

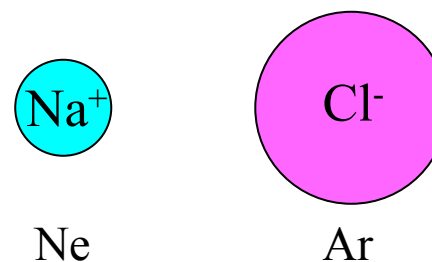
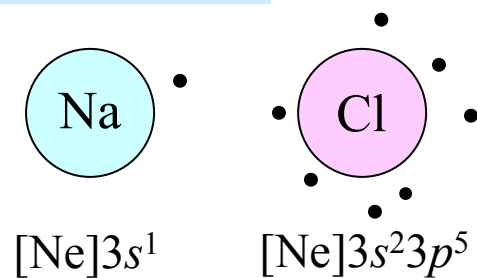
# Legame chimico (1)

## Classificazione del legame chimico

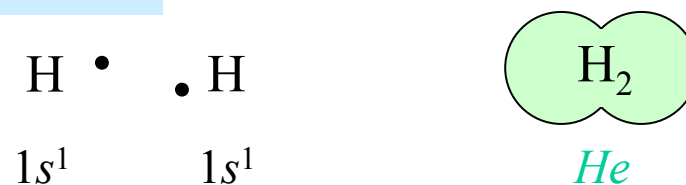
Configurazione elettronica

Ottetto ed elettroni di valenza (strato di valenza)

### Legame ionico



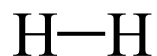
### Legame covalente



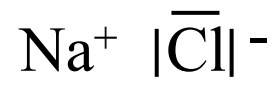
Regola dell'ottetto:  $1s^2$  o  $ns^2np^6$

## Legame chimico (2)

### Notazione di Lewis



Coppia elettronica di legame



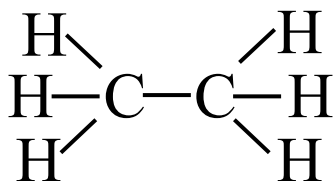
Coppie elettroniche solitarie

### Altri esempi



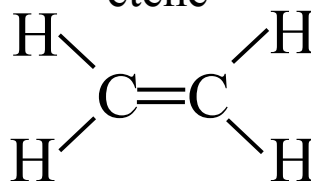
Legami semplici, doppi e tripli

etano



$$d_{\text{C-C}} = 1.53 \text{ \AA}$$

etene



$$d_{\text{C-C}} = 1.33 \text{ \AA}$$

etino



$$d_{\text{C-C}} = 1.20 \text{ \AA}$$

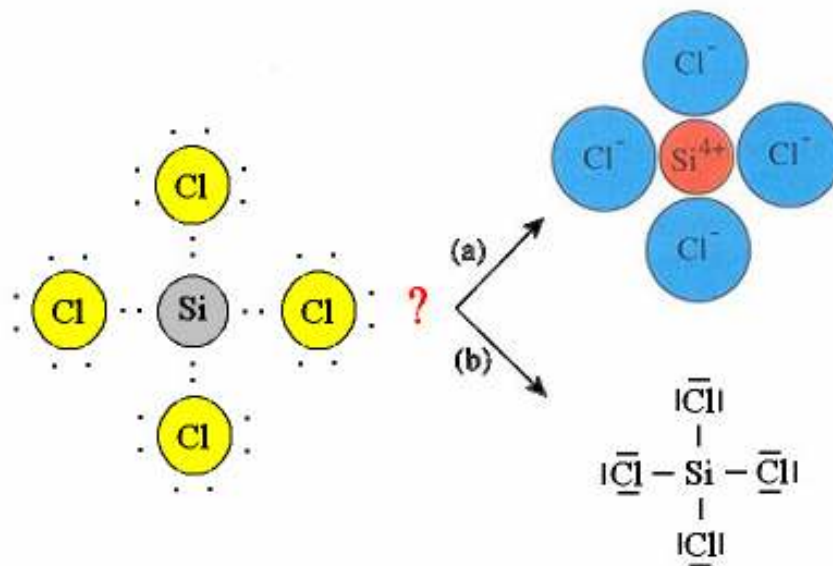
## Legame chimico (3)

### Formule di Lewis

- Ipotesi sullo scheletro della molecola
  - considerazioni di simmetria
  - gli atomi di idrogeno devono essere terminali
  - gli atomi più elettronegativi tendono ad essere terminali
- Calcolo del numero di elettroni di valenza
  - si trascurano elettroni di sottolivelli *d* e *f* completamente riempiti
- Distribuzione delle coppie elettroniche
  - in modo da soddisfare l'ottetto di tutti gli atomi

## Legame chimico (4)

Legame ionico o legame covalente ?



Nessuna di queste due formule rappresenta correttamente la realtà: il legame tra silicio e cloro è un legame covalente in cui la coppia elettronica non è equamente condivisa. La nuvola elettronica della coppia di legame è più addensata sull'atomo di cloro che su quello di silicio: si tratta di un **legame covalente polare**.

## Legame chimico (5)

### Elettronegatività

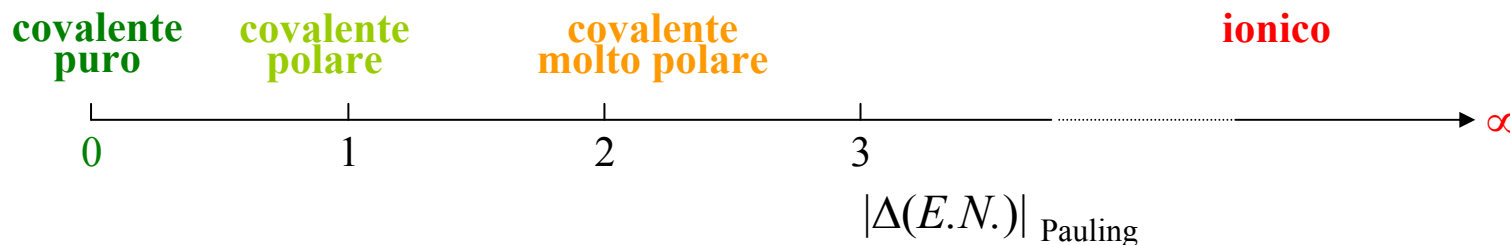
Capacità di un atomo in una molecola di attrarre la coppia elettronica di legame.

Definizione di Pauling  
Definizione di Allred e Rochow  
Definizione di Mulliken

$$E.N. = \frac{E.I. + A.E.}{2}$$

Questa formula è la più semplice e di più immediata comprensione. In effetti le altre scale sono di uso più comune e portano a valori confrontabili: ad es. i valori di Pauling variano tra 0.7 e 4.0, mentre quelli di Allred-Rochow variano tra 0.86 e 4.10.

La polarità di un legame covalente è funzione del valore assoluto della differenza di  $E.N.$  degli atomi interessati. Se i due atomi sono uguali,  $\Delta(E.N.)$  è nullo ed il legame si dice covalente puro.

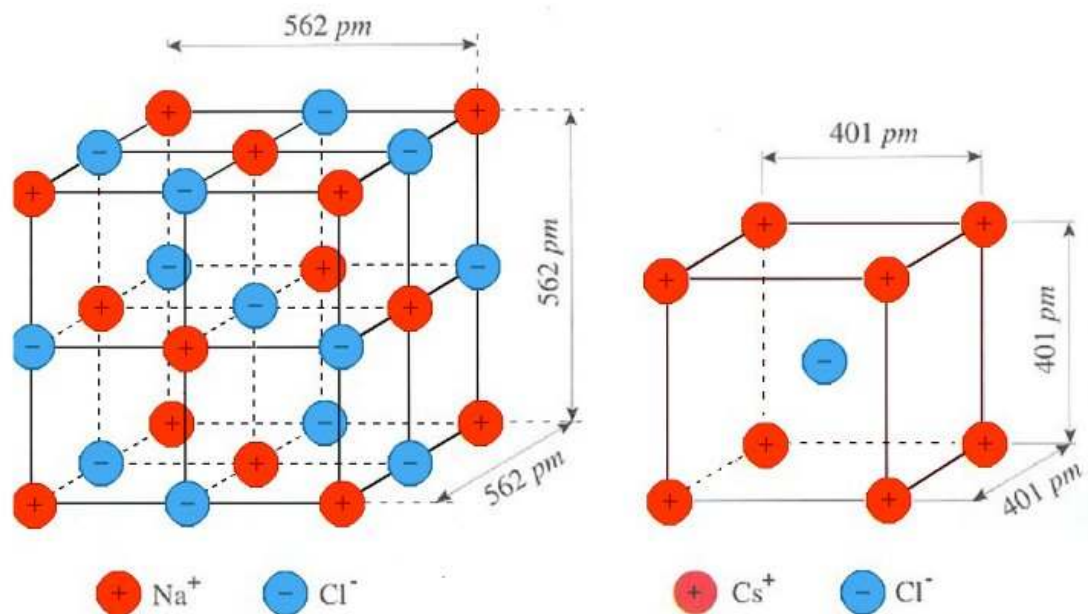


## Legame chimico (6)

Li 0.97	Be 1.47											H 2.20						B 2.01	C 2.50	N 3.07	O 3.50	F 4.10									
Na 1.01	Mg 1.23																Al 1.47	Si 1.74	P 2.06	S 2.44	Cl 2.83										
K 0.91	Ca 1.04	Sc 1.20	Ti 1.32	V 1.45	Cr 1.56	Mn 1.60	Fe 1.64	Co 1.70	Ni 1.75	Cu 1.75	Zn 1.66	Ga 1.82	Ge 2.02	As 2.20	Se 2.48	Br 2.74															
Rb 0.89	Sr 0.99	Y 1.11	Zr 1.22	Nb 1.23	Mo 1.30	Tc 1.36	Ru 1.42	Rh 1.45	Pd 1.35	Ag 1.42	Cd 1.46	In 1.49	Sn 1.72	Sb 1.82	Te 2.01	I 2.21															
Cs 0.86	Ba 0.97	La 1.08	Hf 1.23	Ta 1.33	W 1.40	Re 1.46	Os 1.52	Ir 1.55	Pt 1.44	Au 1.42	Hg 1.44	Tl 1.44	Pb 1.55	Bi 1.67	Po 1.76	At 1.96															
Fr 0.86	Ra 0.97	Ac 1.00																													
																	Ce 1.06	Pr 1.07	Nd 1.07	Pm 1.07	Sm 1.01	Eu 1.01	Gd 1.17	Tb 1.10	Dy 1.10	Ho 1.10	Er 1.11	Tm 1.11	Yb 1.06	Lu 1.14	
																	Th 1.11	Pa 1.14	U 1.22	Np 1.22	Pu 1.22	Am (~1.2)	Cm (~1.2)	Bk (~1.2)	Cf (~1.2)	Es (~1.2)	Fm (~1.2)	Md (~1.2)	No (~1.2)		

Valori delle elettronegatività degli elementi secondo Allred-Rochow: il fondo è rosso per valori superiori a 2.00 (elementi molto elettronegativi), verde per valori inferiori ad 1.04 (poco elettronegativi) e giallo per quelli con valori intermedi.

## Legame chimico (7)



**Figura A4.1** - Struttura cristallina dei composti ionici NaCl e CsCl. Nella figura è riportata la cella elementare di questi due composti. In NaCl ogni ione  $\text{Na}^+$  è contornato da sei ioni  $\text{Cl}^-$  ed ogni ione  $\text{Cl}^-$  da sei ioni  $\text{Na}^+$ . In CsCl ogni ione  $\text{Cs}^+$  è contornato da otto ioni  $\text{Cl}^-$  ed ogni ione  $\text{Cl}^-$  da otto ioni  $\text{Cs}^+$ .

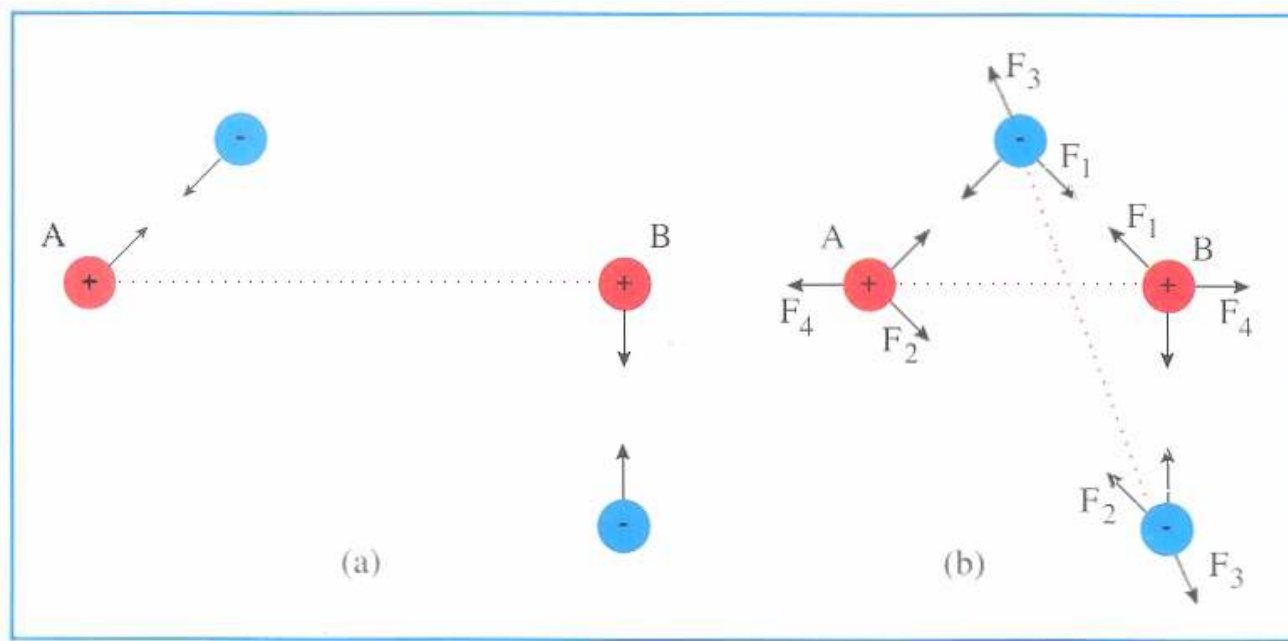
## Legame chimico (8)

	$X^-$	$X^{2-}$	$X^{3-}$
$M^+$	$MX$	$M_2X$	$M_3X$
$M^{2+}$	$MX_2$	$MX$	$M_3X_2$
$M^{3+}$	$MX_3$	$M_2X_3$	$MX$
$M^{4+}$	$MX_4$	$MX_2$	$M_3X_4$



## Legame chimico (9)

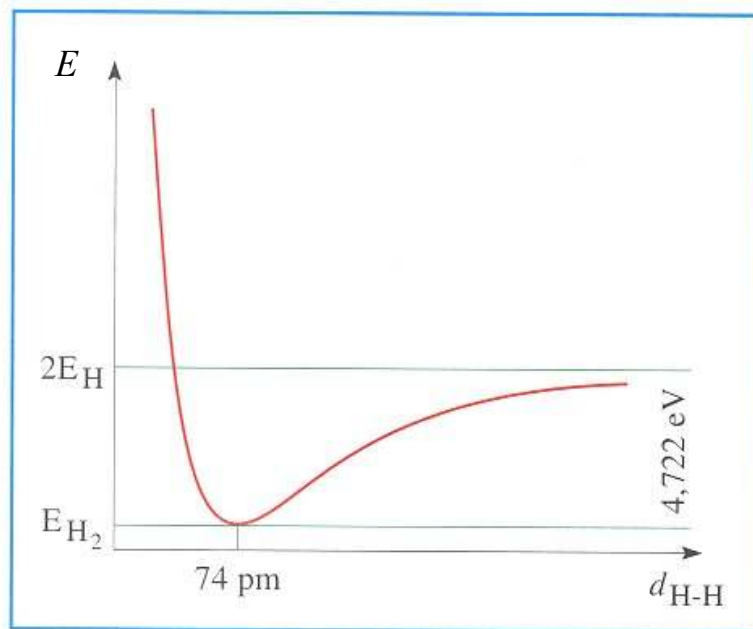
### Legame covalente: la molecola $H_2$



A grandi distanze l'elettrone dell'atomo A risente solamente dell'attrazione del proprio nucleo, così come l'elettrone di B. A distanze più corte intervengono le forze di attrazione tra l'elettrone di A ed il nucleo di B ( $F_1$ ), di attrazione tra l'elettrone di B ed il nucleo di A ( $F_2$ ), di repulsione tra i due elettroni ( $F_3$ ), e di repulsione tra i due nuclei ( $F_4$ ).

## Legame chimico (10)

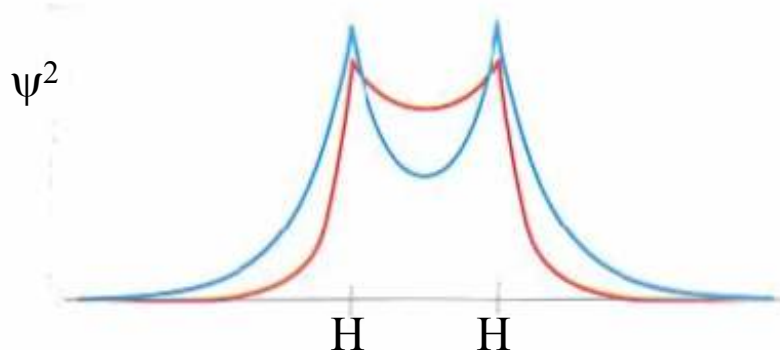
Legame covalente: la molecola  $\text{H}_2$



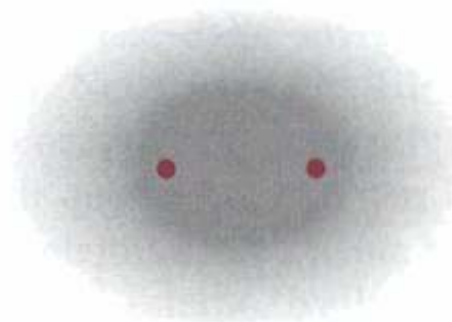
Energia totale del sistema H-H al variare della distanza tra i due atomi di idrogeno

## Legame chimico (11)

### Legame covalente: la molecola $H_2$



Densità elettronica sull'asse internucleare per la molecola  $H_2$  (**linea rossa**). Densità elettronica calcolata come semplice somma dei valori per i due atomi non interagenti (**linea blu**). Nella regione compresa fra i due nuclei la densità è maggiore per la molecola.

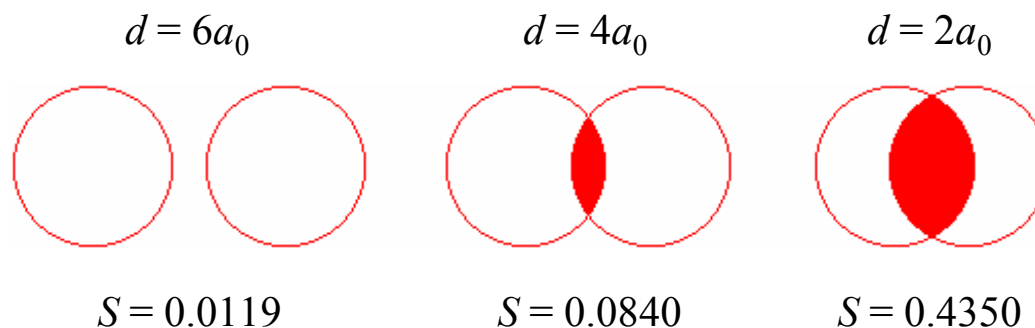


Rappresentazione della nuvola elettronica per la molecola  $H_2$ . I due punti rossi immersi nella nuvola elettronica indicano la posizione dei nuclei.

## Legame chimico (12)

### Integrale di sovrapposizione

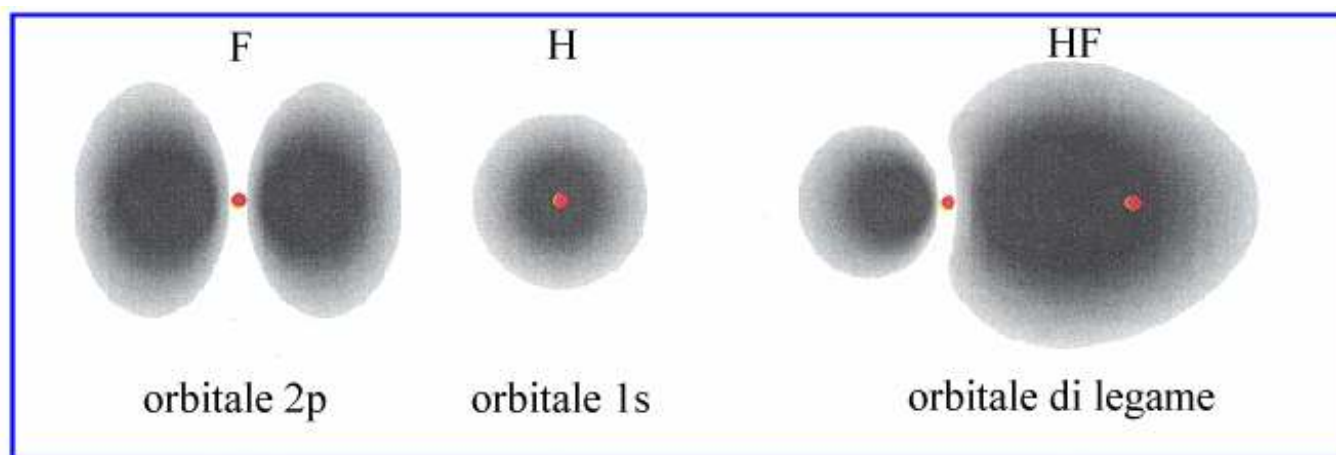
$$S = \int \psi_A \psi_B dV$$



Integrali di sovrapposizione in funzione della distanza internucleare per la molecola  $H_2$ . I cerchi indicano sezioni di rappresentazioni geometriche di orbitali 1s di due atomi di idrogeno (il raggio di queste sfere, all'interno delle quali la probabilità di trovare l'elettrone è complessivamente 0.90 è 140.8 pm. Il raggio di Bohr,  $a_0$ , vale 52.92 pm).

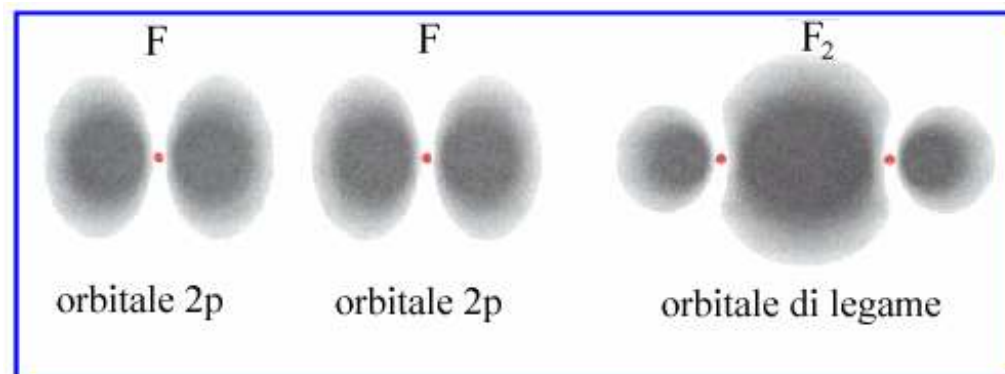
## Legame chimico (13)

Legami  $\sigma$  e  $\pi$



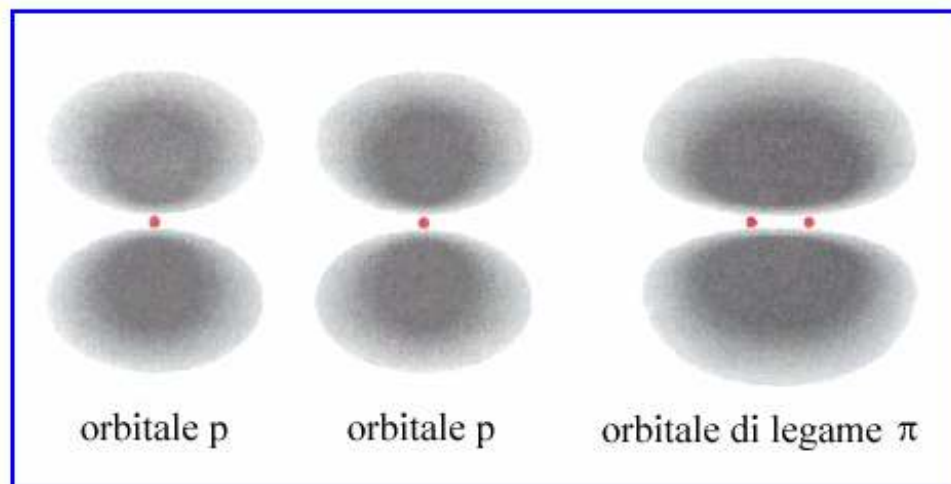
Rappresentazione del legame  $\sigma$  in HF

## Legame chimico (14)



Rappresentazione del legame  $\sigma$  in  $F_2$

## Legame chimico (15)



Rappresentazione della formazione di una interazione  $\pi$

## Legame chimico (16)

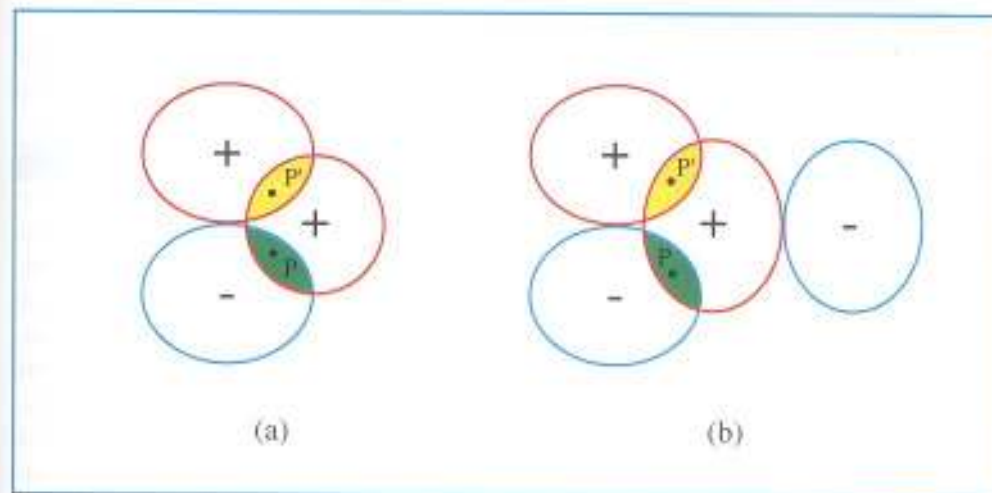
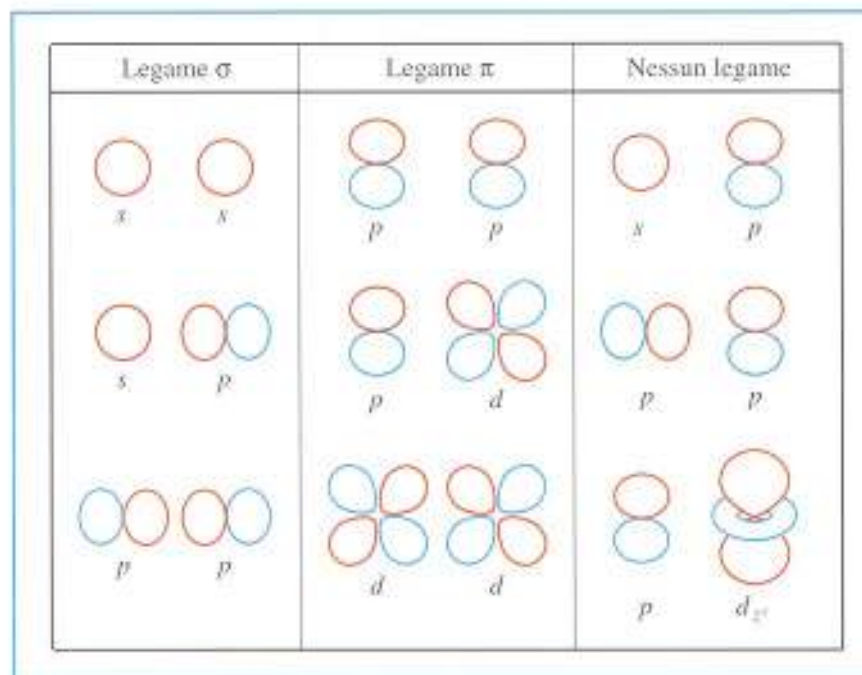


Figura A4.5 - Un orbitale  $p$  con l'asse perpendicolare alla retta congiungente i nuclei di due atomi non può interagire con un orbitale  $s$  (a) o con un orbitale  $p$ , il cui asse coincide con la retta congiungente i nuclei (b), di un altro atomo.

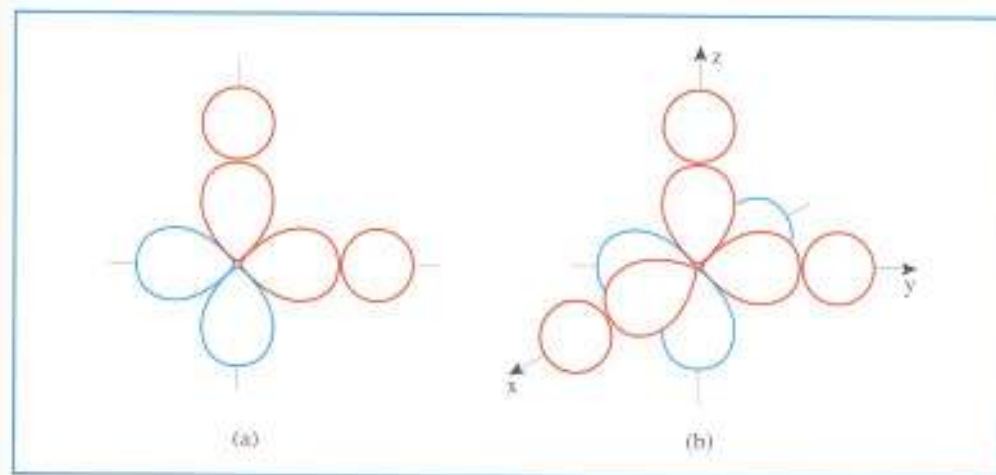


## Legame chimico (17)



**Figura A4.6** - Tipi di legame che hanno origine da alcune delle possibili interazioni tra orbitali atomici con differente orientazione reciproca.

## Legame chimico (18)



**Figura A4.7** - In (a) sono disegnati i due orbitali  $p$  del carbonio occupati da un elettrone (non sono disegnati l'orbitale  $s$  occupato da due elettroni e l'orbitale  $p$  vuoto) ed i due orbitali  $s$  dei due atomi di idrogeno. In (b) sono disegnati i tre orbitali  $p$  occupati da un elettrone (non è disegnato l'orbitale  $s$  occupato da un elettrone) e gli orbitali  $s$  di tre atomi di idrogeno (il quarto rimane nascosto dietro gli orbitali  $p$ ; leggere il testo).

## Legame chimico (19)

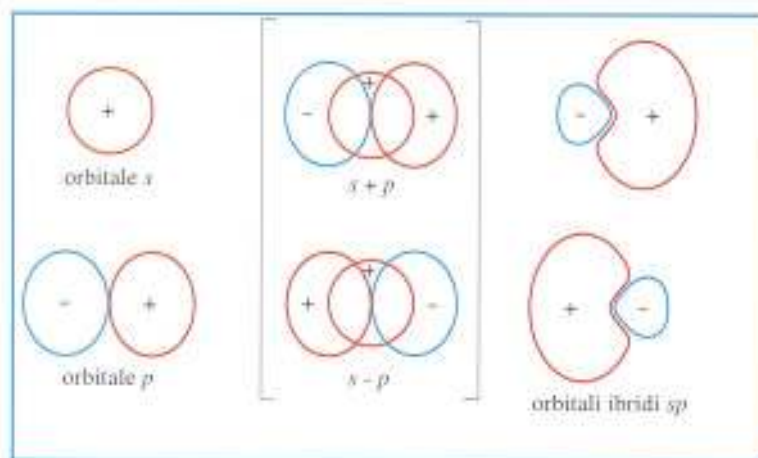


Figura A4.8 - La combinazione di un orbitale  $s$  e di un orbitale  $p$  dello stesso atomo genera due orbitali ibridi  $sp$  che hanno uguale forma ed orientazione opposta.

## Legame chimico (20)

### Orbitali ibridi

Si ottengono mediante la combinazione di due o più orbitali atomici di tipo  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ed  $f$  appartenenti allo stesso atomo.

Il numero di orbitali ibridi è uguale al numero di orbitali che vengono combinati.

La forma degli orbitali ibridi è varia, a seconda del tipo di ibridazione: tuttavia, per semplicità, si può considerare riconducibile alla rappresentazione bilobata seguente:

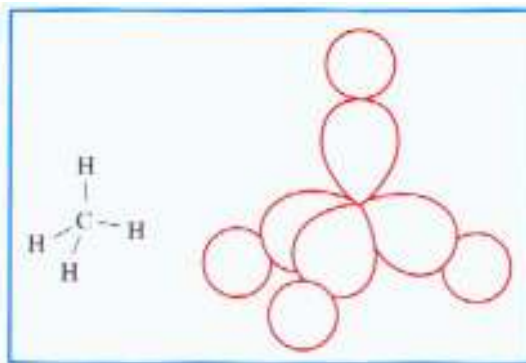


Un lobo molto pronunciato in un semispazio ed uno più piccolo nell'altro semispazio. La forma particolare dell'orbitale ibrido consente una maggior sovrapposizione con l'orbitale dell'atomo con cui si lega, formando così un legame più forte rispetto all'interazione fra orbitali atomici "puri".

Nella formazione di legami  $\sigma$  un atomo impiega di regola orbitali ibridi. Invece nella formazione di legami  $\pi$  vengono impiegati orbitali atomici puri  $p$  o  $d$ , che si sottraggono all'ibridazione.

## Legame chimico (21)

### Orbitali ibridi







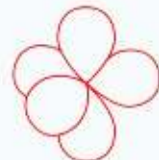

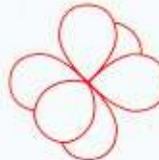
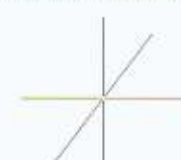


Questa è la rappresentazione della struttura elettronica del metano. L'ibridazione degli orbitali dell'atomo di carbonio è di tipo  $sp^3$ , ci sono quattro legami  $\sigma$  e nessuna coppia solitaria. I quattro orbitali ibridi sono diretti verso i vertici di un tetraedro e, sovrapponendosi con gli orbitali  $1s$  dei quattro atomi di idrogeno formano quattro legami equivalenti di tipo  $\sigma$ . Gli atomi di idrogeno vengono ad essere disposti tetraedricamente intorno all'atomo di carbonio.

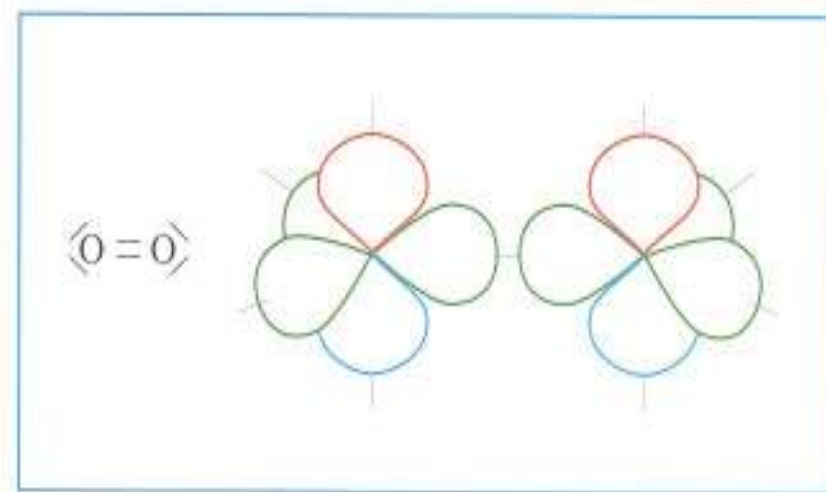
*Tutto ciò risulta in accordo con l'evidenza sperimentale.*

# Legame chimico (22)

**Tabella A4.2** - Tipi di ibridazione più comuni e orientazione degli orbitali ibridi.

Orbitali che si combinano	Orbitali ibridi risultanti	Direzione degli assi degli orbitali ibridi
1 orbitale <i>s</i> 1 orbitale <i>p</i>	 2 orbitali ibridi <i>sp</i>	 lineare
1 orbitale <i>s</i> 2 orbitali <i>p</i>	 3 orbitali ibridi <i>sp</i> <sup>2</sup>	 triangolare equilatera
1 orbitale <i>s</i> 3 orbitali <i>p</i>	 4 orbitali ibridi <i>sp</i> <sup>3</sup>	 tetraedrica
1 orbitale <i>s</i> 3 orbitali <i>p</i> 1 orbitale <i>d</i>	 5 orbitali ibridi <i>sp</i> <sup>3</sup> <i>d</i>	 bipiramidale trigonale
1 orbitale <i>s</i> 3 orbitali <i>p</i> 2 orbitali <i>d</i>	 6 orbitali ibridi <i>sp</i> <sup>3</sup> <i>d</i> <sup>2</sup>	 ottaedrica

## Legame chimico (23)



## **Legame chimico (24)**

### Teoria del legame di valenza

Consiste nello sviluppo della teoria di G. N. Lewis che il legame covalente tra due atomi sia dovuto alla compartecipazione di una o più coppie elettroniche. Si immagina di formare una molecola partendo da atomi isolati e completi dei loro elettroni ed avvicinarli in modo che possano interagire e formare legami.



## Legame chimico (25)

### Legami sigma e pi greco

Nella molecola  $H_2$  l'orbitale di legame è formato dalla sovrapposizione degli orbitali atomici  $1s$  dei due atomi di idrogeno. Nella molecola  $HF$  l'orbitale di legame si forma per sovrapposizione dell'orbitale  $1s$  dell'idrogeno con l'orbitale  $2p$  del fluoro. Nella molecola  $F_2$  si ha sovrapposizione dei due orbitali  $2p$ . In tutte queste molecole l'orbitale di legame ha simmetria cilindrica rispetto all'asse congiungente i due nuclei e la nuvola elettronica è concentrata nella regione internucleare. Un legame di questo tipo è dovuto ad una **interazione  $\sigma$**  fra i due atomi (sovrapposizione frontale di orbitali collineari).

Si può avere, in casi particolari, anche la sovrapposizione di due orbitali direzionali (come gli orbitali  $p$ ) aventi assi paralleli fra loro e perpendicolari all'asse congiungente i nuclei. Il legame così formato non ha simmetria cilindrica rispetto a tale asse. La densità elettronica del corrispondente orbitale è nulla nel piano perpendicolare agli assi dei due orbitali e passante per la retta congiungente i nuclei. La nuvola elettronica è concentrata in due lobi simmetricamente disposti, uno sopra e l'altro sotto, rispetto a questo piano. Abbiamo in questo caso un'**interazione  $\pi$** .

## Legame chimico (26)

Struttura elettronica e geometria di molecole semplici

$\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$

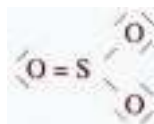
Cariche formali

Ioni molecolari

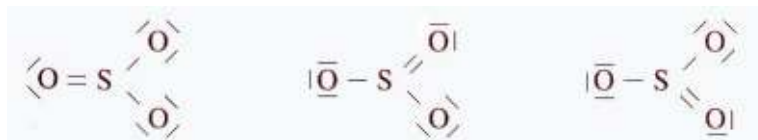
## Legame chimico (27)

### Risonanza

Si cerchi di scrivere la formula di struttura elettronica della molecola  $\text{SO}_3$



Vi è un legame doppio e due legami semplici: con una tale struttura si dovrebbe avere un atomo di ossigeno a distanza più corta e gli altri due a distanza maggiore. Ma le tre distanze di legame sono uguali. Si possono scrivere altre due formule in cui viene spostata la posizione del doppio legame.



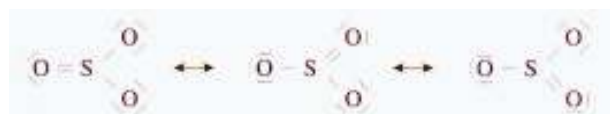
Nessuna delle tre formule è corretta: la struttura elettronica della molecola reale viene descritta come combinazione delle tre formule di struttura differenti (una “media” delle tre formule). Si dice che si ha **risonanza** tra le **formule limite** e che la struttura elettronica della molecola è un **ibrido di risonanza** fra le formule limite.

La molecola reale è più stabile delle ipotetiche molecole corrispondenti alle formule limite: **energia di risonanza**.

## Legame chimico (28)

### Risonanza

La risonanza tra le varie formule limite viene indicata con una freccia a due punte.



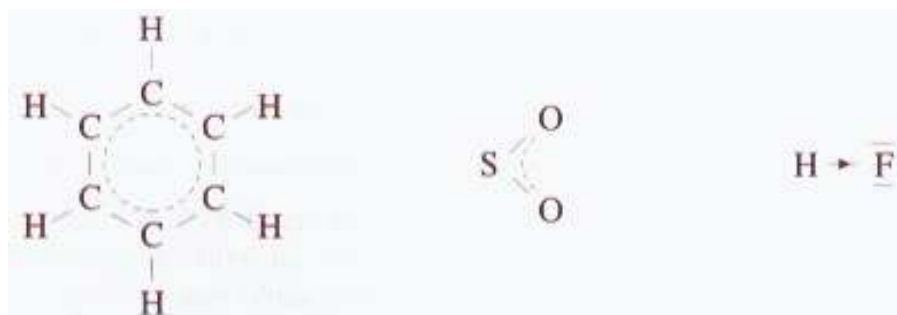
Contributo di una formula limite alla risonanza

Ordine frazionario di legame

Risonanza fra formule differenti per:

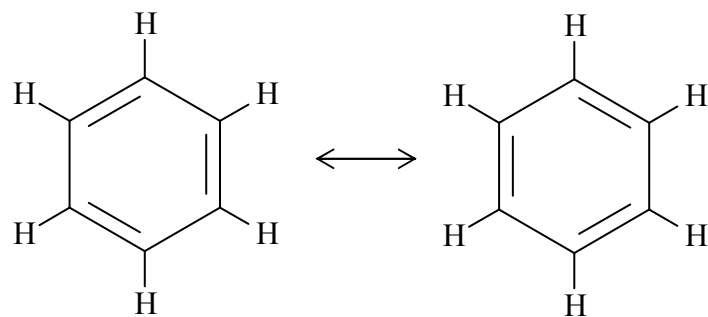
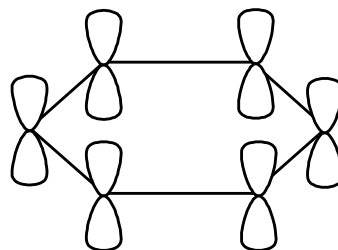
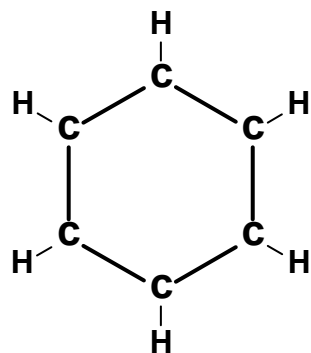
- a) molteplicità dei legami
- b) tipo di legame

Altri modi di rappresentare la risonanza:



## Legame chimico (29)

### Struttura del benzene



## Legame chimico (30)

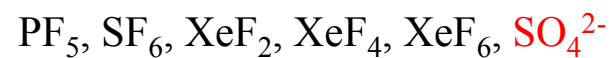
Molecole elettrone deficienti



Molecole dispari



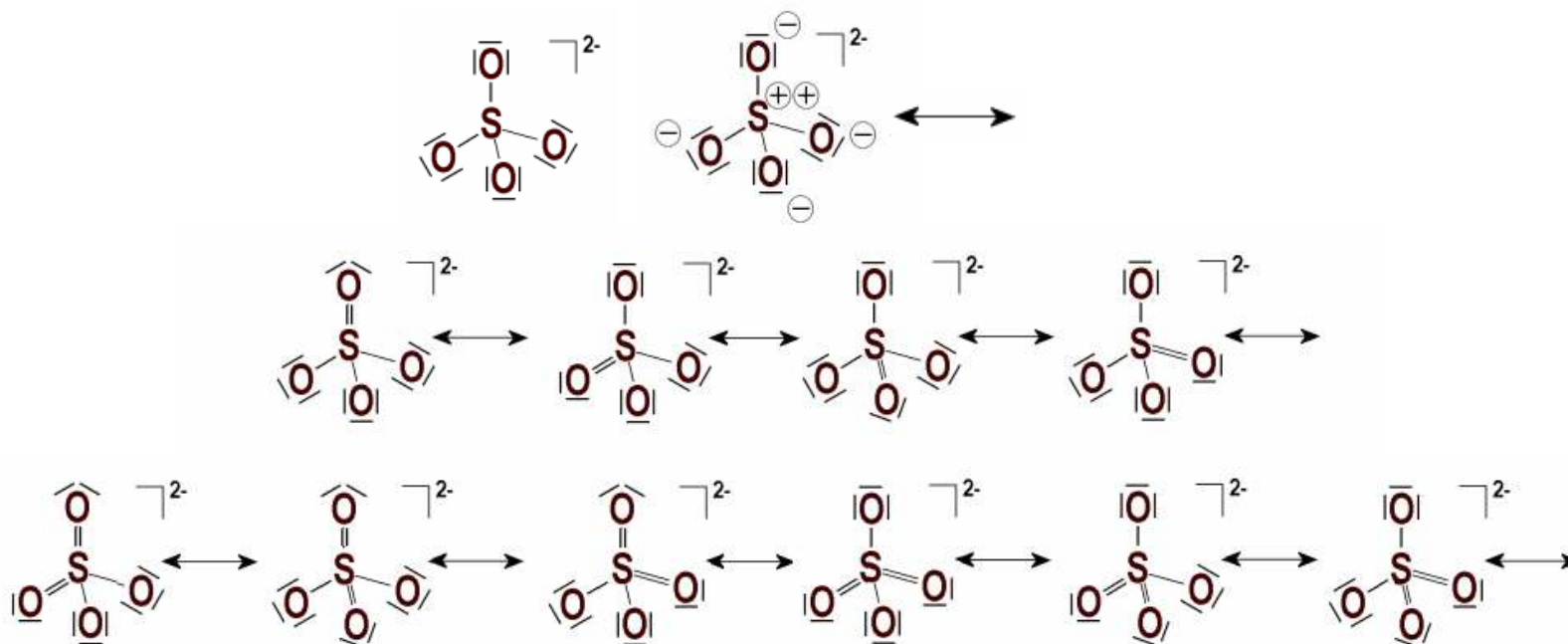
Espansione dell'ottetto



## Legame chimico (31)

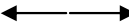
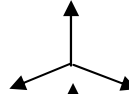
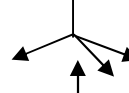
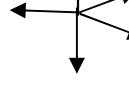
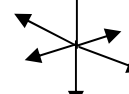
### Espansione dell'ottetto per lo ione $\text{SO}_4^{2-}$

Talvolta, anche se è possibile scrivere una formula di Lewis che rispetta l'ottetto, si possono considerare strutture con ottetto espanso, per realizzare una minore separazione di cariche formali. Ciò è possibile solo per non metalli del terzo periodo e successivi (che dispongono di orbitali *d* adeguati per l'espansione dell'ottetto).



## Legame chimico (32)

### Teoria della repulsione delle coppie elettroniche

Numero coppie $\sigma$ e coppie solitarie	Geometria intorno all'atomo centrale	Ibridazione dell'atomo centrale	
2	lineare	$sp$	
3	triangolare	$sp^2$	
4	tetraedrica	$sp^3$	
5	bipiramidale trigonale	$sp^3d$	
6	ottaedrica	$sp^3d^2$	

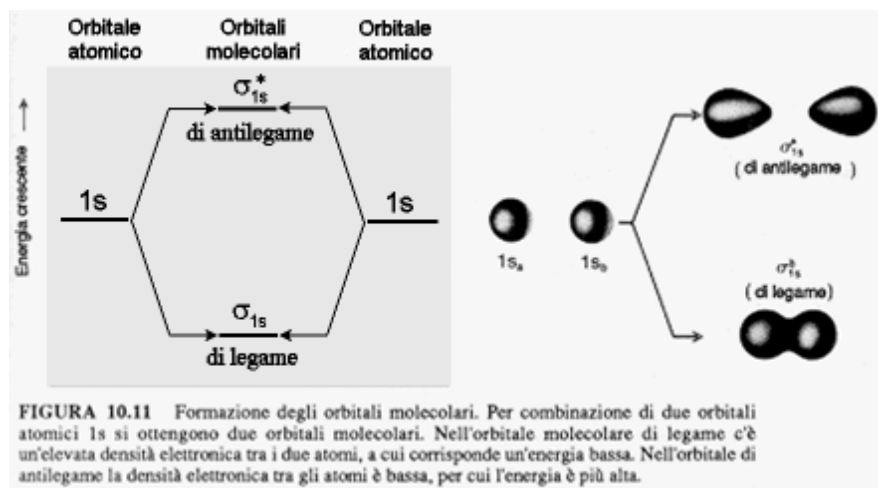


## Legame chimico (33)

### Teoria dell'orbitale molecolare

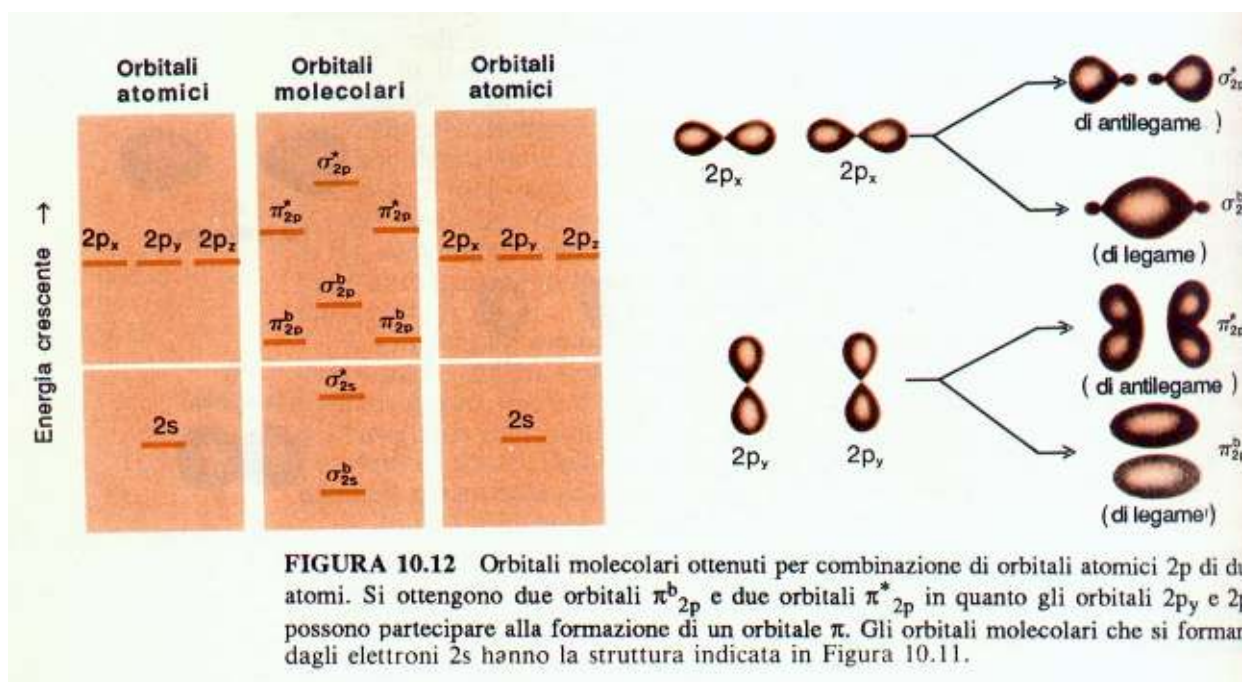
Un punto debole della teoria del legame di valenza è la previsione delle proprietà magnetiche delle molecole: il problema è stato già accennato a proposito della molecola  $O_2$  (paramagnetica), ma si pone anche in altri casi come la molecola  $B_2$  presente nei vapori di boro ad alte temperature. Essa è paramagnetica pur avendo un numero pari di elettroni esterni (sei) e la teoria del legame di valenza porterebbe a prevedere che tutti gli elettroni siano appaiati.

- Gli orbitali atomici degli atomi presenti nella molecola si combinano tra di loro per dare una nuova serie di orbitali molecolari: *il numero di orbitali molecolari è uguale al numero di orbitali atomici combinati*. Quando due atomi di idrogeno si combinano per dare una molecola di  $H_2$ , due orbitali  $s$ , uno per ogni atomo, danno luogo a due orbitali molecolari: uno di questi ha un'energia minore di quella degli orbitali atomici da cui deriva, mentre l'altro ha un'energia superiore.



# Legame chimico (34)

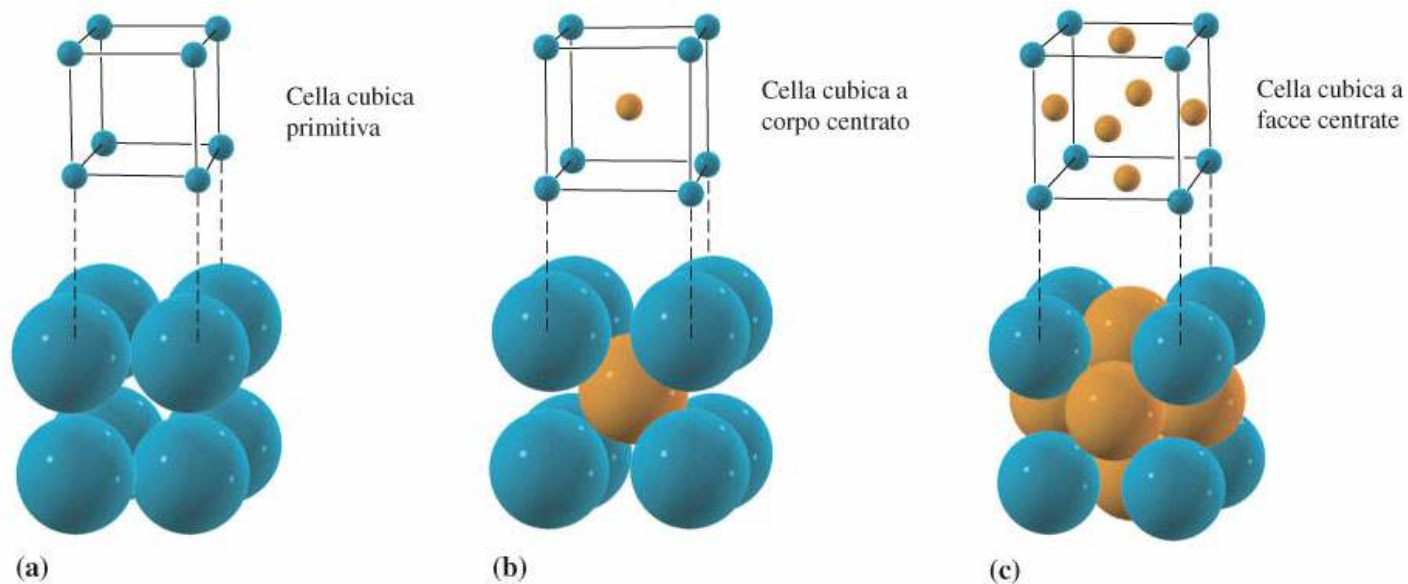
## Teoria dell'orbitale molecolare



## Legame chimico (35)

### Legame metallico

Strutture compatte

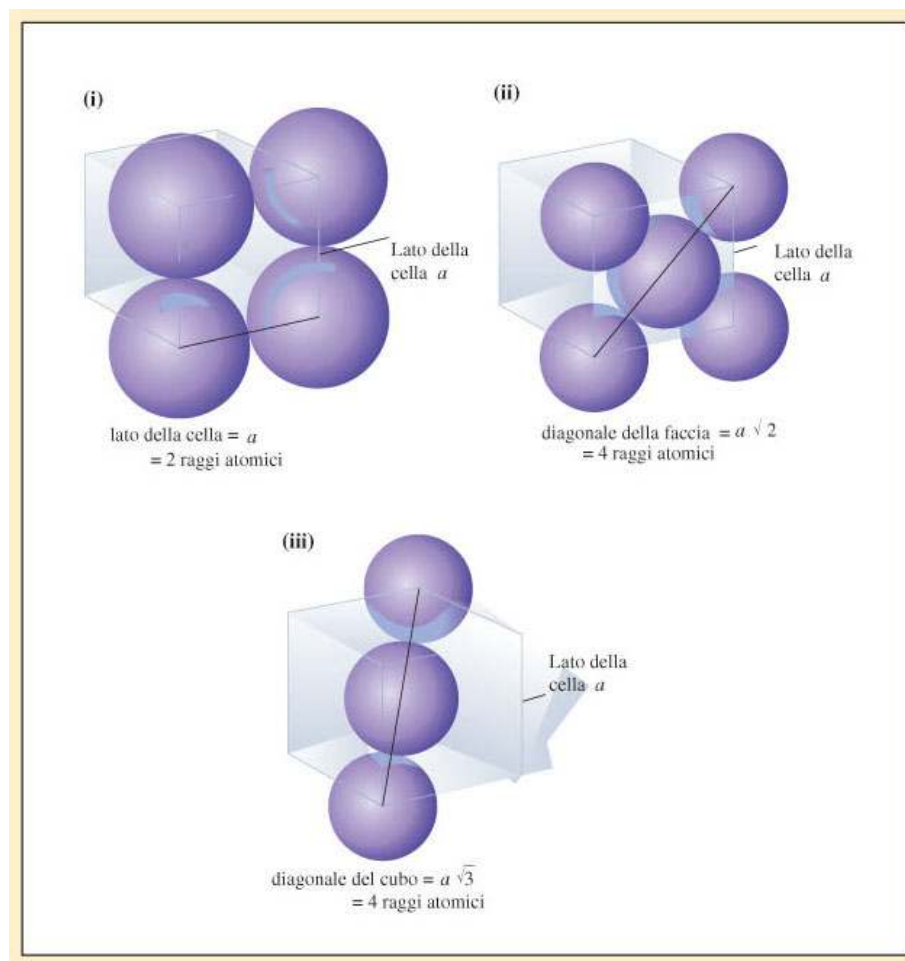


**Figura 13-25** Celle elementari: (a) cubica primitiva (b) cubica a corpo centrato, (c) cubica a facce centrate. Le sfere in ciascuna figura rappresentano atomi o ioni *identici*. Sono stati usati colori diversi solo per aiutare lo studente a visualizzare meglio la sfera nel centro del reticolo cubico a corpo centrato (b) e quelle che centrano le facce nel corrispondente reticolo (c).

## Legame chimico (36)

### Legame metallico

Strutture compatte

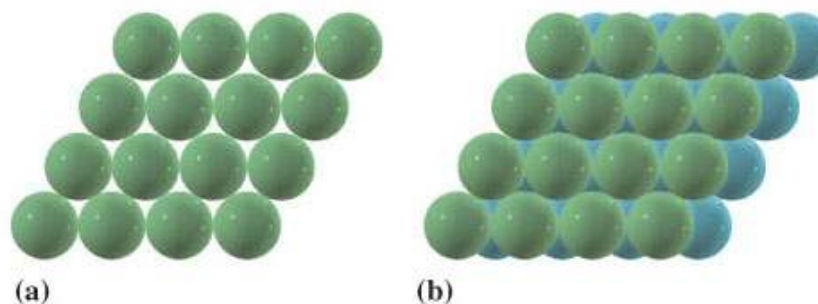


## Legame chimico (37)

### Legame metallico

#### Strutture compatte

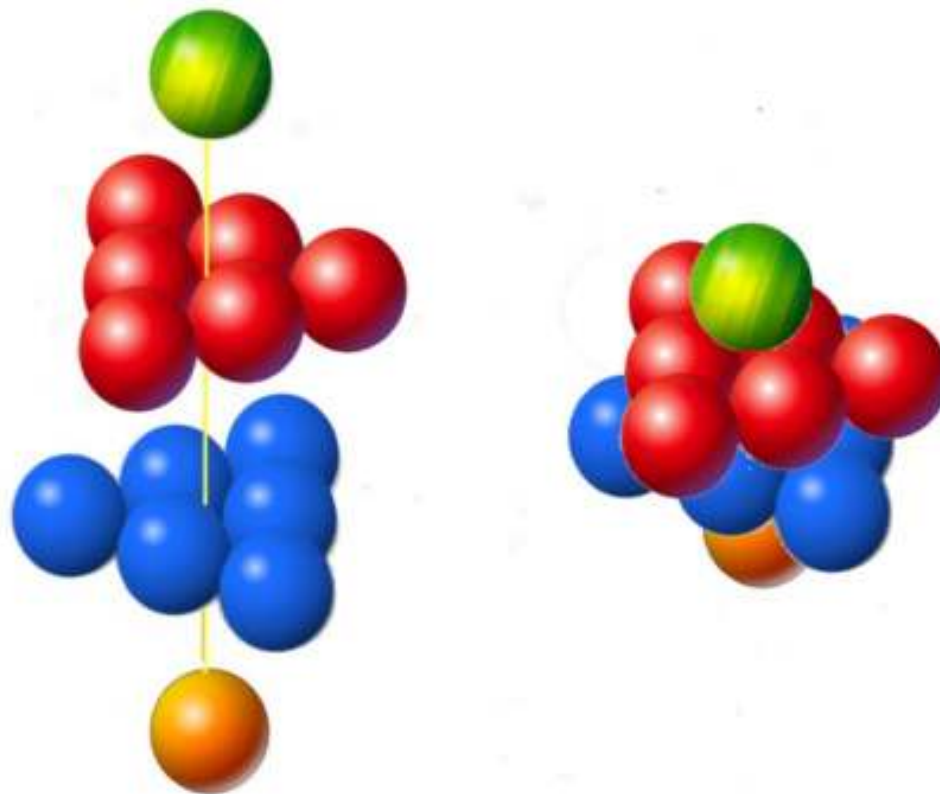
**Figura 13-26** (a) Sfere disposte in un piano nel modo più compatto possibile le une alle altre. Ciascuna sfera è a contatto con altre sei. (b) Sfere impacchettate su due piani il più strettamente possibile. Tutte le sfere rappresentano atomi o ioni *identici*, sono stati usati colori diversi *solo* per aiutare lo studente a visualizzare meglio gli strati. Ciascuna sfera è a contatto con sei sfere dello stesso piano, con tre dello strato superiore e tre di quello sottostante. Pertanto ciascuna sfera ha in totale 12 sfere immediatamente vicine (si dice che ha numero di coordinazione 12).



## Legame chimico (38)

### Legame metallico

Strutture compatte



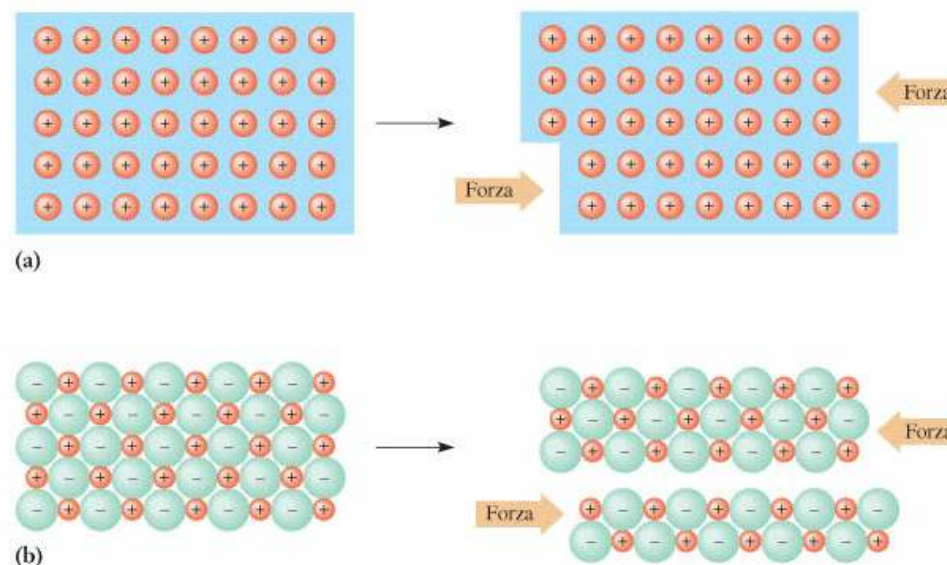
Come si mostra la coincidenza di una struttura esagonale compatta ed una struttura cubica a corpo centrato.



# Legame chimico (39)

## Legame metallico

Il modello a mare di elettroni



**Figura13-36** (a) In un metallo gli ioni carichi positivamente sono immersi in una "nuvola elettronica" delocalizzata su tutto il metallo stesso. La lavorazione di un metallo, ad esempio quando è ridotto in fogli sottili o in fili, non comporta una variazione dell'intorno degli atomi che costituiscono il metallo e pertanto non si sviluppano delle forze di tipo repulsivo. Questo spiega perché sia possibile ridurre un metallo in lamine molto sottili o in fili. (b) Al contrario, quando un cristallo ionico viene sottoposto a delle forze che ne provocano lo slittamento di un piano sopra l'altro, si sviluppano delle forze di repulsione tra cariche dello stesso segno che causano la rottura del cristallo o la sua spaccatura lungo il piano cristallografico.

## **Legame chimico (seconda parte)**

Stati di aggregazione della materia

Punto di fusione e punto di ebollizione

Forze intermolecolari

Forze di Van der Waals

Interazioni dipolari

Legame a ponte di idrogeno

Proprietà fisiche delle sostanze

Temperature di fusione di sostanze ioniche

Temperature di fusione ed ebollizione degli alogeni

Temperature di fusione ed ebollizione di idruri covalenti

Diamante e grafite

Biossido di carbonio e biossido di silicio

Solubilità e miscibilità