hanno un ordine di legame diverso

Questo NON corrisponde alla realtà fisica, che si puo' misurare sperimentalmente

Ione nitrato: NO_3^-



La risonanza: la vera formula molecolare è intermedia fra le **formule limite** possibili. Le formule limite hanno uguale disposizione spaziale degli atomi

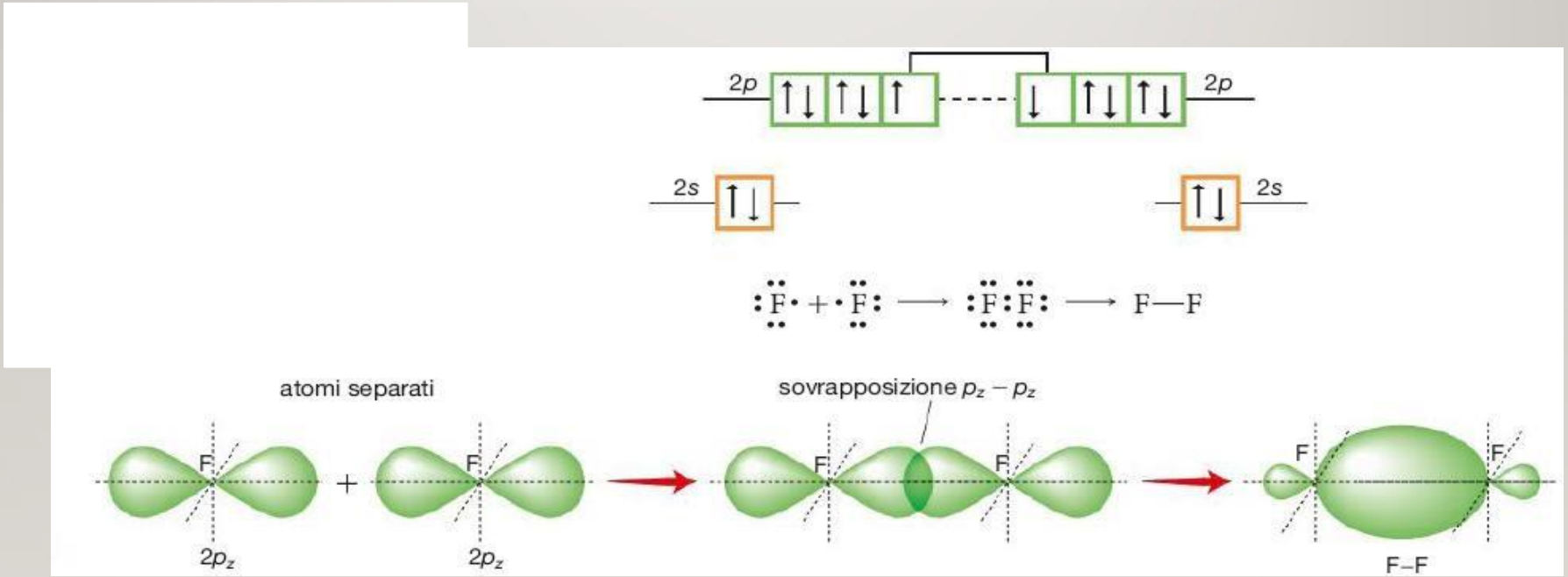
IL LEGAME CHIMICO SECONDO LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

Nel 1930, Linus Pauling propone la **teoria del legame di valenza** (o **VB**, da *Valence Bond*). In accordo con la teoria VB, un legame covalente si forma fra due atomi quando una coppia di elettroni con spin opposto è condivisa per parziale sovrapposizione di due orbitali atomici.

Maggiore è la sovrapposizione degli orbitali atomici, maggiore è la forza del legame e la stabilità della molecola.

LE MOLECOLE DIATOMICHE SECONDO LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

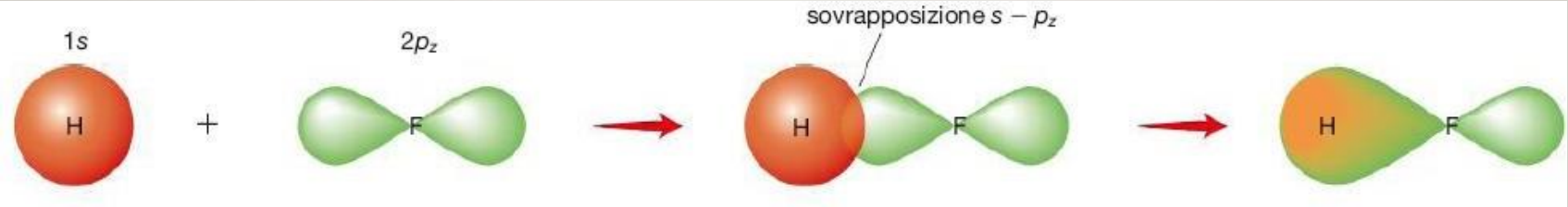
La formazione del legame nella molecola di fluoro.



Gli orbitali atomici di tipo *p* sono sovrapposti in modo coassiale (testa-testa).

LE MOLECOLE DIATOMICHE SECONDO LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

La formazione del legame nella molecola di HF.

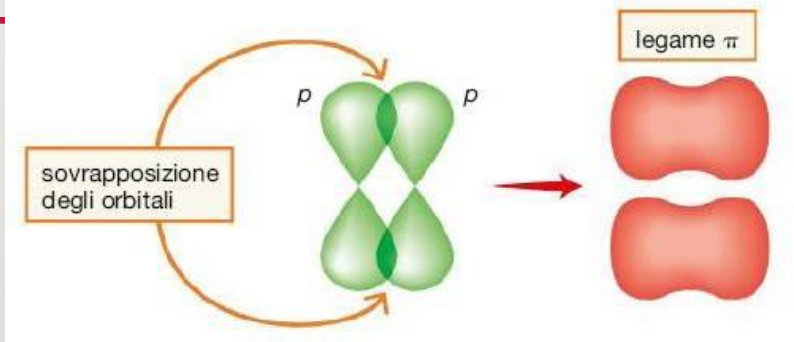


In un **legame** σ la distribuzione elettronica è concentrata lungo l'asse di legame ed è disposta in modo simmetrico intorno a esso.

Tutti i legami covalenti semplici sono legami σ.

LE MOLECOLE DIATOMICHE SECONDO LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

Se gli orbitali atomici di tipo *p* si sovrappongono in modo parallelo, il legame è denominato π.



In un **legame π** la distribuzione elettronica è concentrata in due zone situate da parti opposte rispetto all'asse di legame.

Il legame π spiega la formazione di legami multipli.

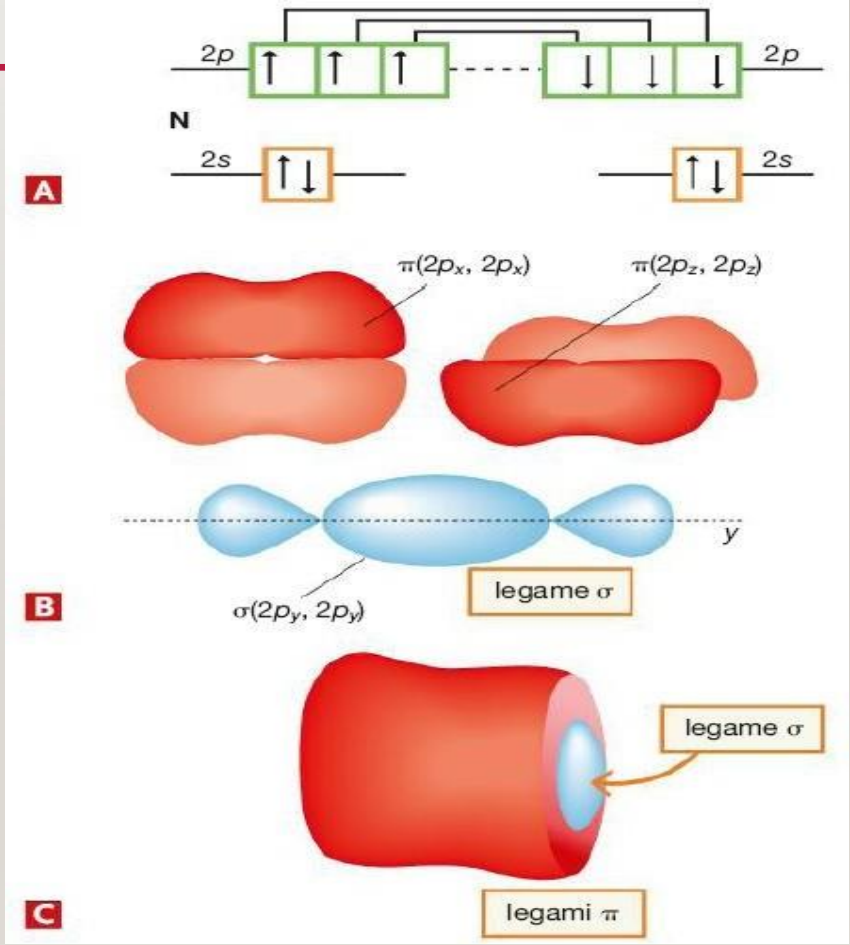
LE MOLECOLE DIATOMICHE SECONDO LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

Formazione del legame nella molecola di azoto.

A Rappresentazione degli elettroni di valenza;

B formazione dei legami σ e π;

C rappresentazione della molecola di N_2.



LE MOLECOLE DIATOMICHE SECONDO LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

In base alla teoria del legame di valenza, si ha che:

- ogni legame semplice è un legame di tipo σ;
- ogni legame doppio è costituito da un legame σ e da un legame π;
- ogni legame triplo è costituito da un legame σ e da due legami π.

Il metodo utilizzato non è in grado di spiegare le proprietà delle molecole poliatomiche. Pauling propone quindi di combinare un numero adeguato di orbitali atomici puri.

L'IBRIDAZIONE DEGLI ORBITALI ATOMICI

Gli **orbitali atomici ibridi** sono funzioni matematiche che derivano dalla somma algebrica di un certo numero di orbitali atomici aventi energia simile.

Gli orbitali atomici da ibridare:

- devono avere energie confrontabili, cioè devono possedere lo stesso numero quantico principale;
- devono essere utilizzati per formare legami covalenti oppure per ospitare coppie elettroniche libere;
- sono diretti dall'atomo centrale verso gli atomi esterni, in modo da garantire una migliore sovrapposizione con i loro orbitali e la formazione di legami più forti.

L'IBRIDAZIONE DEL CARBONIO

La struttura elettronica del carbonio è:

$$_6C = 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$$

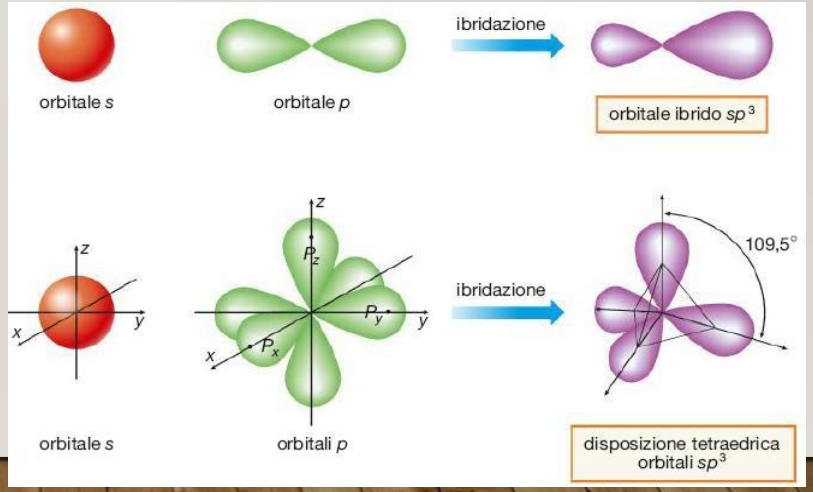
Se si immagina di fornire l'energia necessaria a eccitare uno dei suoi elettroni 2*s*, questo può essere «promosso» nell'orbitale 2*p* vuoto.

L'atomo di carbonio eccitato ha ora quattro orbitali semipieni, che possono originare altrettanti legami covalenti.

L'IBRIDAZIONE DEL CARBONIO

La geometria tetraedrica dei legami nei composti del carbonio si ottiene combinando tra loro i suoi tre orbitali atomici 2*p* con l'orbitale 2*s*: si formano quattro nuovi orbitali, chiamati **orbitali ibridi *sp*³**.

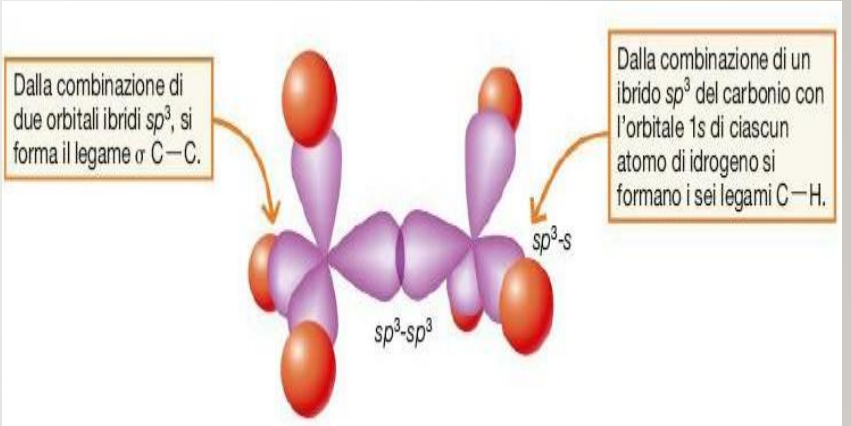
Gli orbitali *sp*³ hanno per ¼ le caratteristiche dell'orbitale 2*s* e per ¾ le caratteristiche dei 2*p*, si estendono in direzione dei vertici di un tetraedro e hanno energia intermedia fra quella dell'orbitale *s* e quella degli orbitali *p* da cui derivano.

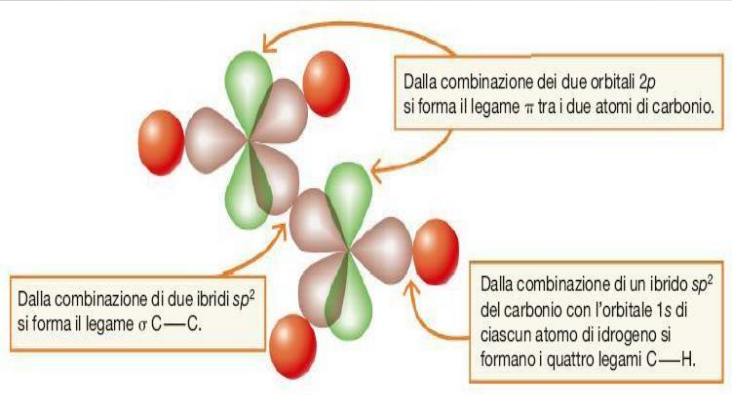


Nel metano, ognuno degli ibridi *sp*³ dell'atomo di carbonio si somma con l'orbitale 1*s* di un atomo di idrogeno e si ottengono quattro legami sigma con la stessa lunghezza di legame (1,095 Å) e la stessa energia di legame (435 kJ/mol).

L'ibridazione del carbonio

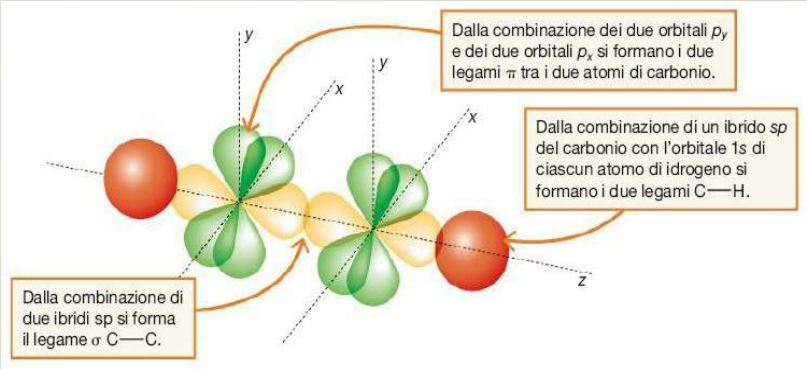
Il carbonio utilizza orbitali ibridi sp^3 in tutti i composti in cui forma quattro legami singoli con altri quattro atomi, come nella molecola di **etano**:





Quando il carbonio è legato ad altri tre atomi, utilizza orbitali ibridi sp^2, come nella molecola di **etene**:

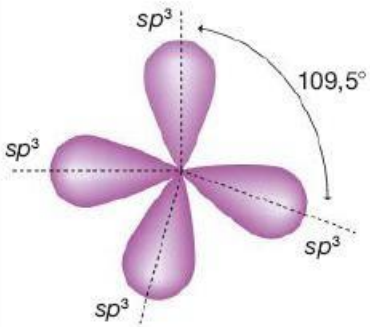
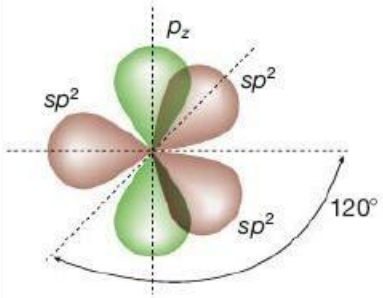
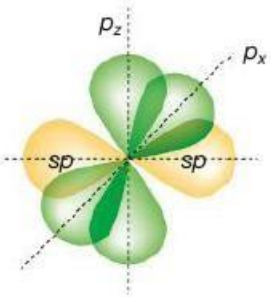
L'**etino** è una molecola in cui il carbonio si lega a solo due atomi, con orbitali ibridi *sp*, in una geometria lineare:



L'ibridazione del carbonio

<u>Più in generale</u> si può affermare che, in base alla teoria del legame di valenza:

- un legame doppio consiste sempre di un legame σ e un legame π, mentre un legame triplo consiste di un legame σ e due legami π;
- un legame π si forma per sovrapposizione laterale di orbitali *p* non ibridati;
- se è presente un legame multiplo, gli atomi coinvolti avranno ibridazione sp^2 o *sp*.

	Ibrido sp^3	Ibrido sp^2	Ibrido *sp*
			
Geometria	tetraedrica	triangolare planare	lineare
Ibridazione	↑ ↑ ↑ ↑ sp^3	↑ ↑ ↑ ↑ sp^2 p_z	↑ ↑ ↑ ↑ *sp* p_y p_z
Natura dei legami	4 legami σ 0 legami π	3 legami σ 1 legami π	2 legami σ 2 legami π
Numero orbitali *p* non ibridati	0	1	2
esempio	metano	etene	etino

L'IBRIDAZIONE DEGLI ORBITALI ATOMICI

La geometria triangolare piana del composto BH_3 si ottiene combinando tra loro due orbitali atomici 2*p* con l'orbitale 2*s*: si formano tre nuovi orbitali, chiamati **orbitali ibridi *sp*²** le cui rappresentazioni giacciono su uno stesso piano, a 120° l'una dall'altra; perpendicolarmente al piano, si posiziona la rappresentazione del restante orbitale 2*p* non ibridato.

La geometria lineare del dicloruro di berillio, $BeCl_2$, deriva dagli **orbitali ibridi *sp***, che risultano dalla combinazione di un orbitale *s* e di uno *p*. Le rappresentazioni degli ibridi *sp* si dispongono da parti opposte rispetto al nucleo, con un angolo di 180° ; le altre due rappresentazioni relative agli orbitali 2*p* non ibridati sono perpendicolari tra loro e a quelle dei due ibridi *sp*.

L'ibridazione degli orbitali atomici

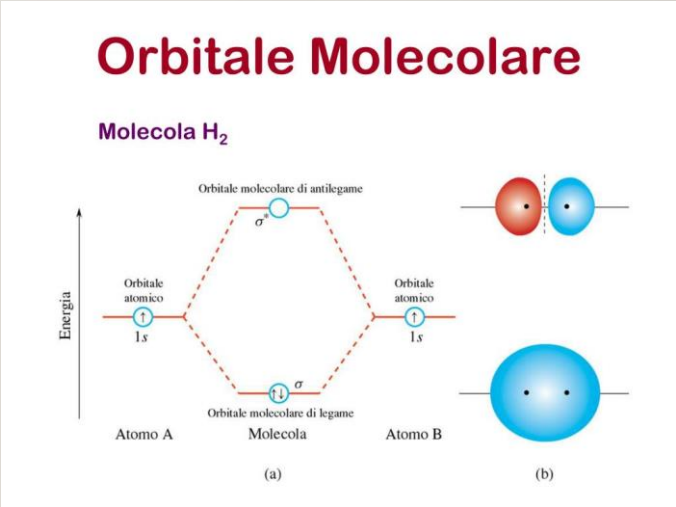
Orbitali ibridi formati da orbitali atomici *s* e *p* a confronto.

Ibrido	Numero di orbitali ibridi	Geometria della molecola	Angoli di legame
sp	2	lineare	180°
sp^2	3	triangolare piana	120°
sp^3	4	tetraedrica	109,5°

LA TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

Gli elettroni sono descritti da funzioni specifiche, chiamate orbitali molecolari, ciascuna delle quali è caratterizzata da determinati numeri quantici.

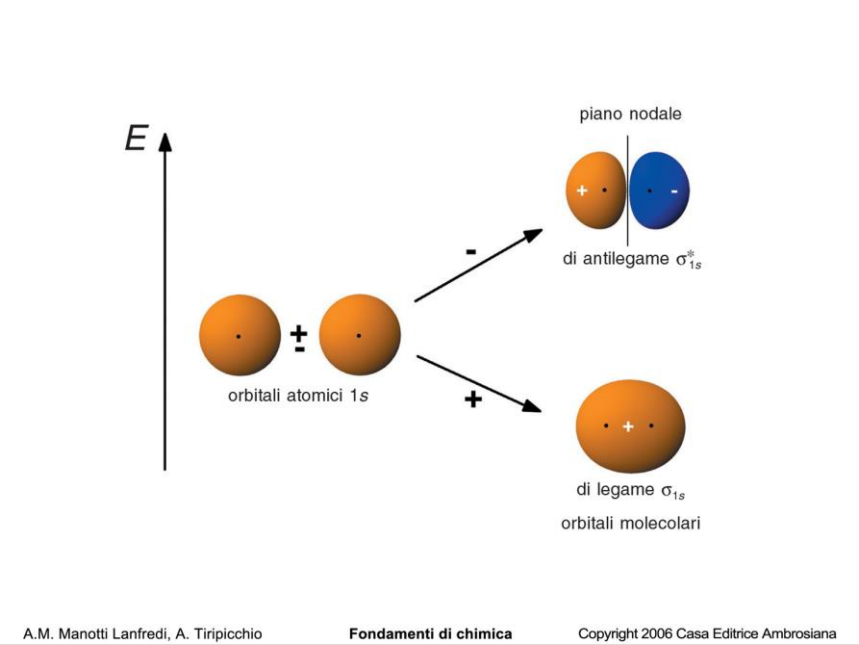
L'**orbitale molecolare di legame** è una funzione d'onda che può essere espressa come somma delle funzioni orbitali degli atomi che costituiscono la molecola.



LA TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

Come gli orbitali atomici sono funzioni matematiche che descrivono il comportamento di un elettrone in un atomo così gli orbitali molecolari descrivono il comportamento di un elettrone nella molecola.

Gli orbitali molecolari si ottengono con un procedimento matematico di combinazione lineare degli orbitali atomici.



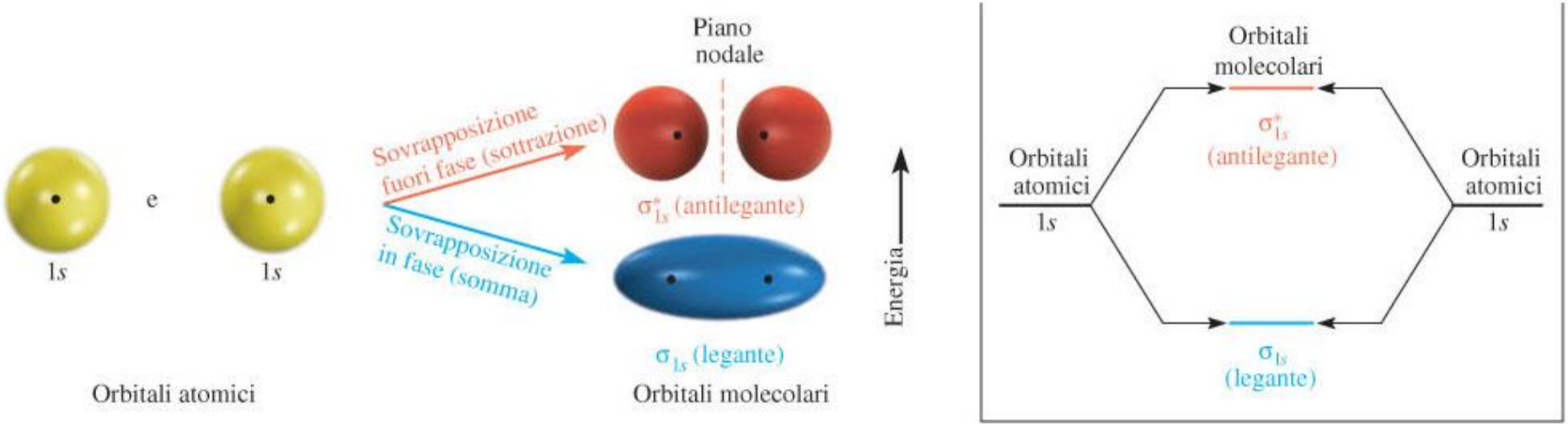
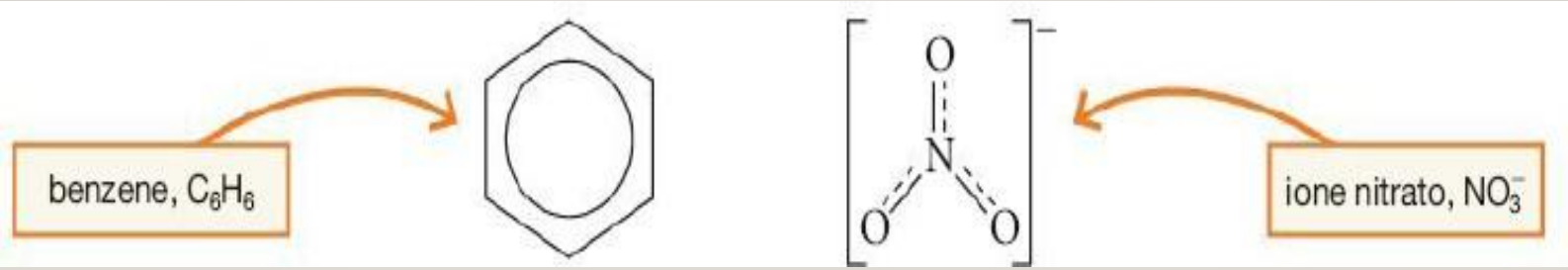


Figura 9-2 Diagramma di orbitali molecolari per la combinazione degli orbitali atomici 1*s* in due atomi identici (sulla sinistra) a dare due OM. Uno è un orbitale di legame, σ_{1s} (blu), risultante dalla somma delle funzioni d'onda degli orbitali 1*s*. L'altro è un orbitale di antilegame, σ^*_{1s} (rosso), ad energia più elevata, risultante dalla sottrazione delle funzioni d'onda che descrivono la combinazione degli orbitali 1*s*. In tutti gli orbitali molecolari di tipo σ, la densità elettronica è simmetrica rispetto ad una linea immaginaria che unisce i due nuclei. I termini "sottrazione di onde", "fuori fase" e "interferenza distruttiva nella regione tra i nuclei" si riferiscono tutti alla formazione di un OM di antilegame. I nuclei sono rappresentati con punti.

LA TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

Gli orbitali molecolari sono diversi per energia, forma e simmetria dagli originali orbitali atomici.

Si supera il concetto di risonanza e gli elettroni possono essere delocalizzati, cioè condivisi fra più di due atomi.

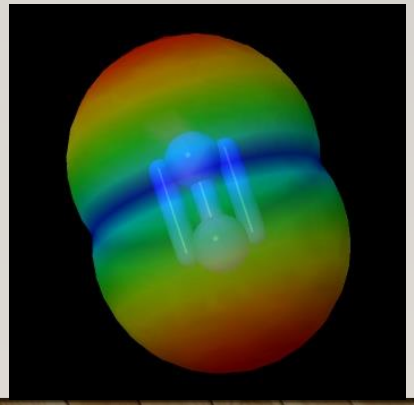


LA TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

VANTAGGI: La teoria MO permette di interpretare alcuni fenomeni sperimentali come le proprietà paramagnetiche dell'ossigeno (cioè la capacità di essere attratto entro un campo magnetico).

Il **paramagnetismo** si manifesta, infatti, quando un atomo o una molecola presentano un elettrone spaiato.

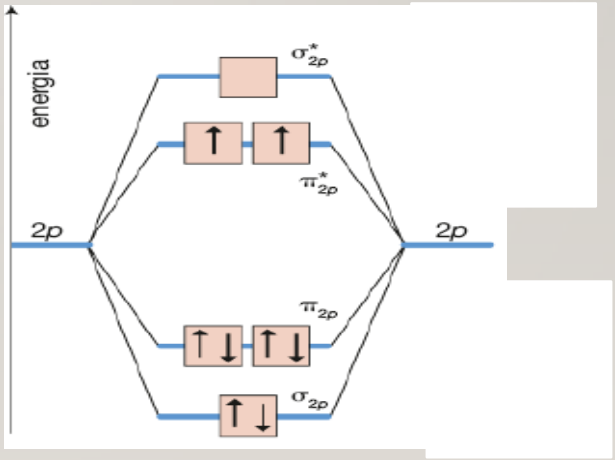
Le sostanze **diamagnetiche**, invece, non contengono elettroni spaiati e sono respinte da un campo magnetico.



LA TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

La struttura di Lewis di O_2 prevede che tutti gli elettroni siano accoppiati, ma l'evidenza sperimentale suggerisce la presenza di elettroni spaiati.

In base alla teoria MO, dalla combinazione degli orbitali atomici 2*s* e 2*p* dei due atomi di ossigeno si formano otto orbitali molecolari: due orbitali σ e due orbitali π, chiamati **orbitali di legame**, a bassa energia, e due orbitali π* e due orbitali σ*, chiamati **orbitali di antilegame**, con energia superiore rispetto agli orbitali atomici di partenza.



Il diagramma degli orbitali molecolari a più alta energia che si ottiene per la molecola di ossigeno, O_2. I due elettroni spaiati nei due orbitali di antilegame π^*_{2p} conferiscono all'ossigeno proprietà magnetiche.