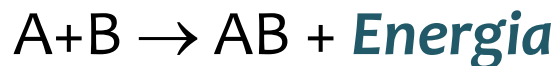




# **IL LEGAME CHIMICO**

# Il legame chimico

Il **legame chimico** è la forza che mantiene uniti gli atomi che formano i composti. La tendenza che gli atomi mostrano a formare molecole, legandosi spontaneamente mediante legami chimici, può essere ricondotta alla generale tendenza di un sistema a raggiungere una situazione stabile, a minore contenuto di energia; infatti l'energia della molecola così formata è inferiore rispetto a quella dei due atomi isolati.

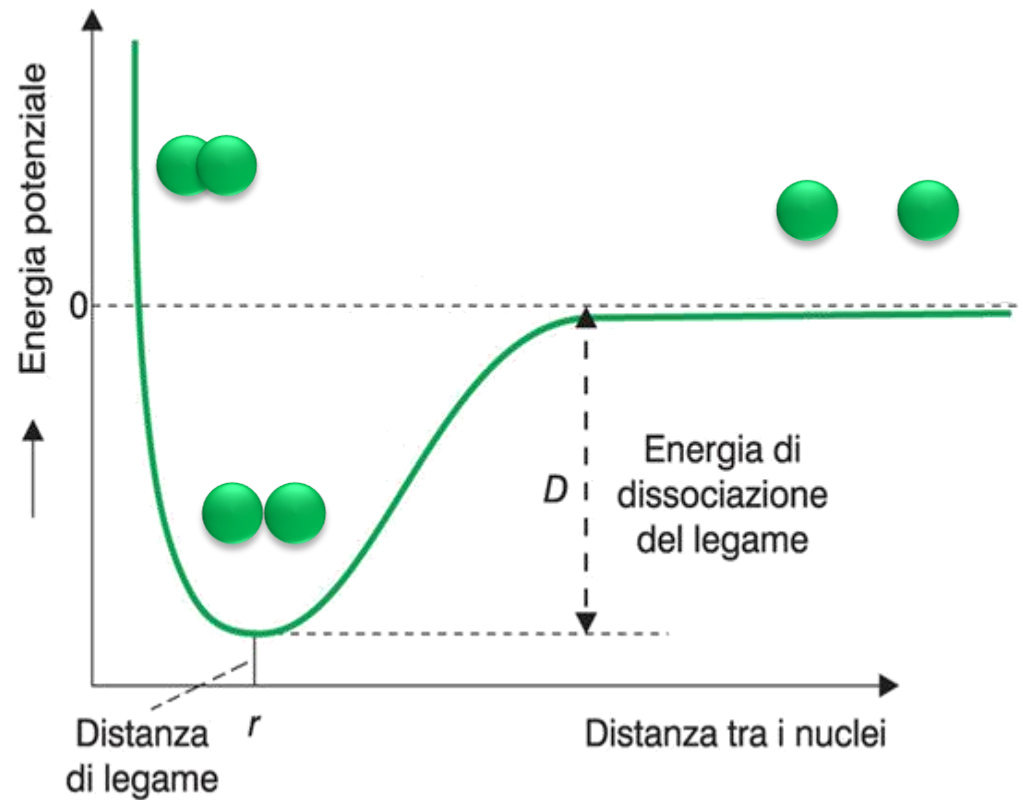
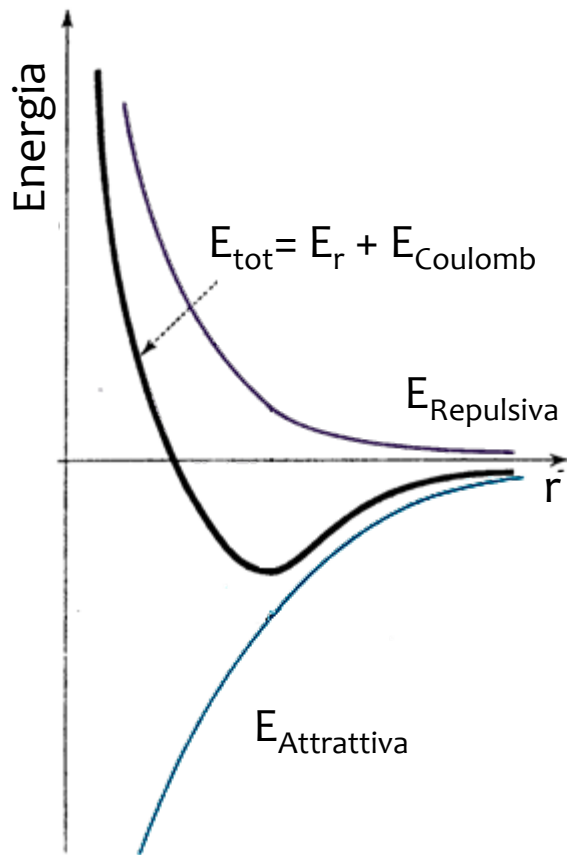


Il sistema ottenuto è più stabile di quello di partenza, dato che una parte della sua energia è stata ceduta all'ambiente esterno.

Si definisce **energia di legame** la quantità di energia necessaria per rompere una mole di legami del tipo considerato .

# Energia di legame

## Curva di Morse

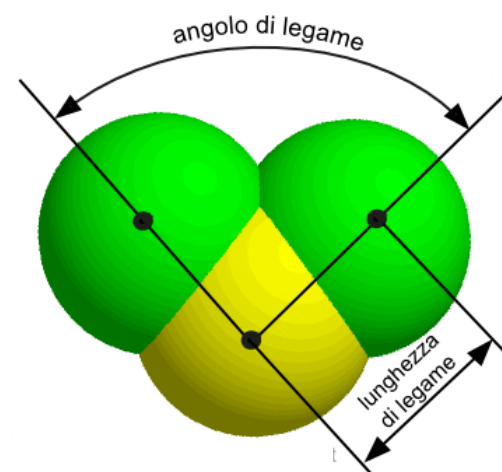


# Parametri di legame

**Energia di legame:** energia necessaria per rompere un legame portando i due atomi (allo stato gassoso) a distanza infinita. È anche detta energia di dissociazione. **Maggiore è l'energia di legame, più questo è stabile**

**Distanza di legame:** distanza media fra i nuclei di due atomi (o ioni) in una molecola o in un cristallo. **Più un legame è corto, più è forte.**

**Angolo di legame:** è l'angolo formato dagli assi congiungenti i nuclei degli atomi legati. Definisce la geometria della molecola nello spazio



# Come si formano i legami

**Teorie del legame:** modelli, a complessità crescente, per spiegare come gli atomi si legano fra loro a formare molecole, perché certe combinazioni sono favorevoli ed altre no, che tipo di geometria assumerà la molecola nello spazio.

## Teoria del legame di Valenza (VB)

G.N. Lewis 1916

La teoria VB prevede che gli atomi che costituiscono la molecola conservino intatta la struttura elettronica interna, e che si leghino fra loro mediante elettroni esterni dando luogo a legami fra coppie di atomi, che nel loro insieme costituiscono la struttura portante della molecola.

*Si tratta di un modello relativamente semplice secondo il quale gli elettroni degli strati interni dell'atomo non risentono del riarrangiamento degli elettroni di valenza. Si tratta ovviamente di una approssimazione grossolana, che però consente di predire con buona approssimazione la geometria della molecola e le sue proprietà*

# Come si formano i legami

## Teoria dell'orbitale molecolare MO

*E.V. Condon, W. Heitler, F. London 1927*

La teoria MO, prevede che nella formazione della molecola, gli atomi non conservino la loro identità, che tutti i loro elettroni si distribuiscano su nuovi orbitali, *molecolari*, che, estesi alla intera molecola, costituiscono nel loro insieme l'elemento legante di tutti i nuclei. Nella teoria MO la struttura della molecola è concepita in maniera analoga alla struttura dell'atomo: in questo esiste un nucleo attorno al quale gli elettroni sono distribuiti su orbitali *atomici* monocentrici; nella molecola esiste un insieme di nuclei attorno ai quali sono distribuiti, su orbitali *molecolari* policentrici, gli elettroni che appartenevano ai singoli atomi che la costituiscono.

*La teoria MO è più completa e ha di conseguenza capacità predittive molto maggiori rispetto alla teoria VB, tuttavia risulta anche molto più complessa*

# Classificazione dei legami

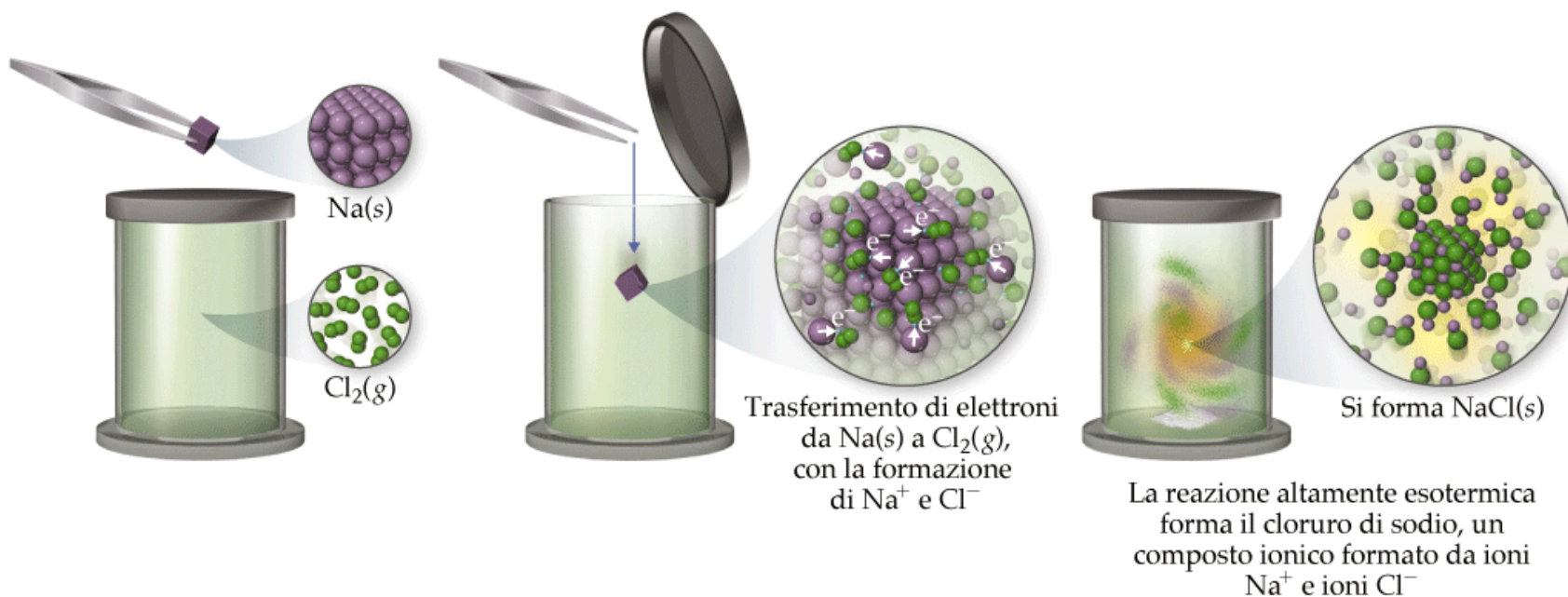
Gli atomi formano spontaneamente legami chimici se questo consente loro di raggiungere uno stato a minore energia. In pratica tutti gli atomi tendono a raggiungere la configurazione elettronica più stabile che corrisponde a quella a 8 elettroni  $ns^2 np^6$  nota come **ottetto** quindi, tranne i gas nobili che già la detengono, tutti gli altri atomi cercano di raggiungerla cedendo, acquistando o mettendo in comune elettroni dello strato di valenza.

Periodo	GRUPPO IA				metalli alcalini		non metalli				VIII A										
	1		2		metalli alcalino-terrosi		alogeni				2										
	1		2		metalli del blocco d		gas nobili				He										
	3		4		metalli del blocco p		lantanidi		blocco f		5										
	11		12		metalloidi		attinidi				10										
IDROGENO		BERILLIO								BORO		CARBONIO		AZOTO		OSSIGENO		FLUORO		Ne	
Li		Be										B		C		N		O		F	
Na		Mg		III B		IV B		V B		VI B		VII B		VIII B		I B		II B		Al	
SODIO		MAGNESIO																		Ar	
K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu	
POTASSIO		CALCIO		SCANDIO		TITANIO		VANADIO		CROMO		MANGANESE		FERRO		COBALTO		NICKEL		RAME	

- metalli alcalini
  - metalli alcalino-terrosi
  - metalli del blocco d
  - metalli del blocco p
  - metalloidi
  - non metalli
  - alogeni
  - gas nobili
  - lantanidi
  - attinidi
- blocco f

# Il legame ionico

Il legame ionico è un legame chimico di natura elettrostatica che si instaura fra due atomi a seguito del trasferimento di un elettrone dall'uno all'altro.



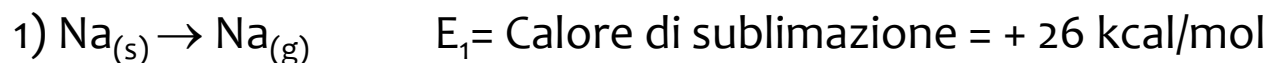
La formazione di un legame ionico può avvenire fra un elemento con **bassa energia di ionizzazione** che cede con facilità un elettrone e uno con **elevata affinità elettronica** che con altrettanta facilità lo acquista.



# Il legame ionico

A seguito dello scambio di elettroni il Na ha raggiunto la configurazione elettronica del gas nobile che lo precede (Ne,  $2s^2 2p^6$ ) e il Cl di quello che lo segue (Ar,  $3s^2 3p^6$ ).

## Bilancio di Energia



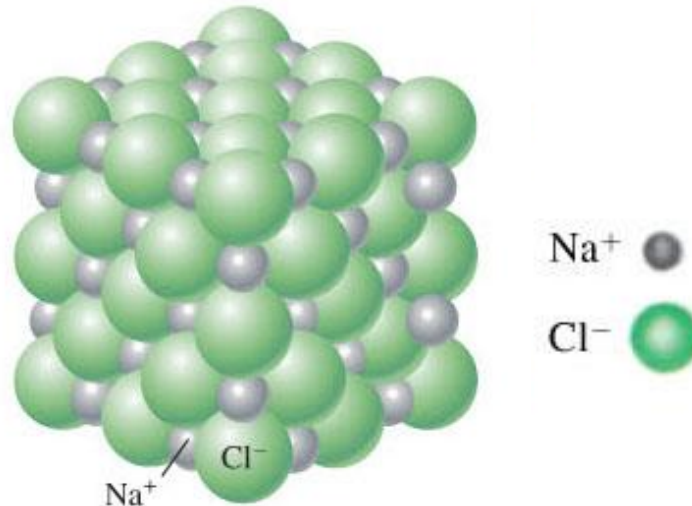
$$E_{\text{tot}} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 = +84.4 \text{ kcal/mol}$$

} 172.6 kcal/mol

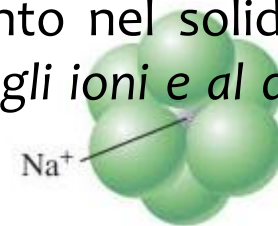
L'energia liberata dall'acquisto di un elettrone da parte del cloro è minore di quella investita per i passaggi iniziali

# Il legame ionico

## Energia reticolare



L'entità dell'energia reticolare di un solido dipende dalle cariche degli ioni, dalle loro dimensioni e dal loro posizionamento nel solido, in particolare l'energia *aumenta all'aumentare della carica degli ioni e al diminuire dei loro raggi atomici*.



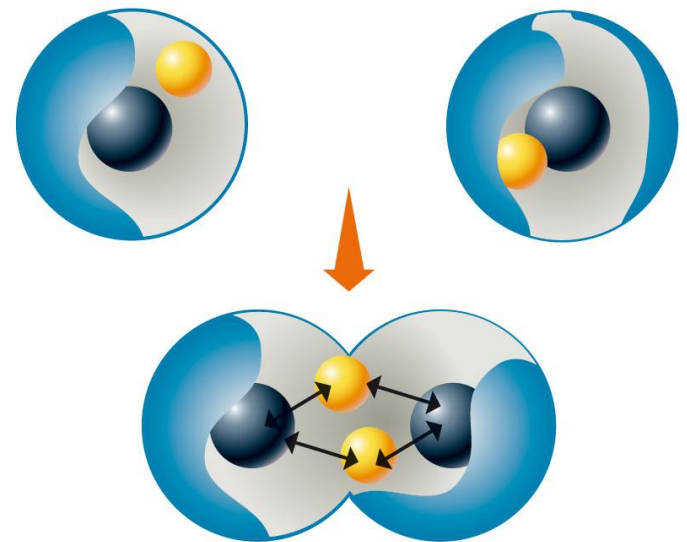
Per NaCl  $E_{\text{ret}} = -188 \text{ Kcal/mol}$  per cui  $E_{\text{tot}} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_{\text{ret}} = -103.6 \text{ kcal/mol}$

# Il legame covalente

Nel legame covalente gli elettroni responsabili del legame sono condivisi tra i due atomi legati: essi percorrono nel tempo lo spazio intorno a entrambi gli atomi, nonché la regione spaziale compresa tra i due atomi.

Gli elettroni che vengono messi in comune sono *elettroni spaiati*.

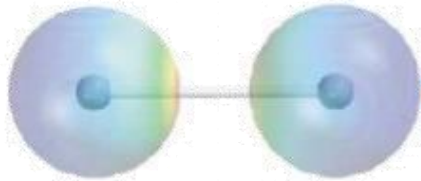
Quando i due atomi si avvicinano a sufficienza, avviene una parziale sovrapposizione dei due orbitali atomici in cui si trovano gli elettroni spaiati: i due orbitali atomici si compenetrano l'un l'altro in una certa regione di spazio, che apparterrà contemporaneamente a entrambi gli atomi (orbitale molecolare) e di conseguenza gli elettroni apparterranno ai due atomi



# Il legame covalente

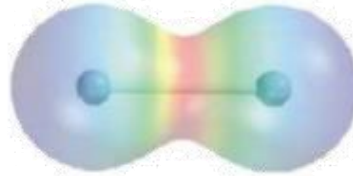
## Formazione di una molecola $H_2$

1.



Atomi separati: ognuno ha una configurazione  $1s^1$

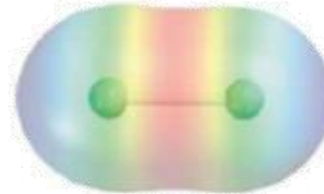
2.



Quando i due atomi cominciano ad avvicinarsi i loro orbitali  $s$  cominciano a sovrapporsi. Ognuno degli elettroni comincia a sentire la forza di attrazione di due nuclei

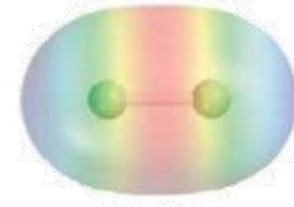
Quando i due atomi sono sufficientemente vicini da dare una sovrapposizione consistente, diventa visibile la concentrazione di densità elettronica nella regione internucleare.

3.



La molecola di  $H_2$  si è formata. La densità elettronica nella regione fra i nuclei è la massima possibile e i nuclei sono alla distanza che corrisponde al minimo della curva di Morse ( $0.74 \text{ \AA}$ ) che risulta minore della somma dei raggi degli atomi isolati

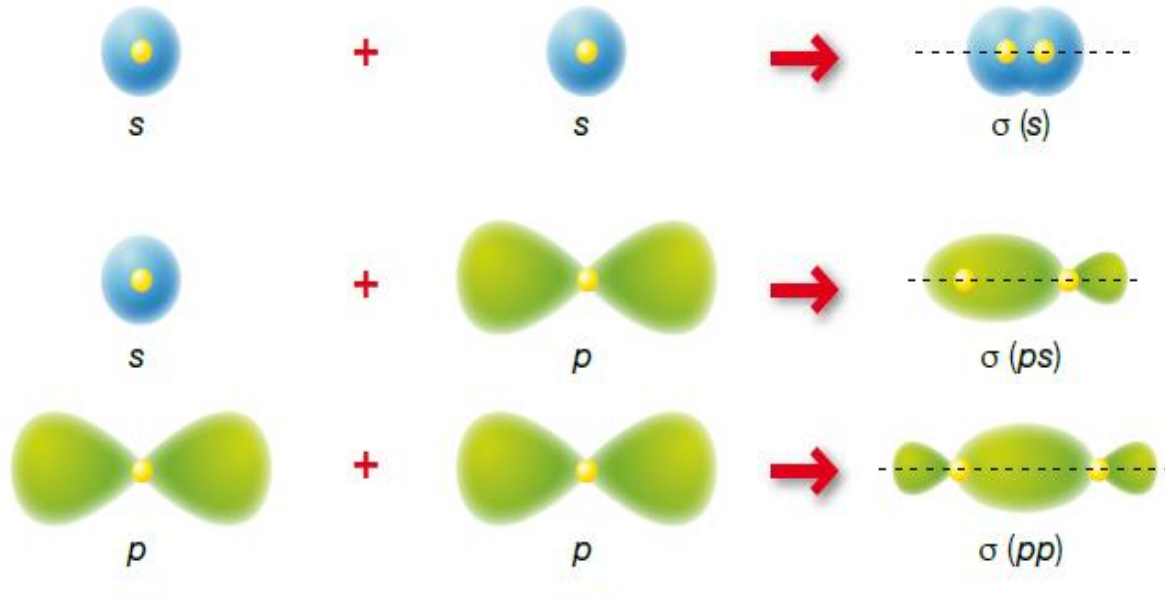
4.



# Il legame covalente

## *Sovrapposizione degli orbitali*

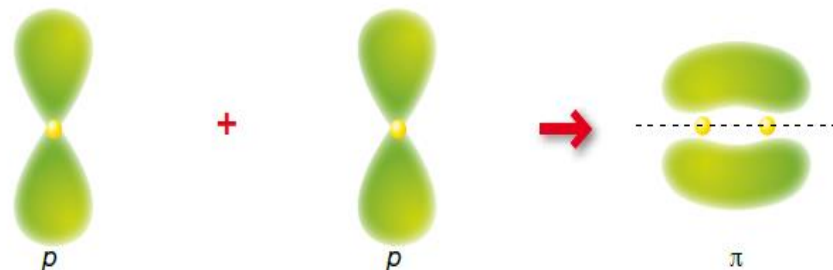
Dalla sovrapposizione di orbitali atomici lungo la congiungente dei due nuclei in interazione si forma un **legame  $\sigma$**



La retta che collega idealmente i due nuclei impegnati nel legame (asse di legame) è avvolta completamente dalla nuvola elettronica dell'orbitale molecolare.

# Il legame covalente

Alcuni atomi possono formare legami multipli. **Dopo la formazione di un legame  $\sigma$** , gli atomi possono avere ancora a disposizione uno o due elettroni da condividere. In questo caso formeranno uno (o due) **legami  $\pi$**  per sovrapposizione “laterale” di orbitali p semipieni paralleli fra loro e perpendicolari all’asse del legame  $\sigma$ .

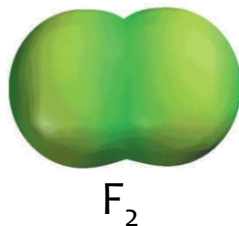


L’orbitale molecolare corrispondente si estende sopra e sotto il piano contenente i due nuclei (e il legame  $\sigma$ ). La contemporanea presenza di un legame  $\sigma$  e di uno  $\pi$  produce un **legame doppio**. Se è possibile formare un terzo legame  $\pi$  fra orbitali p opportunamente disposti si parla di **legame triplo**.

# Il legame covalente

## *legami omo- ed eteronucleari*

Se il legame covalente coinvolge due atomi identici, **legame omonucleare**, gli elettroni che vengono messi in comune fra i due atomi vengono attratti con la stessa forza da entrambi i nuclei e, perciò, vengono ad essere condivisi equamente fra i due atomi → c'è una distribuzione simmetrica della nube elettronica e la molecola oltre che neutra risulta **apolare**



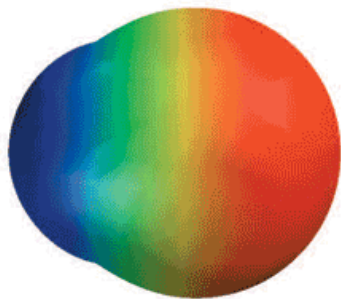
Se nel legame sono coinvolti due atomi diversi ci sarà una differenza, per quanto piccola, nella loro tendenza ad attrarre gli elettroni condivisi per cui la nube elettronica sarà più addensata attorno ad uno, che assumerà una parziale carica negativa, che non all'altro che avrà una parziale carica positiva. La molecola, sebbene neutra, è un **dipolo**.



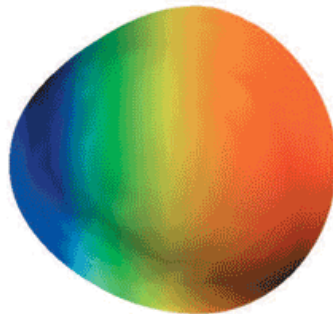
# Il legame covalente

## *legami omo- ed eteronucleari*

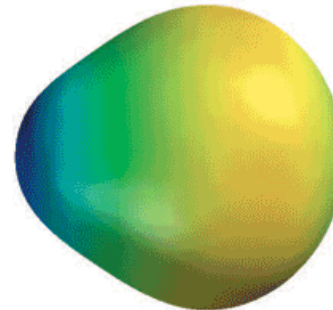
L'**elettronegatività** quantifica la tendenza di un atomo *in legame* ad attrarre la carica elettronica condivisa su di sé. Maggiore è la differenza di elettronegatività fra due atomi in legame maggiore sarà la separazione di carica che lo caratterizza e maggiore il carattere polare della molecola.



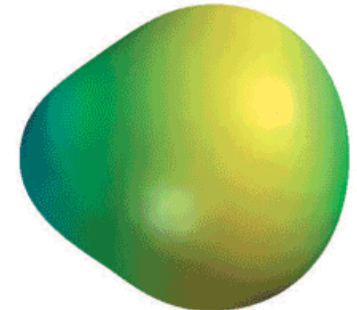
HF



HCl



HBr



HI



***Un legame eteropolare è più forte di un legame omopolare*** a causa del contributo energetico aggiuntivo legato all'attrazione elettrostatica fra cariche (parziali) opposte.



# Il legame covalente

## *legami omo- ed eteronucleari*

L'entità del contributo polare può essere determinato sperimentalmente. L'energia di un legame puro è data da:

$$E_{A-B} = \sqrt{E_{A-A} \cdot E_{B-B}}$$

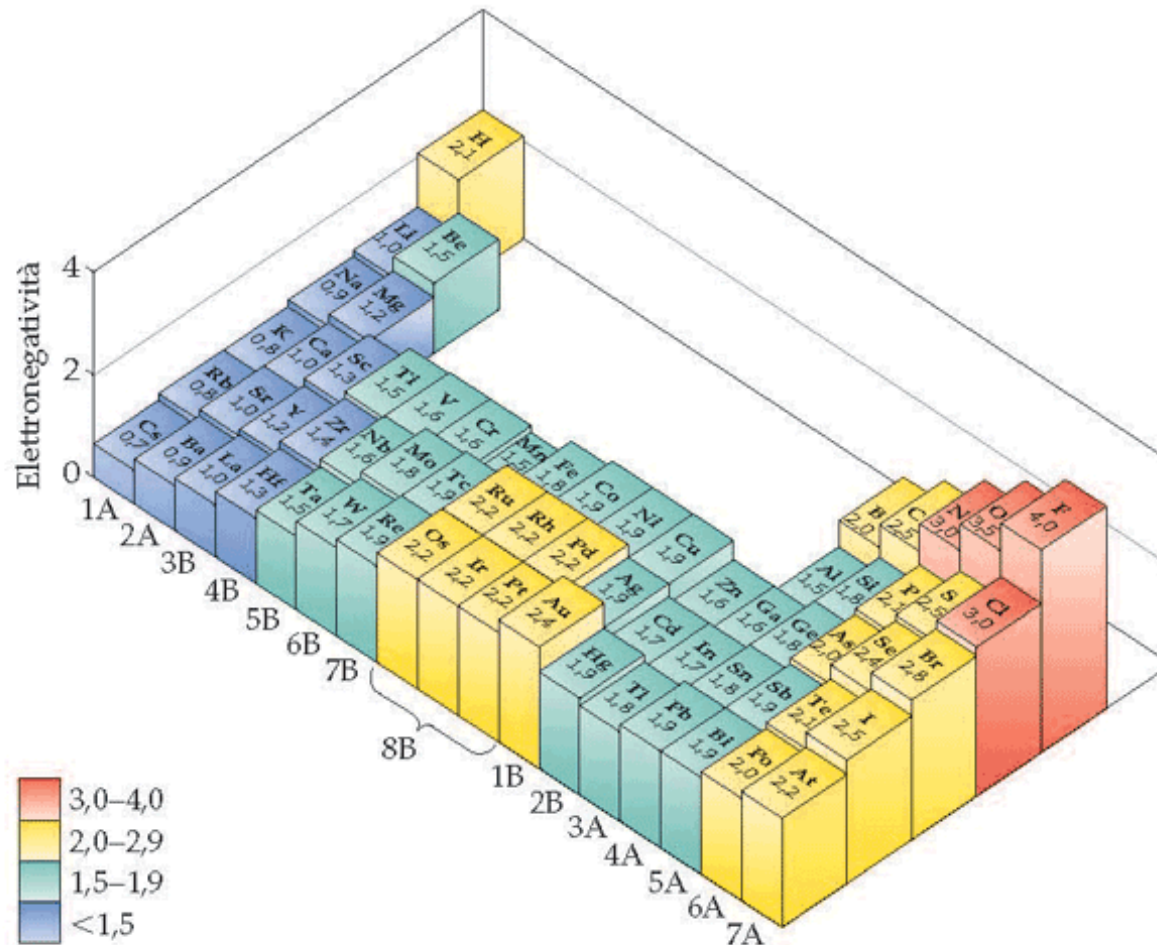
L'energia misurata sperimentalmente per legami eteropolari è sempre superiore a quella teorica di un certo valore  $\Delta$  che viene detto **surplus di energia** e che è legato all'elettronegatività dalla relazione di Pauling:

$$|x_A - x_B| = 0.1\sqrt{\Delta}$$

Dove  $x_A$  e  $x_B$  sono le elettronegatività dei due atomi in legame. **Non è possibile determinare l'elettronegatività in maniera assoluta.** La scala relativa più utilizzata è quella di Pauling che usa l'idrogeno ( $x=2.1$ ) come elemento di riferimento.

# Il legame covalente

## Elettronegatività



# Il legame covalente

## *energie di legame*

### Legami singoli

C—H	413	N—H	391	O—H	463	F—F	155
C—C	348	N—N	163	O—O	146		
C—N	293	N—O	201	O—F	190	Cl—F	253
C—O	358	N—F	272	O—Cl	203	Cl—Cl	242
C—F	485	N—Cl	200	O—I	234		
C—Cl	328	N—Br	243			Br—F	237
C—Br	276			S—H	339	Br—Cl	218
C—I	240	H—H	436	S—F	327	Br—Br	193
C—S	259	H—F	567	S—Cl	253		
		H—Cl	431	S—Br	218	I—Cl	208
Si—H	323	H—Br	366	S—S	266	I—Br	175
Si—Si	226	H—I	299			I—I	151
Si—C	301						
Si—O	368						
Si—Cl	464						

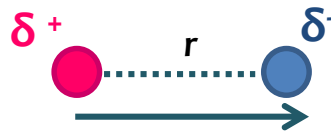
### Legami multipli

C=C	614	N=N	418	O <sub>2</sub>	495
C≡C	839	N≡N	941		
C=N	615	N=O	607	S=O	523
C≡N	891			S=S	418
C=O	799				
C≡O	1072				

# Il legame covalente

## Polarità

Al dipolo è associato un **momento dipolare** ( $\mu$ ) dato dal prodotto tra l'intensità di carica  $q$  e la distanza  $r$  che lo definisce quantitativamente:



$$\mu = |q| \cdot r \text{ [unità = C} \cdot \text{m o D(debye)]}$$

$Q$  = differenza di carica ( $\delta$ ) [legata a  $\Delta \text{EN}$ ]

$r$  = distanza

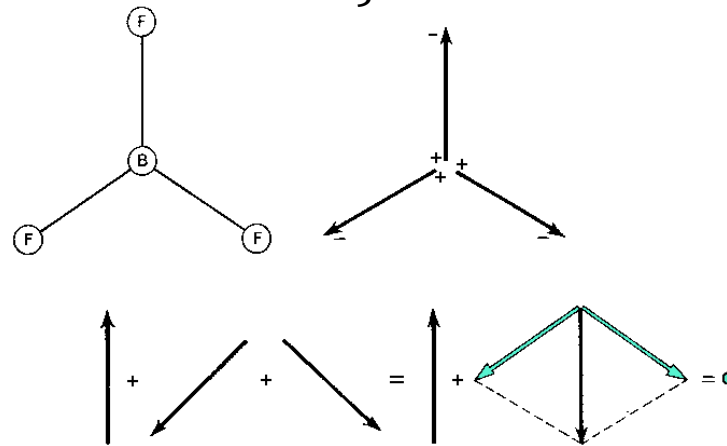
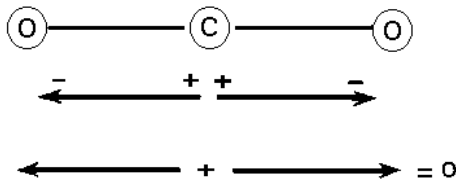
$$1 \text{ D} = 3.38 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

Il momento dipolare può essere rappresentato da un vettore il cui verso è diretto verso il polo negativo del dipolo. In molecole poliatomiche, i dipoli di ogni singolo legame covalente polare possono essere rappresentati con dei vettori. **La somma dei vettori determina il dipolo associato alla molecola.** Pertanto, **dire che una molecola ha legami covalenti polari non significa dire che molecola è polare:** la polarità dipende infatti anche dalla geometria della molecola.

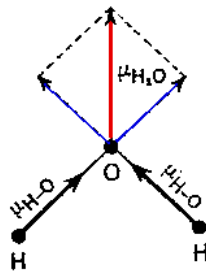
# Il legame covalente

## Polarità

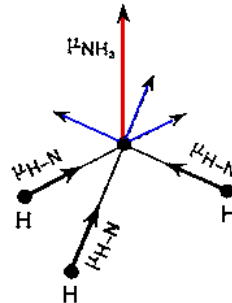
### Molecole Apolari



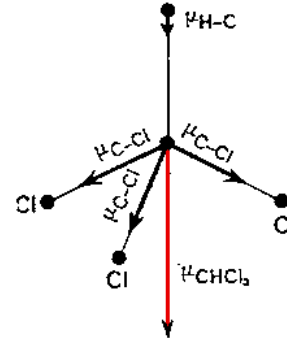
### Molecole Polari



a):  $\text{H}_2\text{O}$



b):  $\text{NH}_3$



c):  $\text{CHCl}_3$

# Il legame covalente

## *Teoria dei Lewis*

Ogni atomo in una molecola condivide elettroni finché esso ha acquistato un **ottetto** caratteristico di un atomo di gas nobile (con l'eccezione di H che condivide 2 e<sup>-</sup> per raggiungere la configurazione elettronica dell'He), Gli elettroni condivisi appartengono allo strato di valenza. Lewis suggerì un modo semplice per rappresentare gli elettroni di valenza di un atomo e visualizzarli nel corso della formazione di un legame, la simbologia punto-elettrone di Lewis :

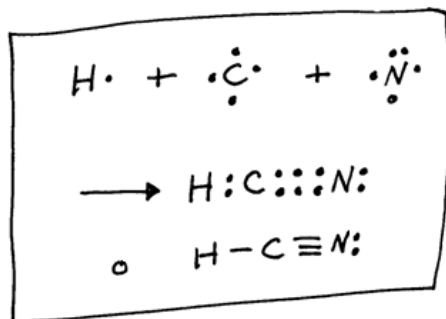
Gruppo	Elemento	Configurazione elettronica	Simbolo di Lewis	Elemento	Configurazione elettronica	Simbolo di Lewis
1A	Li	[He]2s <sup>1</sup>	Li·	Na	[Ne]3s <sup>1</sup>	Na·
2A	Be	[He]2s <sup>2</sup>	·Be·	Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>	·Mg·
3A	B	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	·B·	Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	·Al·
4A	C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	·C·	Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	·Si·
5A	N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	·N·	P	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	·P·
6A	O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	·O·	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	·S·
7A	F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	·F·	Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	·Cl·
8A	Ne	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	·Ne·	Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	·Ar·

# Il legame covalente

## Teoria dei Lewis

Per disegnare una struttura di Lewis:

1. Sistemare gli atomi come sono presenti nella molecola
2. Aggiungere una coppia di elettroni (rappresentata da :) tra ogni atomo legato
3. Usare le rimanenti coppie di elettroni per completare l'ottetto di tutti gli atomi presenti, formando coppie solitarie o formando legami multipli
4. Sostituire le coppie di elettroni di legame con linee (—) ma lasciare le coppie elettroniche non condivise come punti (:)



**Una struttura di Lewis non rappresenta un ritratto della vera struttura geometrica della molecola: è una mappa della distribuzione dei legami**

# Il legame covalente

## *Teoria dei Lewis*

H      $1s^1$

H •

N      $2s^2 3p^3$

• N •

S      $3s^2 3p^4$

• S •



# Il legame covalente

## Teoria dei Lewis

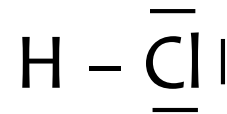
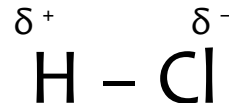
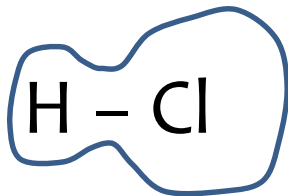
HCl



*Per raggiungere l'ottetto:*

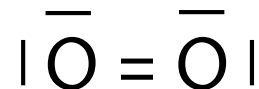
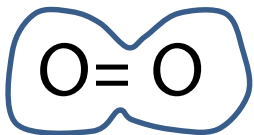
H cerca configurazione dell'He  $s^2$

Cl cerca configurazione dell'Ar  $s^2p^6$



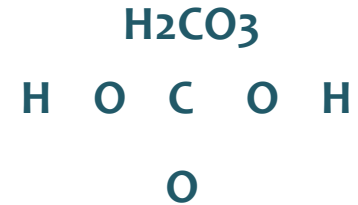
# Il legame covalente

## *Teoria dei Lewis*



# Molecole poliatomiche

- a) si disegna uno scheletro della molecola considerando che
- l'atomo meno elettronegativo è quello centrale
  - gli atomi di idrogeno sono sempre periferici
  - la molecola deve essere più simmetrica possibile
- b) si calcola la somma degli elettroni di valenza di tutti gli atomi coinvolti aggiungendo 1 per ogni carica negativa e sottraendo 1 per ogni carica positiva
- c) Si disegnano legami covanti semplici fra l'atomo centrale e quelli che lo circondano; ogni legame richiede due elettroni che vanno sottratti dal conto iniziale
- d) Si distribuiscono i restanti elettroni a partire dagli atomi più esterni cercando di completare l'ottetto di ognuno. Se "avanzano" elettroni questi vanno assegnati a coppie (doppietti) all'atomo centrale.
- e) Se l'atomo centrale non ha carica formale\* nulla si impiegano uno o più doppietti inizialmente assegnati agli atomi esterni per formare doppi legami

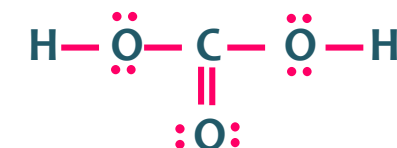
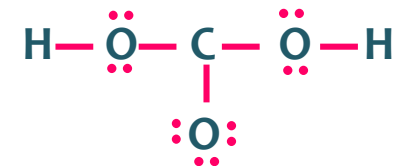


$$(1) \cdot 2 + (4) \cdot 1 + (6) \cdot 3 = 24$$



*e- usati:  $5 \cdot 2 = 10$*

*Coppie da distribuire:  $(24 - 10) / 2 = 7$*



# Il legame covalente

## Carica formale

La **carica formale** è la carica assegnata a un atomo presente in una molecola o in uno ione poliatomico assumendo che gli elettroni di legame siano equamente condivisi a prescindere dall'elettronegatività di ciascun atomo.

$$CF = n_v - n_{nl} - \frac{1}{2}n_{lc}$$

$n_v$  = numero di elettroni di valenza dell'atomo neutro

$n_{nl}$  = numero degli elettroni di valenza di non legame dell'atomo nella molecola

$n_{lc}$  = numero di elettroni presenti nei legami covalenti).

Più semplicemente:

$$CF = n_v - n^\circ \text{ legami singoli} - n^\circ \text{ elettroni di non legame}$$

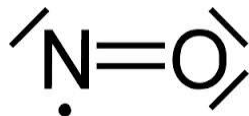
- In una molecola la carica formale complessiva deve essere uguale a zero
- In uno ione poliatomico la carica formale complessiva deve essere pari alla carica dello ione

# Il legame covalente

## *Eccezioni alla regola dell'ottetto*

Il completamento dell'ottetto non è una regola universalmente rispettata.

- Ad esempio in  $\text{BF}_3$  (molecola con 24 elettroni di valenza) la struttura con 6 elettroni intorno al B è quella a più bassa energia. La struttura con otto elettroni intorno al boro prevede la cessione di un elettrone dal fluoro al boro. Una carica positiva sull'atomo più elettronegativo destabilizza la struttura.
- Gli elementi del blocco p dal terzo periodo in poi hanno a disposizione **orbitali d** di energia accessibile. Possono perciò espandere l'ottetto a 10, 12 o più elettroni formando un numero maggiore di legami. L'espansione dell'ottetto si osserva anche in specie che non la richiedono necessariamente ma che ricorrendovi danno strutture a più bassa energia: es. in  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$
- Alcune molecole possiedono un numero dispari di elettroni. È il caso della molecola NO in cui solo l'ossigeno raggiunge effettivamente l'ottetto mentre l'azoto risulta circondato da soli 7 elettroni



# Il legame covalente

## Ordine di legame

Per indicare il numero di legami che uniscono due atomi si usa parlare di **ordine di legame**: esso rappresenta il numero totale di coppie di elettroni che partecipano al legame tra due atomi.

L'ordine di legame di un legame singolo è 1, quello di un legame doppio è 2, ecc.

L'ordine di legame (e di conseguenza l'uso di espressioni come legame singolo, doppio o triplo) trova riscontro sperimentale nella sequenza delle lunghezze e delle energie di legame: la lunghezza di legame diminuisce all'aumentare dell'ordine di legame, mentre l'energia di legame aumenta.

Molecola	Ordine di legame	Lunghezza (pm)	Energia (KJ/mol)
F <sub>2</sub> (F – F)	1	142	159
O <sub>2</sub> (O = O)	2	121	498
N <sub>2</sub> (N ≡ N)	3	110	945

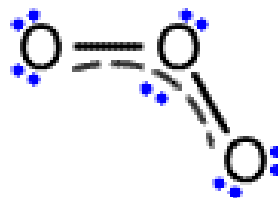
# Il legame covalente

## Strutture di risonanza

In alcuni casi per una molecola si può scrivere più di una struttura stabile in cui la sola differenza è la localizzazione dei legami multipli o delle coppie solitarie.

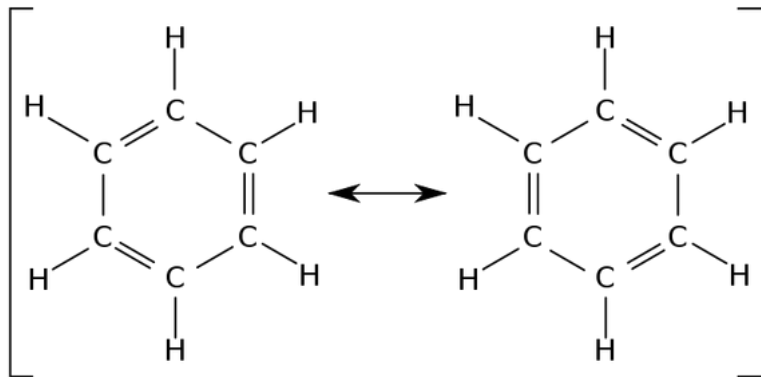


In questi casi la struttura della molecola è interpretata come un **ibrido di risonanza**: la risonanza distribuisce il carattere di legame multiplo sugli atomi che partecipano al legame. La struttura elettronica è data dalle due formule e la risonanza è indicata dalla freccia a doppia punta. Le due strutture di risonanza sono equivalenti: contengono lo stesso numero di legami singoli e doppi. Esse sono quindi egualmente importanti nel descrivere il legame esistente in  $O_3$ .



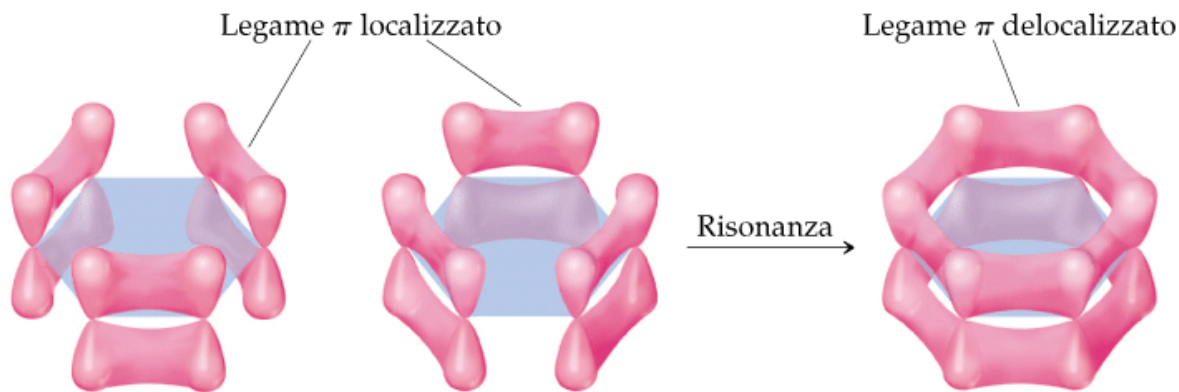
# Il legame covalente

## Strutture di risonanza



	C – C	C = C	C $\equiv$ C
kJ/mol	348	612	837
nm	0.154	0.164	0.12

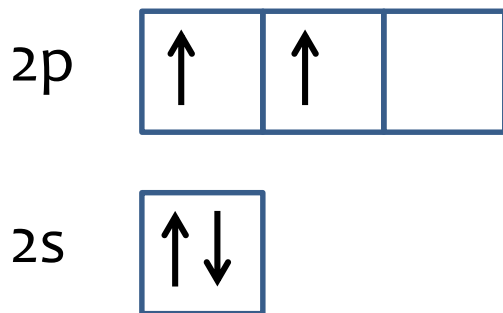
*Lunghezza di legame sperimentale: 1.39 nm*





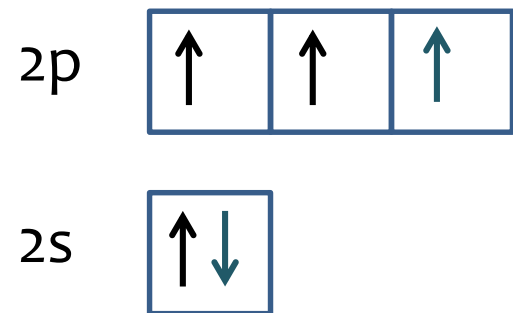
# Il legame covalente

## Orbitali ibridi



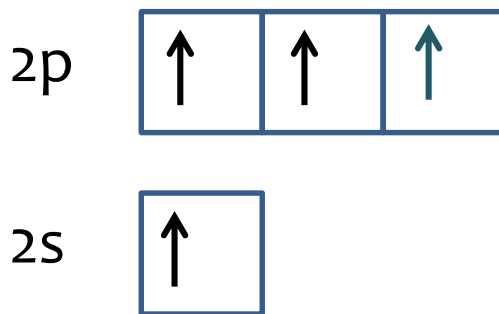
C  $2s^2 2p^2$

**CH<sub>4</sub> ???**



C  $2s^2 2p^2$

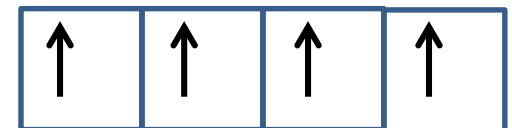
*Angoli e distanze di legame sono tutte uguali*



$2s^2 2p^2$



*ibridizzazione*

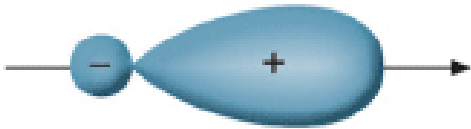


$sp^3$

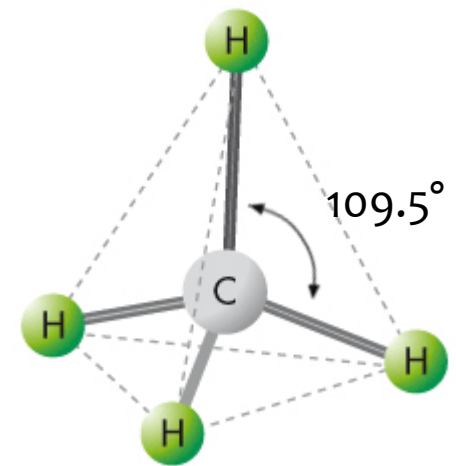
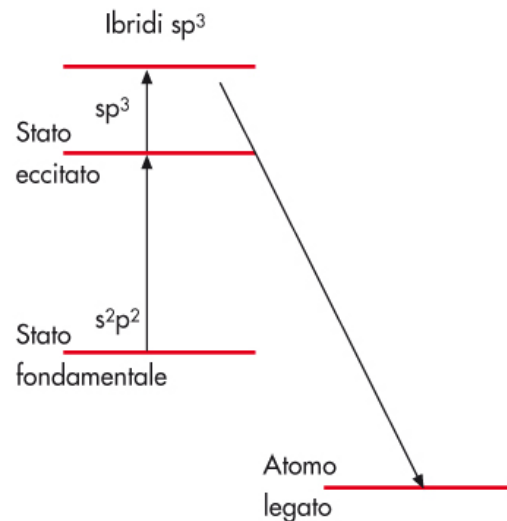
# Il legame covalente

## *Orbitali ibridi $sp^3$*

I 4 orbitali ibridi  $sp^3$  hanno tutti la stessa forma e la stessa energia



Forma di un orbitale ibrido  $sp^3$

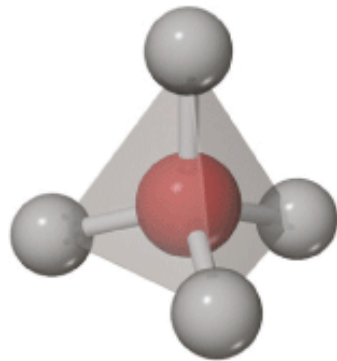


Geometria del  $CH_4$

# Il legame covalente

## *Orbitali ibridi $sp^3$*

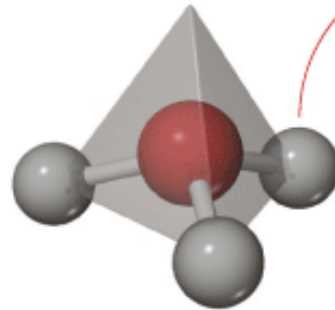
Rimozione di uno degli  
atomi al vertice



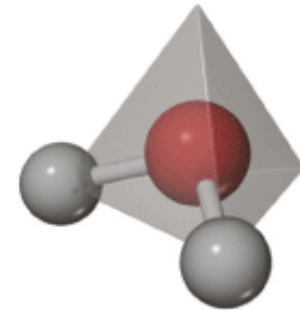
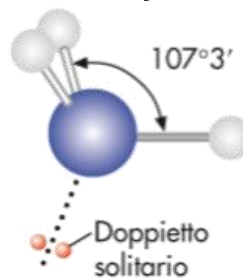
Tetraedrica



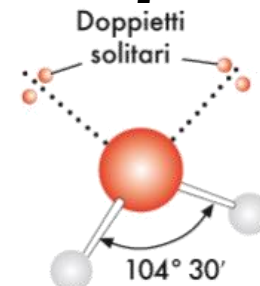
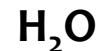
Rimozione di un secondo  
atomo al vertice



Trigonale piramidale

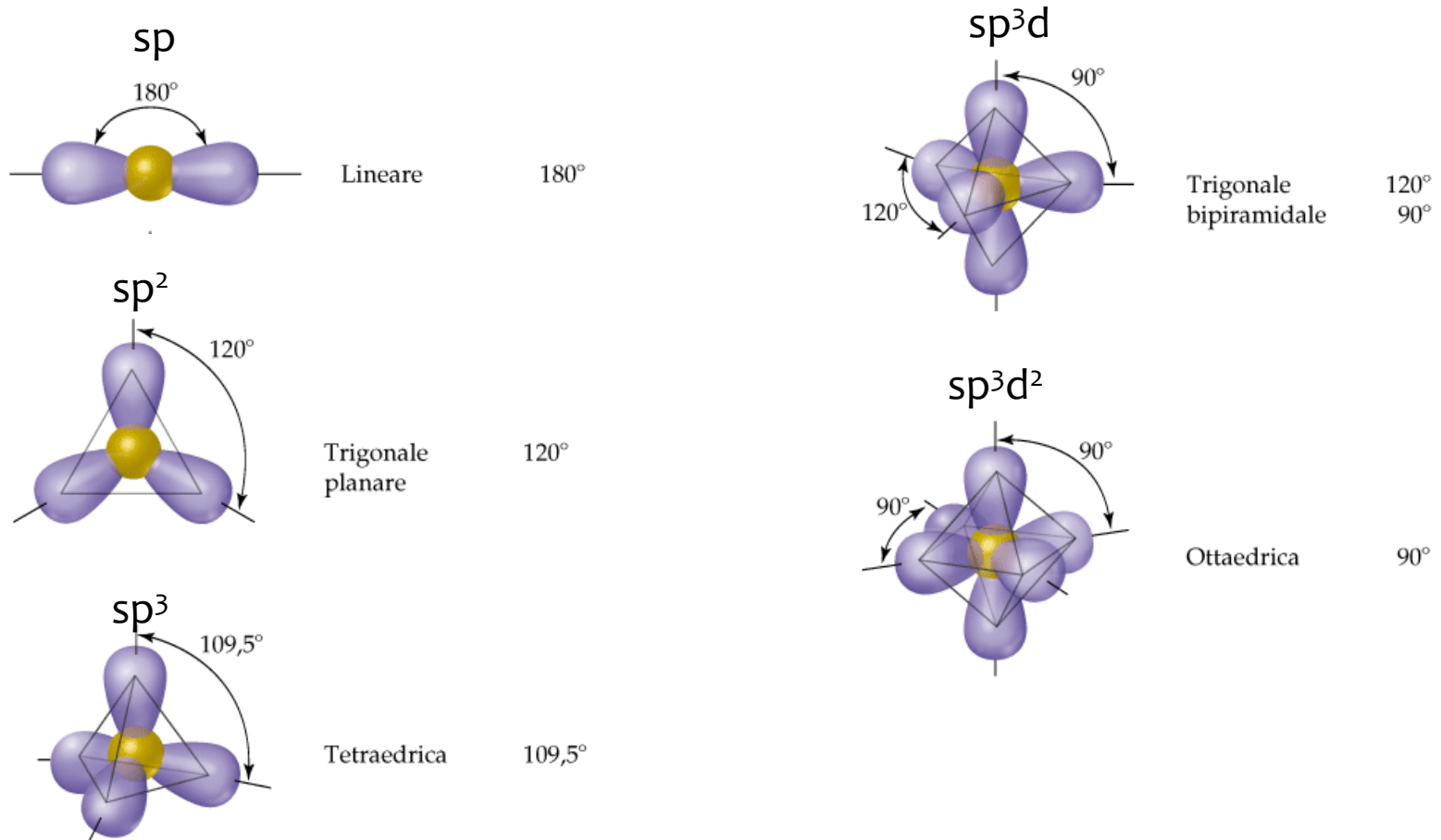


Angolare



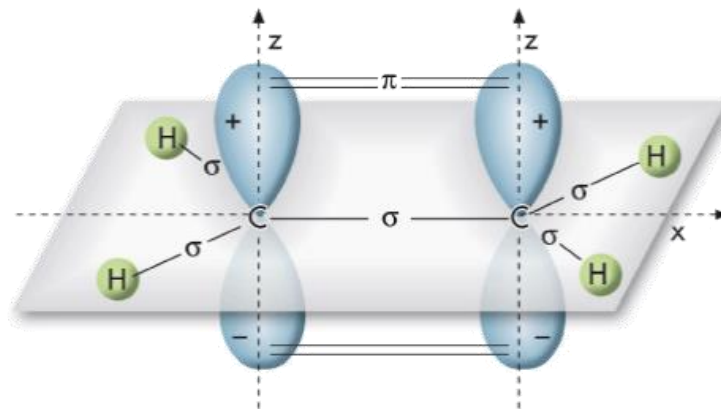
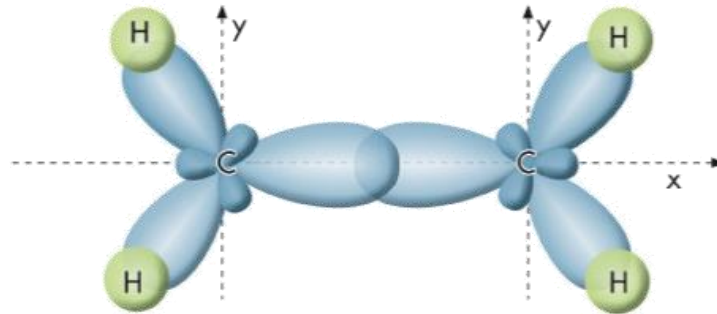
# Il legame covalente

## Orbitali ibridi



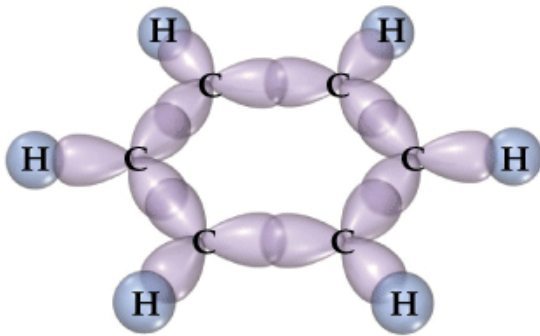
# Il legame covalente

## *Orbitali ibridi – legami multipli*

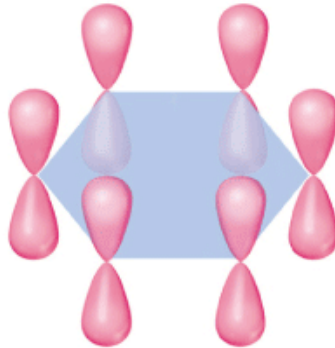


# Il legame covalente

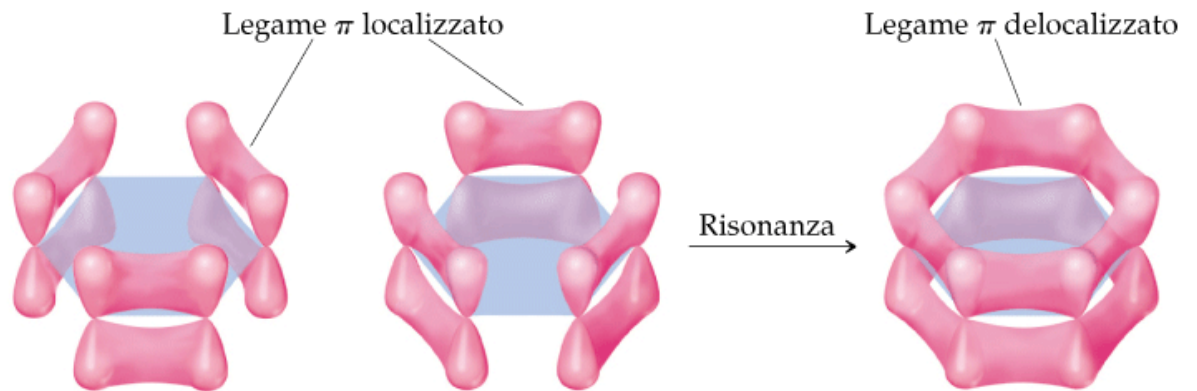
## *Orbitali ibridi – legami multipli*



(a) Legami  $\sigma$



(b) Orbitali atomici  $2p$

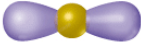

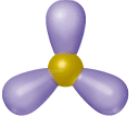
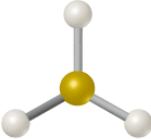
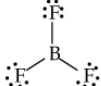
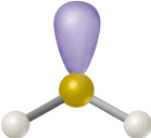
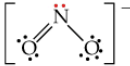


# Il legame covalente

## VSEPR

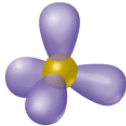
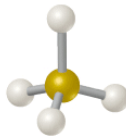
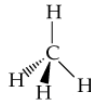
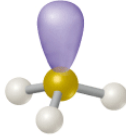

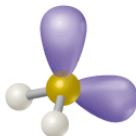

**Valence Shell Electron Pair Repulsion:** sostituenti e doppietti liberi dell'atomo centrale si sistemano nello spazio in modo da avere la minore repulsione possibile

Numero sterico =  $n^\circ$  legami  $\sigma$  +  $n^\circ$  doppietti liberi

NUMERO STERICO	GEOMETRIA DELL'INTORNO ELETTRONICO	NUMERO DI LEGAMI $\sigma$	NUMERO DI DOPPIETTI LIBERI	GEOMETRIA OSSERVATA	ESEMPIO
2	 Lineare	2	0	 Lineare	$\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$
3	 Trigonale planare	3	0	 Trigonale planare	
		2	1	 Angolare	

# Il legame covalente

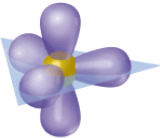
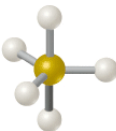
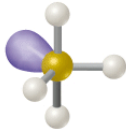
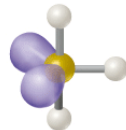
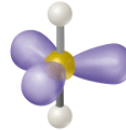
## VSEPR

NUMERO O STERICO	GEOMETRIA DELL'INTORNO ELETTRONICO	NUMERO DI LEGAMI $\sigma$	NUMERO DI DOPPIETTI LIBERI	GEOMETRIA OSSERVATA	ESEMPIO
4	 Tetraedrica	4	0	 Tetraedrica	
		3	1	 Trigonale piramidale	
		2	2	 Angolare	



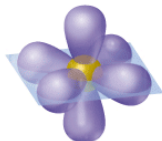
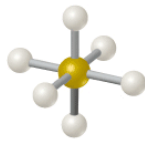
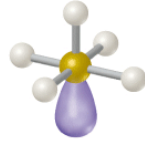
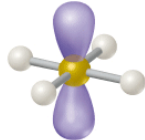
# Il legame covalente

## VSEPR

NUMERO STERICO	GEOMETRIA DELL'INTORNO ELETTRONICO	NUMERO DI LEGAMI $\sigma$	NUMERO DI DOPPIETTI LIBERI	GEOMETRIA OSSERVATA	ESEMPIO
5	 Trigonale bipiramidale	5	0	 Trigonale bipiramidale	$\text{PCl}_5$
		4	1	 Altalena	$\text{SF}_4$
		3	2	 A forma di T	$\text{ClF}_3$
		2	3	 Lineare	$\text{XeF}_2$

# Il legame covalente

## VSEPR

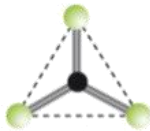
NUMERO O STERICO	GEOMETRIA DELL'INTORNO ELETTRONICO	NUMERO DI LEGAMI $\sigma$	NUMERO DI DOPPIETTI LIBERI	GEOMETRIA OSSERVATA	ESEMPIO
6	 Ottaedrica	6	0	 Ottaedrica	SF <sub>6</sub>
		5	1	 Piramidale quadrata	BrF <sub>5</sub>
		4	2	 Planare quadrata	XeF <sub>4</sub>

# Il legame covalente

## VSEPR



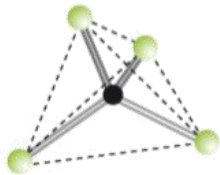
$AX_2$   
lineare



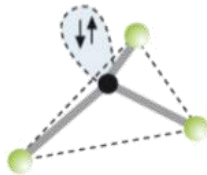
a:  $AX_3$   
triangolare piana



b:  $AX_2E$   
angolare



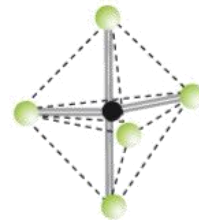
a:  $AX_4$   
tetraedrica



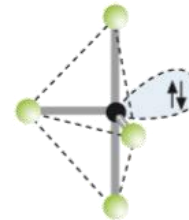
b:  $AX_3E$   
piramide triangolare



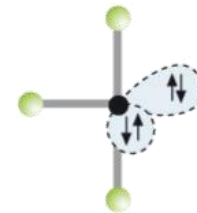
c:  $AX_2E_2$   
angolare



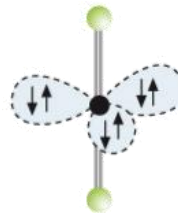
a:  $AX_5$   
bipiramide trigonale



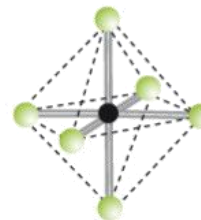
b:  $AX_4E$   
tetraedrica irregolare



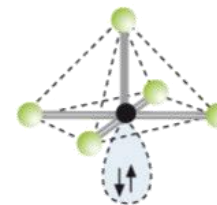
c:  $AX_3E_2$   
piana a T



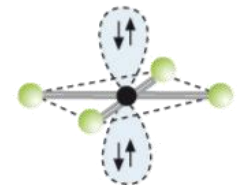
d:  $AX_2E_3$   
lineare



a:  $AX_6$   
ottaedrica



b:  $AX_5E$   
piramide tetragonale



c:  $AX_4E_2$   
quadrata piana

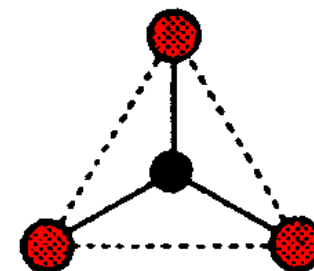
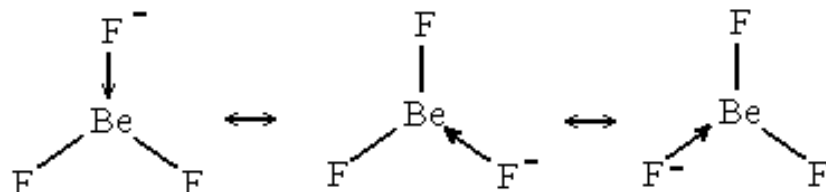
A: atomo centrale

X: numero sostituenti

E: numero doppietti liberi

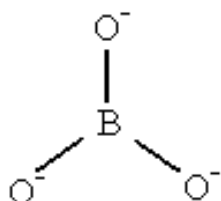
II a) molecole con l'atomo centrale ibridizzato  $sp^2$ , a geometria **trigonale piana**

$\text{BeF}_3^-$  (ione trifluoro berillato)

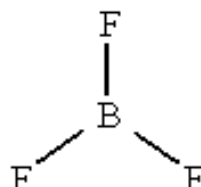


**a:  $XY_3$   
trigonale piana**

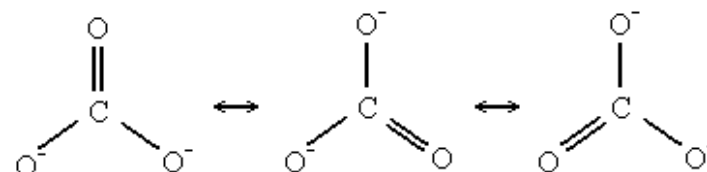
$\text{BO}_3^-$  (ione ortoborato o borato)



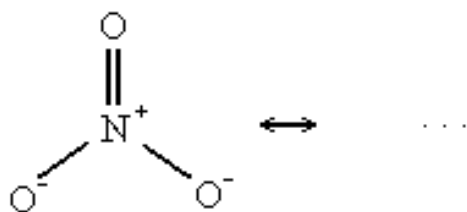
$\text{BF}_3$  (trifluoruro di boro)



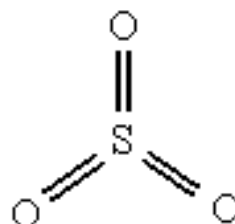
$\text{CO}_3^{2-}$  (ione carbonato)



$\text{NO}_3^-$  (ione nitrato)

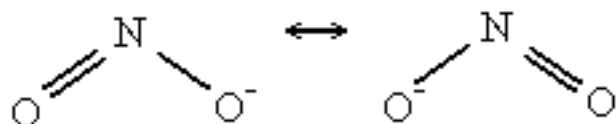


$\text{SO}_3$  (triossido di zolfo)

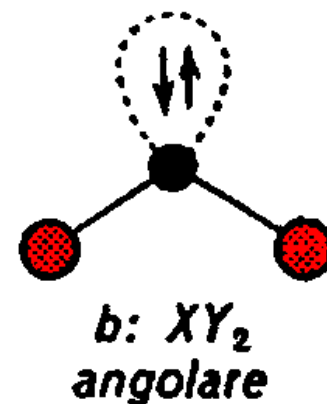
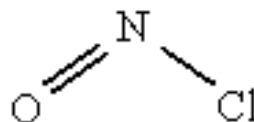


b) molecole con l'atomo centrale ibridizzato  $sp^2$ , a geometria **angolare**

$\text{NO}_2^-$  (ione nitrito)



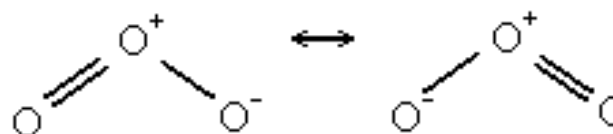
$\text{NOCl}$  (cloruro di nitrosile)



$\text{SO}_2$  (diossido di zolfo)

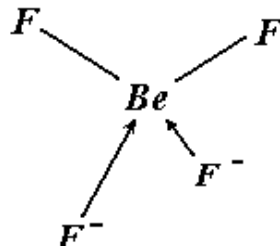


$\text{O}_3$  (ozono)

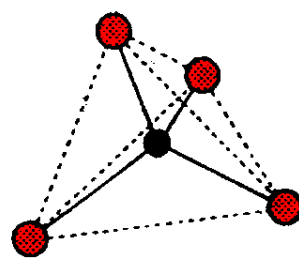
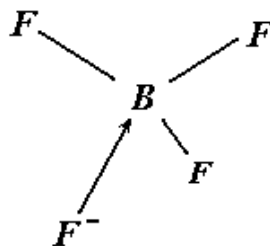


III a) molecole con l'atomo centrale ibridizzato  $sp^3$ , a geometria **tetraedrica**

$BeF_4^{2-}$  (ione tetrafluoroberillato)

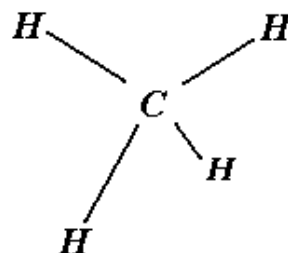


$BF_4^-$  (ione tetrafluoroborato)

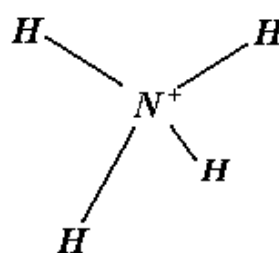


a:  $XY_4$   
tetraedrica

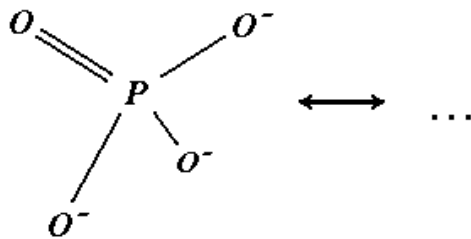
$CH_4$  (metano)



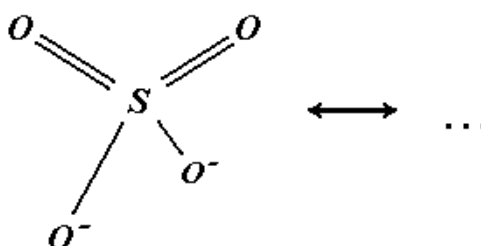
$NH_4^+$  (ione ammonio)



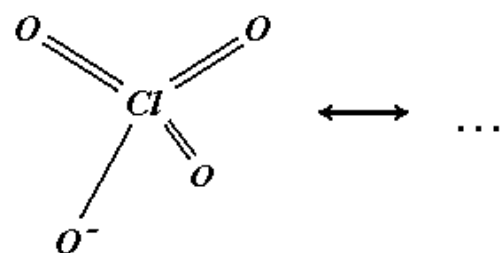
$PO_4^{3-}$  (ione ortofosfato o fosfato)



$SO_4^{2-}$  (ione solfato)

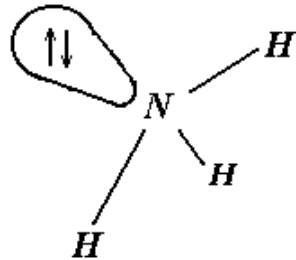


$ClO_4^-$  (ione perclorato)

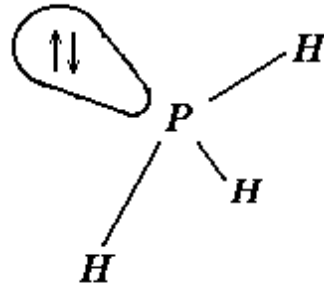


b) molecole con l'atomo centrale ibridizzato  $sp^3$ , a geometria **piramidale trigonale**

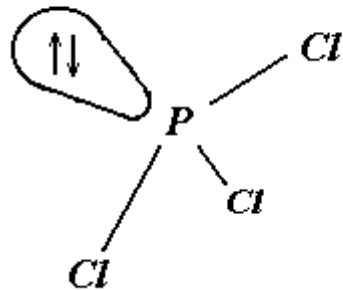
$NH_3$  (ammoniaca)



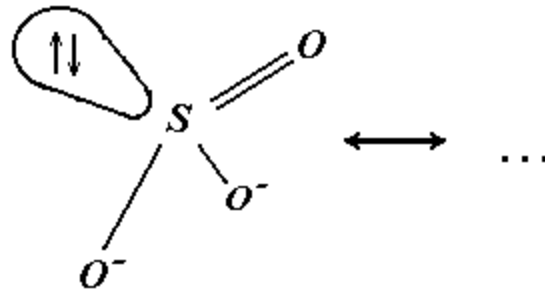
$PH_3$  (fosfina)



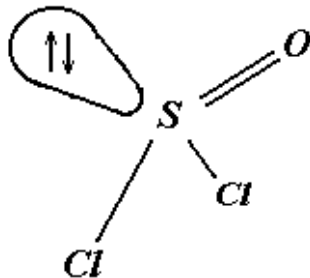
$PCl_3$  (tricloruro di fosforo)



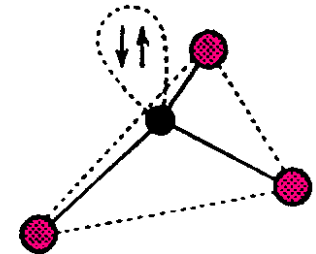
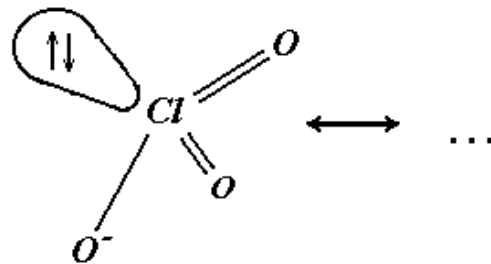
$SO_3^{2-}$  (ione solfito)



$SOCl_2$  (cloruro di solfonile o tionile)



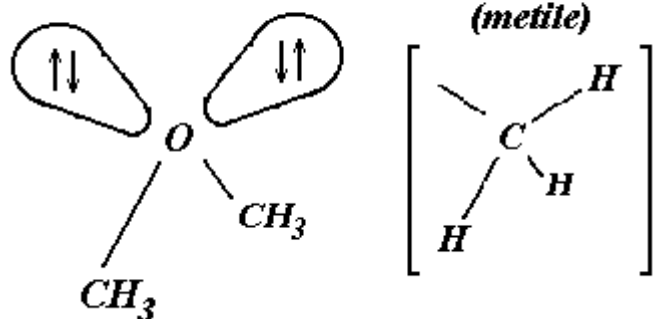
$ClO_3^-$  (ione clorato)



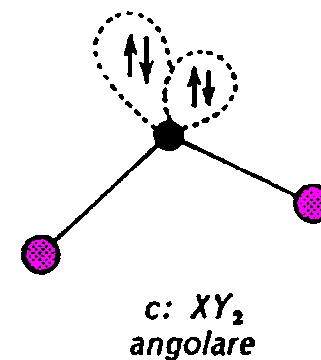
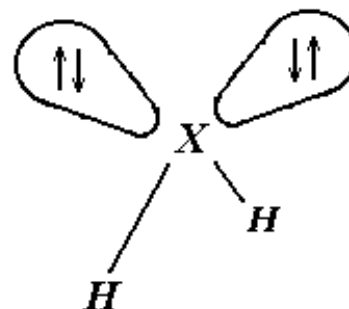
b:  $XY_3$   
piramidale trigonale

c) molecole con l'atomo centrale ibridizzato  $sp^3$ , a geometria a **V**

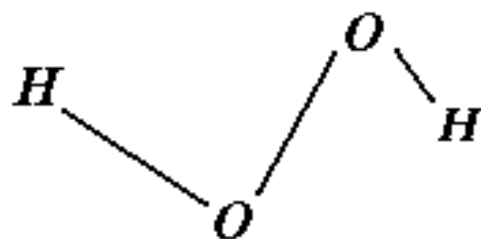
$(CH_3)_2O$  (etere metilico)



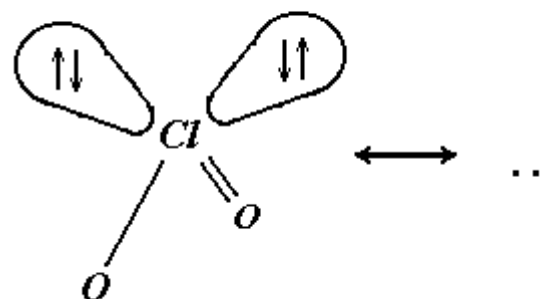
$H_2X$  ( $X = O \text{ o } S \text{ o } Se \text{ o } Te$ )



$H_2O_2$  (acqua ossigenata)

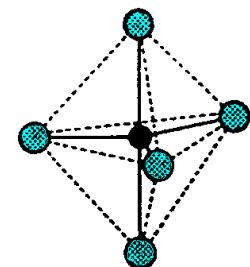


$ClO_2^-$  (ione clorito)



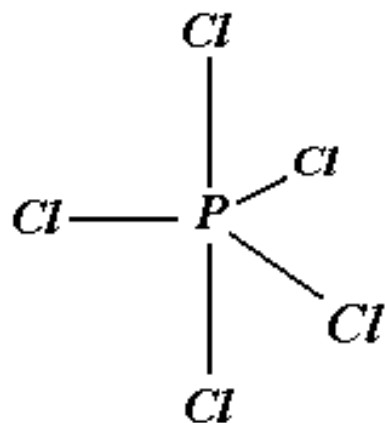


IV a) molecole con l'atomo centrale ibridizzato  $sp^3d$ , a geometria a **bipiramidale trigonale**

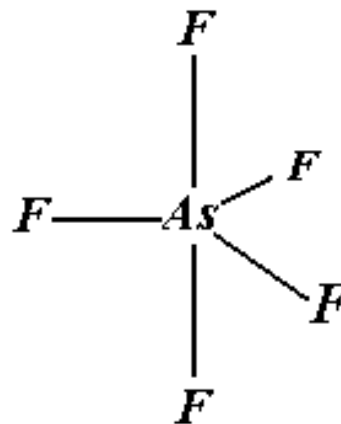


a:  $XY_5$   
bipiramidale trigonale

***$PCl_5$  (pentacloruro di fosforo)***

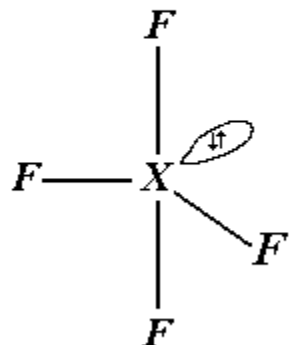


***$AsF_5$  (pentafloruro di arsenico)***

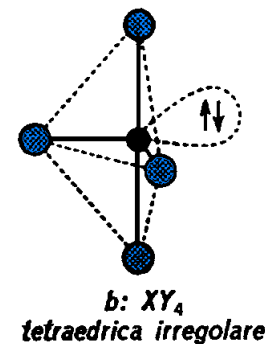
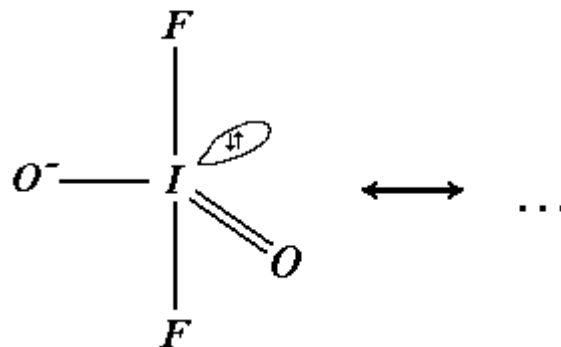


b) molecole con l'atomo centrale ibridizzato  $sp^3d$ , a geometria **tetraedrica irregolare**

$XF_4$  ( $X = S$  o  $Se$  o  $Te$ )  
(tetrafloruro di ...)

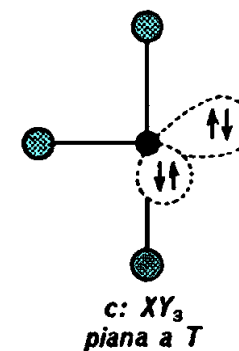
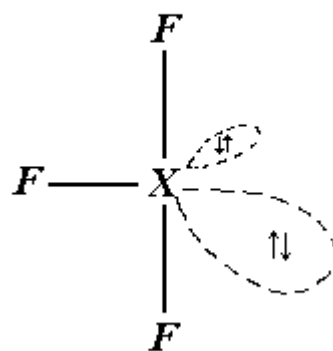


$(IO_2F_2)^-$  (ione difluoruro di iodile)

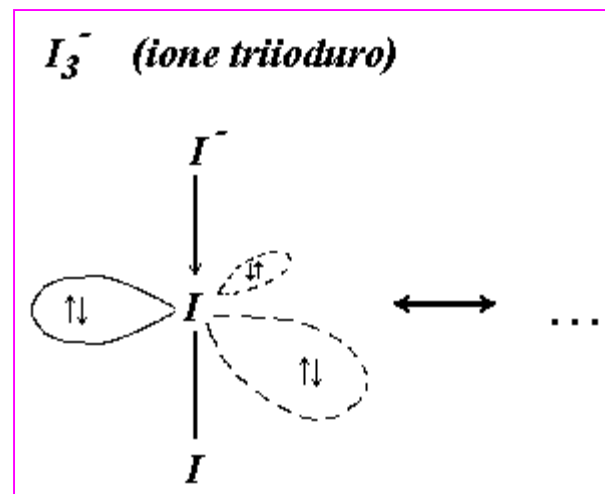
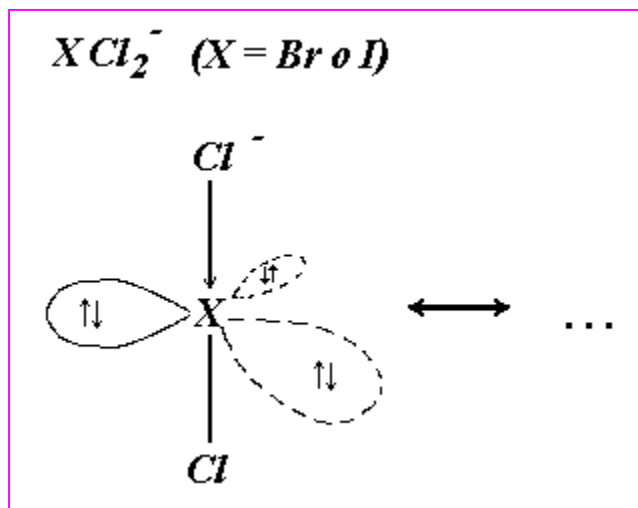
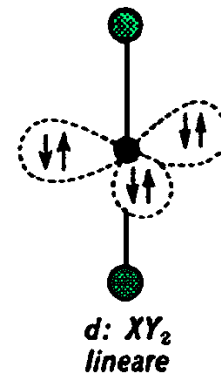


c) molecole con l'atomo centrale ibridizzato  $sp^3d$ , con geometria a **T**

$XF_3$  ( $X = Cl$  o  $Br$ )

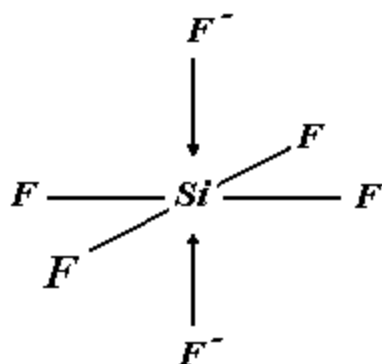


d) molecole con l'atomo centrale ibridizzato  $sp^3d$ , con geometria a **lineare**

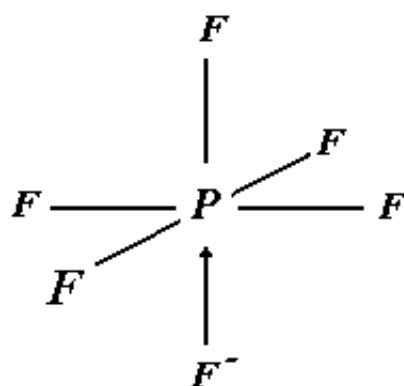


V a) molecole con l'atomo centrale ibridizzato  $sp^3d^2$ , a geometria a **ottaedrica**

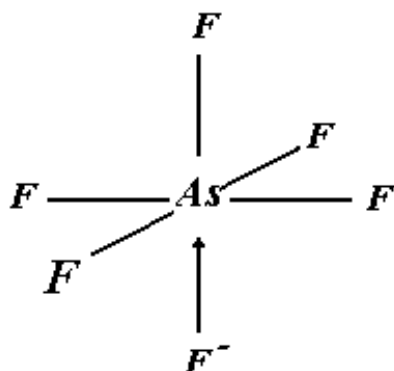
$SiF_6^{2-}$  (ione esafluoro silicato)



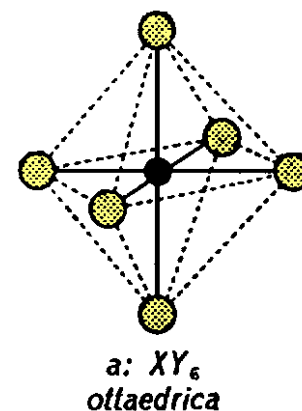
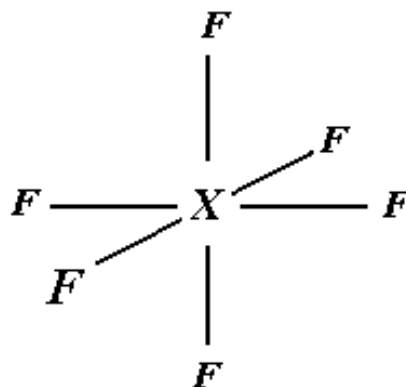
$PF_6^-$  (ione esafluorofosfato)



$AsF_6^-$  (ione esafluoroarseniato)

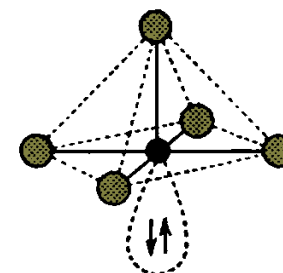
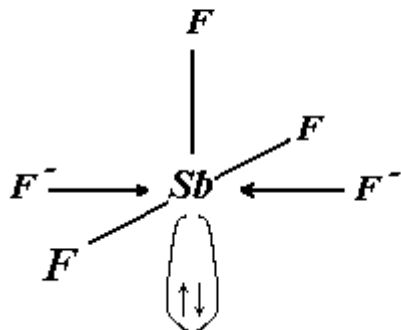


$XF_6$  ( $X = S$  o  $Se$ ) (esafluoruro di ...)



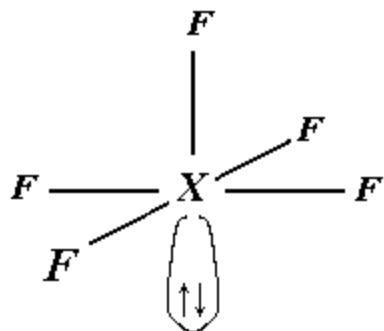
b) molecole con l'atomo centrale ibridizzato  $sp^3d^2$ , a geometria a **piramidale tetragonale**

$SbF_5^{2-}$  (ione pentafluoroantimoniato)



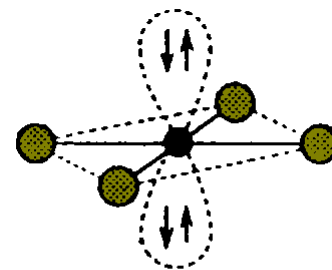
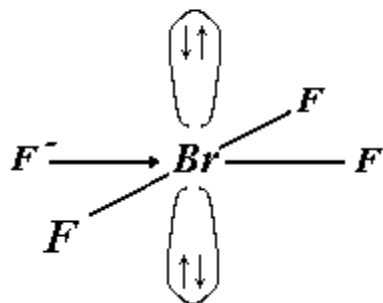
b:  $XY_5$   
piramidale tetragonale

$XF_5$  ( $X = Br$  o  $I$ ) (pentafluoruro di ...)



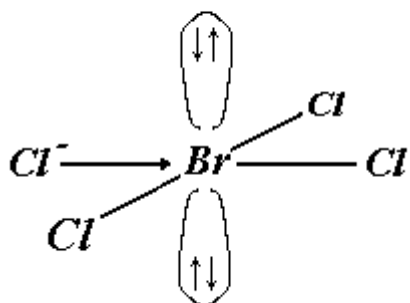
- c) molecole con l'atomo centrale ibridizzato  $sp^3d^2$ , a geometria a **quadrata**

$BrF_4^-$  (ione tetrafluorobromato)



c:  $XY_4$   
quadrata piana

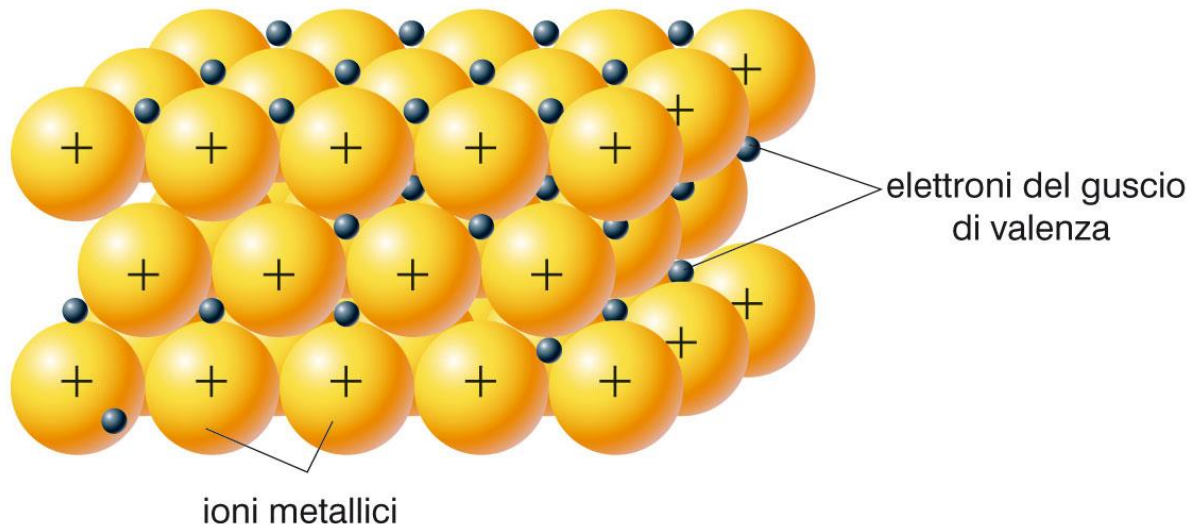
$ICl_4^-$  (ione tetracloroiodato)



# Il legame metallico

I metalli danno luogo a un particolare tipo di legame a elettroni condivisi come conseguenza di una loro proprietà caratteristica ossia la **bassa energia di ionizzazione**. I metalli, che di norma hanno pochi elettroni nello strato di valenza, li perdono facilmente, mettendoli in comune non solo con i vicini più prossimi, ma con tutti gli atomi del composto che formano.

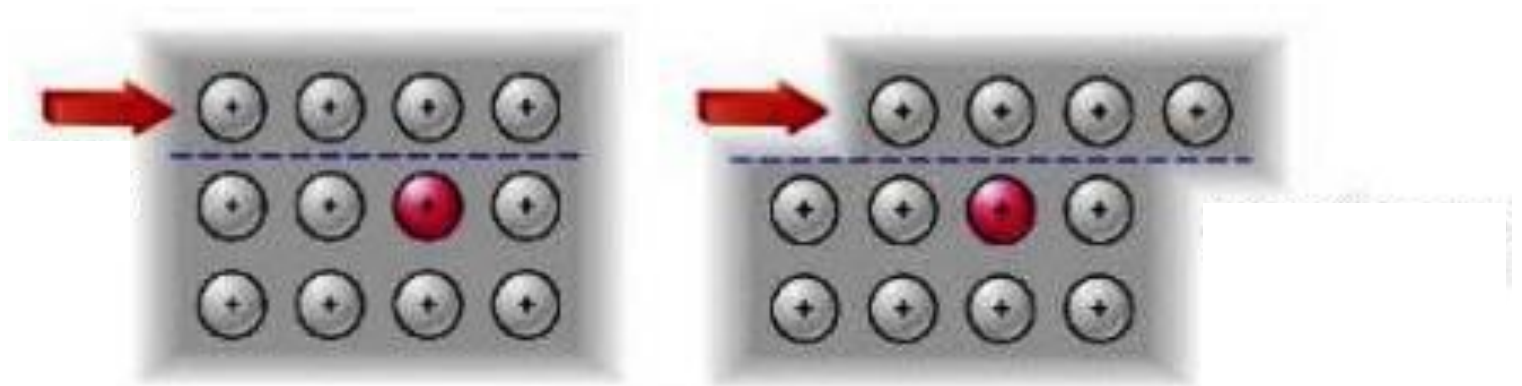
Un solido metallico si può quindi pensare come un reticolo di ioni positivi (nucleo + elettroni degli strati interni) immerso in una nube di elettroni, liberi di muoversi da un centro all'altro.



# Il legame metallico

## *Caratteristiche dei solidi metallici*

Questo modello spiega alcune proprietà caratteristiche dei metalli: sono **buoni conduttori** infatti gli elettroni sono liberi di muoversi all'interno del reticolo cristallino; sono **duttili**, cioè possono essere trasformati in fili sottili e sono **malleabili** (cioè possono essere ridotti in lamine) infatti gli elettroni mobili permettono agli ioni positivi del metallo di "scivolare" gli uni sugli altri, senza compromettere la compattezza della struttura.



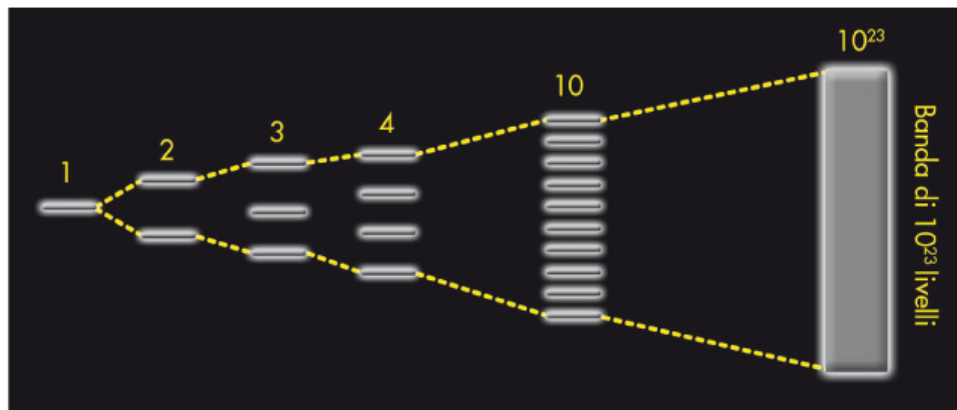


# Il legame metallico

## *Teoria delle bande*

Una teoria più moderna che descrive il legame metallico è la **teoria delle bande**.

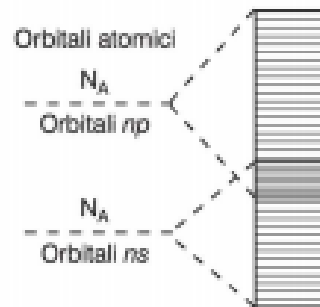
In un reticolo ordinato gli orbitali atomici (AO) di ciascun atomo possono dare origine a orbitali molecolari (MO) con tutti gli altri atomi vicini, estesi all'intero cristallo. Ogni orbitale molecolare si trova in un particolare livello energetico e dato che i livelli sono molto numerosi e quindi estremamente vicini, possono dare origine a una banda continua di energia.



# Il legame metallico

## *Teoria delle bande*

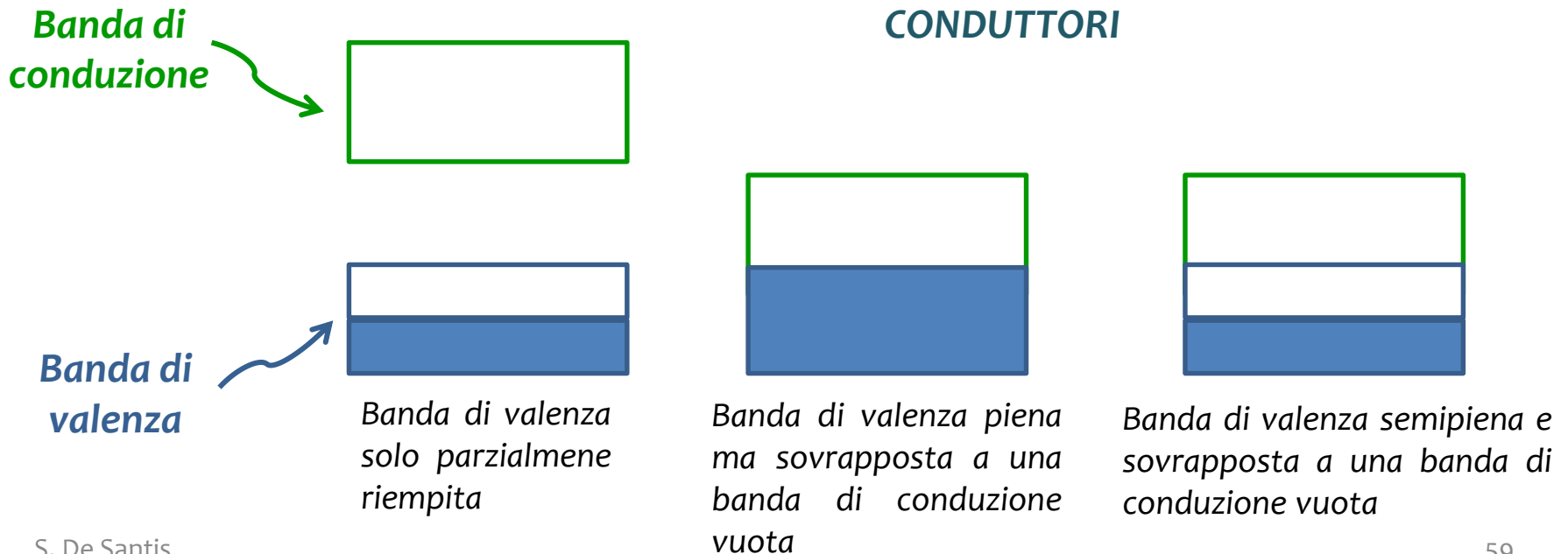
Le “bande interne” saranno tutte piene mentre la **banda di valenza** può essere piena o semipiena. La separazione fra le diverse bande è tanto minore quanto minore è la differenza di energia tra gli orbitali atomici dei singoli atomi e quanto minore è la distanza fra atomi adiacenti nel cristallo. Se le energie degli orbitali atomici di partenza sono molto diverse le bande rimangono ben separate; se invece le loro energie sono simili (come accade per gli orbitali 2s e 2p o 3s e 3p) le bande si sovrappongono perdendo la loro individualità per formare una singola banda.



# Il legame metallico

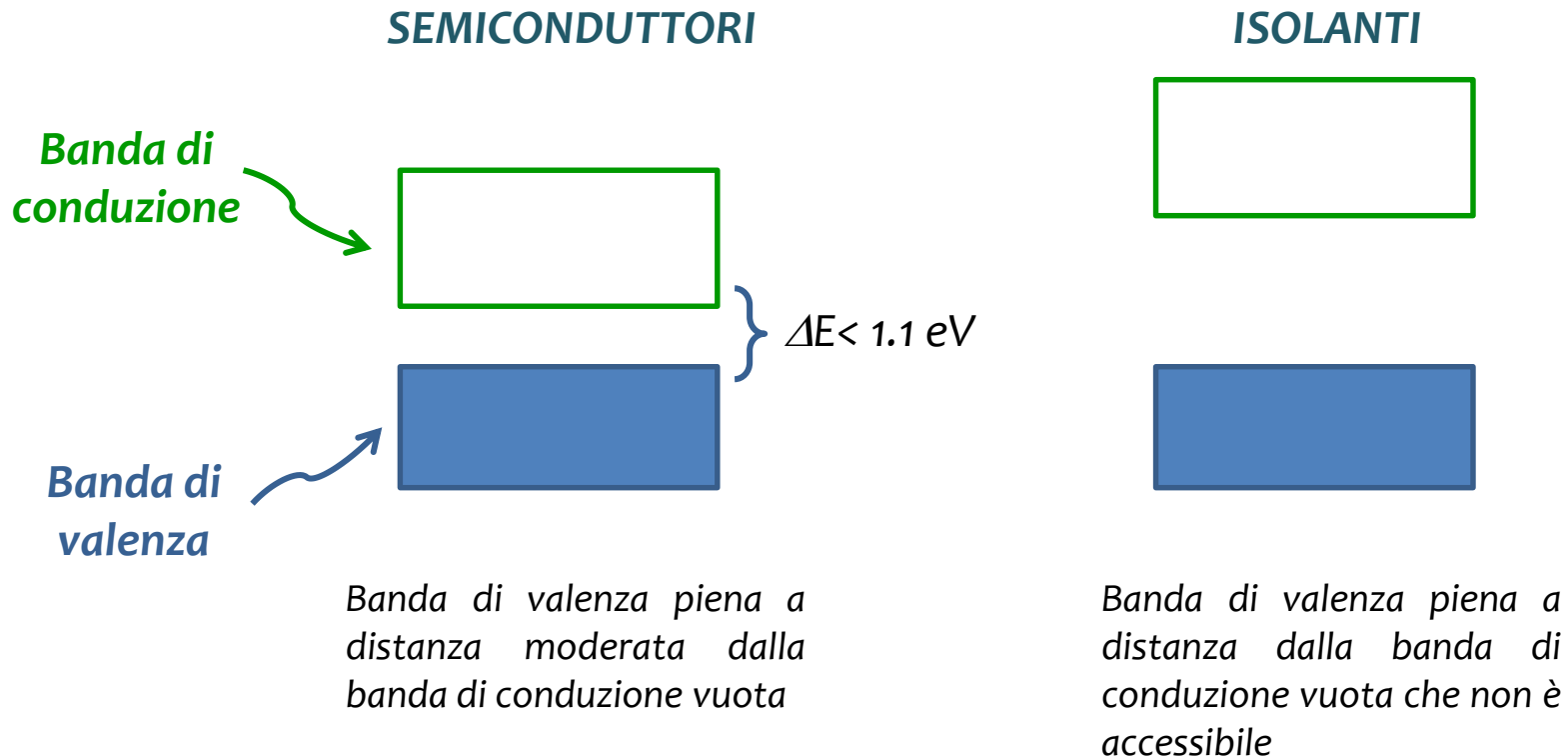
## Conduttori

Si può avere sovrapposizione fra bande di valenza piene (o semipiene) e bande vuote di energia maggiore ma simile che prendono il nome di **bande di conduzione**. Gli elettroni di una banda di valenza semipiena oppure che hanno accesso a una banda di conduzione vuota hanno una notevole “libertà di movimento” che è la caratteristica che rende i metalli buoni conduttori.



# Il legame metallico

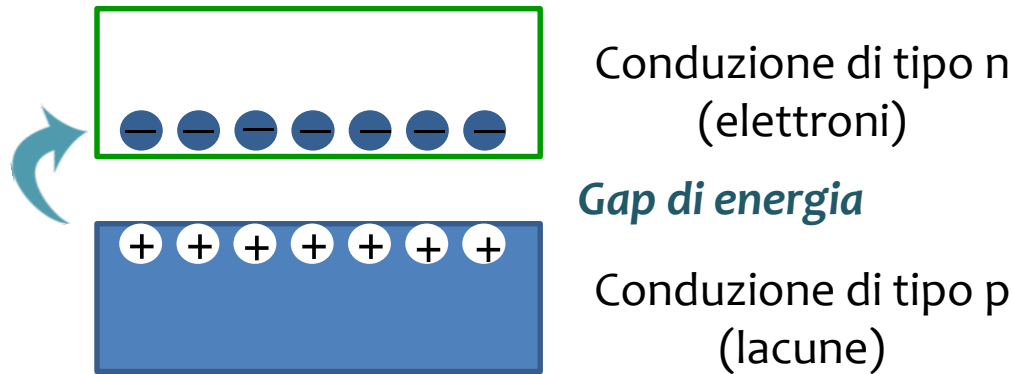
## Semiconduttori e isolanti



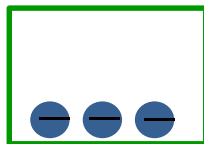
# Il legame metallico

## Drogaggio dei semiconduttori

### SEMICONDUTTORI INTRINSECI



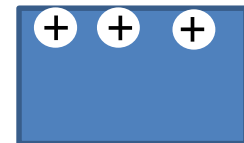
### SEMICONDUTTORI ESTRINSECI



Semiconduttori  
di tipo n



Semiconduttori  
di tipo p



# Interazioni deboli

Molecole o specie chimiche già costituite con legami di tipo covalente possono instaurare fra loro interazioni che sono essenzialmente di natura elettrostatica. Sebbene queste interazioni abbiano energie molto minori di quelle associate alla formazione di un vero e proprio legame, la loro esistenza è fondamentale nel determinare gli stati di aggregazione delle sostanze e il punto di fusione, il punto di ebollizione, i calori di fusione e di vaporizzazione, la tensione superficiale e la densità di un particolare tipo di solidi, detti solidi molecolari.

Le forze intermolecolari riguardano sempre ***interazioni fra dipoli*** e possono essere **permanenti** o **transitorie**.

Le molecole dipolari (molecole con due poli, uno positivo  $\delta^+$  e l'altro negativo  $\delta^-$  e quindi dotate di un momento di dipolo  $\mu$ ) creano attorno a sè deboli campi elettrici che fanno sentire la propria attrazione su altre molecole polari vicine. In questo modo si verifica un'attrazione elettrostatica tra i poli opposti di due molecole: tale interazione è detta appunto **interazione dipolo-dipolo**

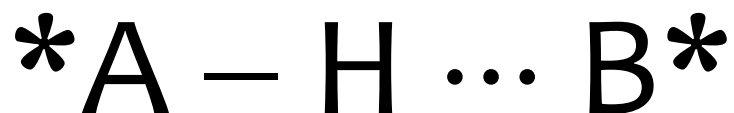
# Interazioni deboli

## *legame a idrogeno*

Il **legame a idrogeno** è un particolare tipo di interazione dipolo-dipolo che si viene a formare tra molecole nelle quali un atomo di idrogeno è legato covalentemente con un atomo piccolo e molto elettronegativo (F, N, O).

**È la più intensa fra le forze intermolecolari con una energia di legame che è circa il 5% dell'energia di un legame covalente.**

L'atomo elettronegativo attrae su di sé la maggior parte della carica e l'idrogeno, di dimensioni ridotte e privo di elettroni “interni” che possano fare da schermo, assume un notevole carattere positivo e sviluppa un campo elettrico relativamente intenso in grado di interagire con un secondo atomo molto elettronegativo purché questo sia abbastanza **vicino** e **nella giusta direzione**. Questo comportamento è tipico del solo idrogeno.

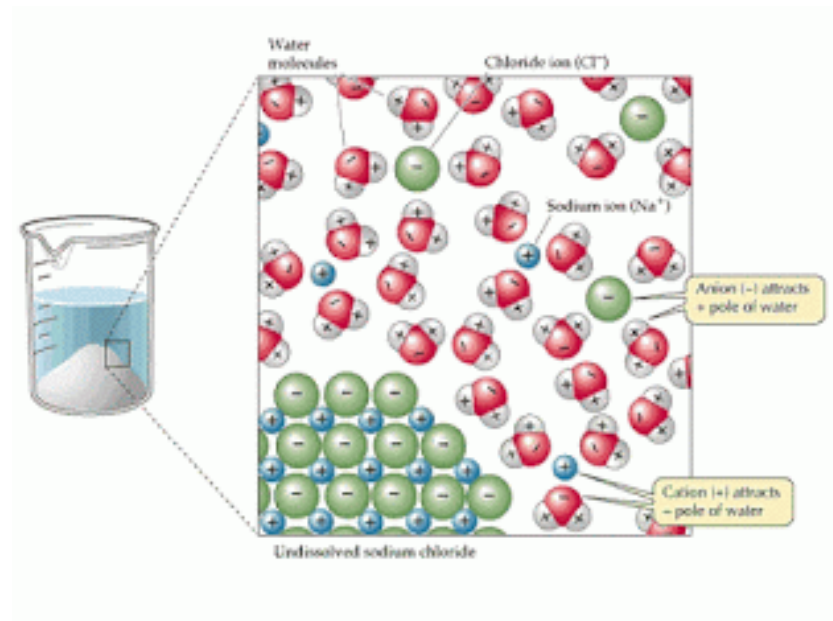
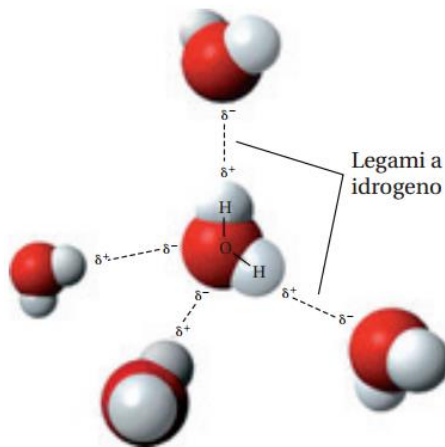


Atomo di idrogeno “a ponte” fra due atomi  
piccoli ed elettronegativi

# Interazioni deboli

## *legame a idrogeno*

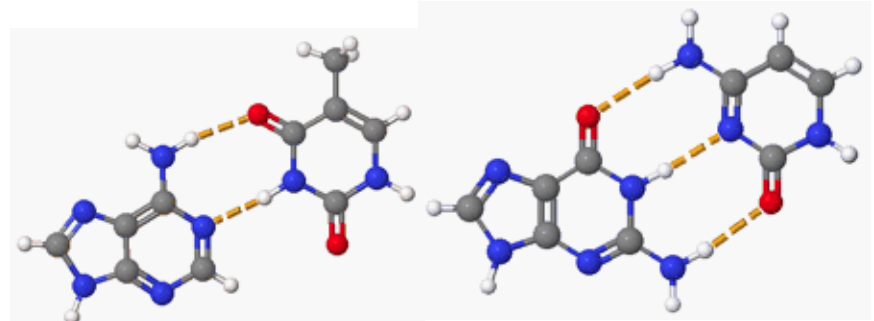
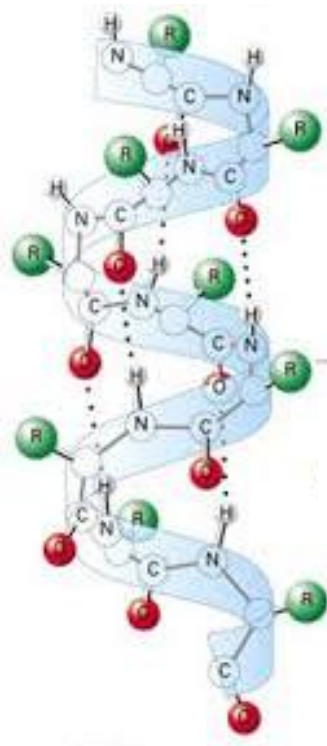
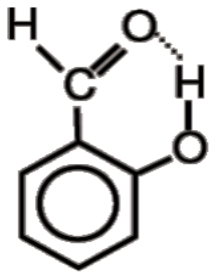
La forza di un legame dipolare dipende dalla distanza a cui si trovano gli atomi. Le piccole dimensioni dell'atomo di idrogeno permettono un forte avvicinamento degli atomi coinvolti nel legame.





# Interazioni deboli *legame a idrogeno*

Legame idrogeno  
intramolecolare

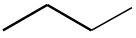
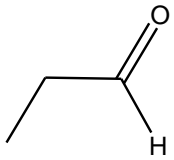
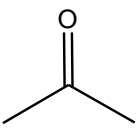
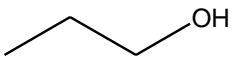
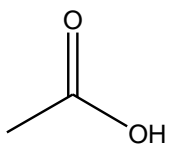


Legame idrogeno fra le  
basi azotate del DNA

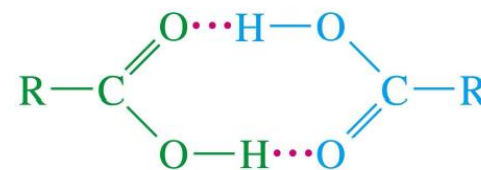
Legame idrogeno  
intraproteici

# Interazioni deboli

## *effetti del legame a idrogeno*

			$T_{eb}$
butano PM 58	$CH_3CH_2CH_2CH_3$		0 °C
propanale PM 58	$CH_3CH_2CHO$		49 °C
acetone (2-propanone) PM 58	$CH_3COCH_3$		56 °C
1-propanolo PM 60	$CH_3CH_2CH_2OH$		97 °C
acido acetico (acido etanoico) PM 60	$CH_3COOH$		118 °C

Forze  
intermolecolari  
crescenti



# Interazioni deboli

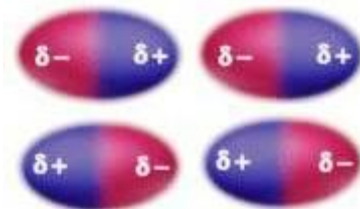
## *forze di van der Waals*

Le interazioni dipolo-dipolo, o forze di van der Waals sono interazioni di natura elettrostatica. Ogni carica elettrica, che sia uno ione o un addensamento di carica (carica parziale), genera un campo elettrico che può

- determinare l'orientazione di eventuali dipoli presenti
- causare la formazione di dipoli a partire da molecole apolari (ma polarizzabili)

Le interazioni di vdW sono interazioni a corto raggio e possono essere di 3 tipi:

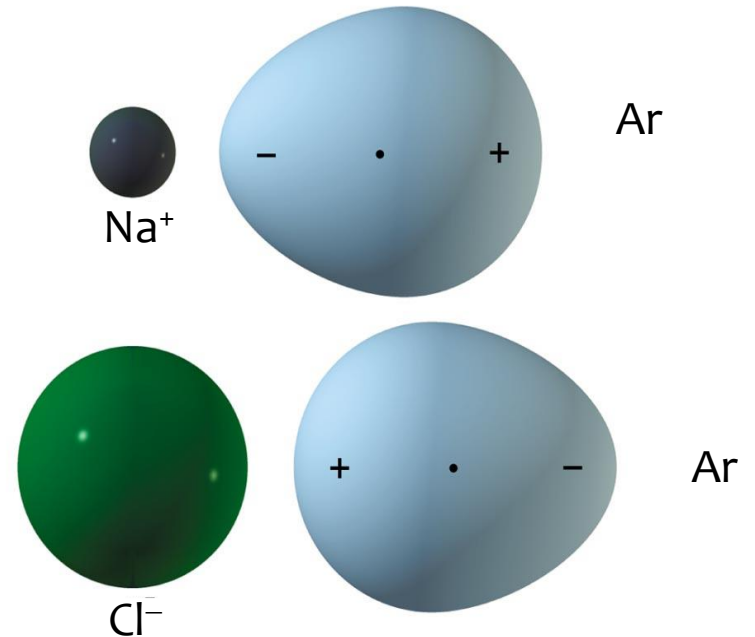
- ✓ **Dipolo permanente- dipolo permanente** (fra molecole polari)
- ✓ **Dipolo permanente – dipolo indotto** (molecola polare + molecola neutra polarizzabile)
- ✓ **Dipolo istantaneo - dipolo indotto (interazioni di London)** (molecole neutre apolari)



# Interazioni deboli

## *Dipolo indotto*

- In una miscela di due liquidi, uno polare e l'altro non-polare, quello polare può indurre un dipolo nell'altro
- La forza dipende dalla polarizzabilità della molecola, quelle più grandi sono più polari



# Interazioni deboli

## *forze di London*

- Forze di dispersione di London. agiscono tra tutti i tipi di molecole, e sono responsabili dell'attrazione anche tra quelle non-polari
- Dovute al continuo cambiamento di posizione degli elettroni in una molecola. La molecola si trasforma in un dipolo temporaneo: **dipoli istantanei** si attraggono.
- Aumentano all'aumentare del peso molecolare (aumentano in numero)
- La loro intensità dipende dalla polarizzabilità della molecola (le molecole più grandi sono più polarizzabili)

