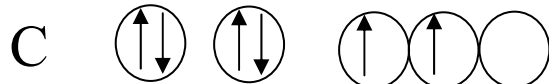


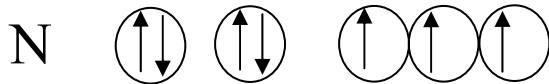
FIGURA 16-1



**un legame
covalente**



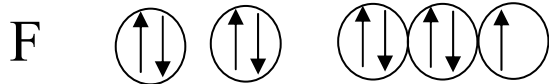
**due legami
covalenti?**



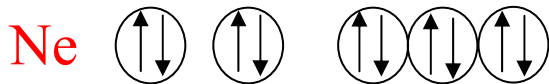
tre legami covalenti



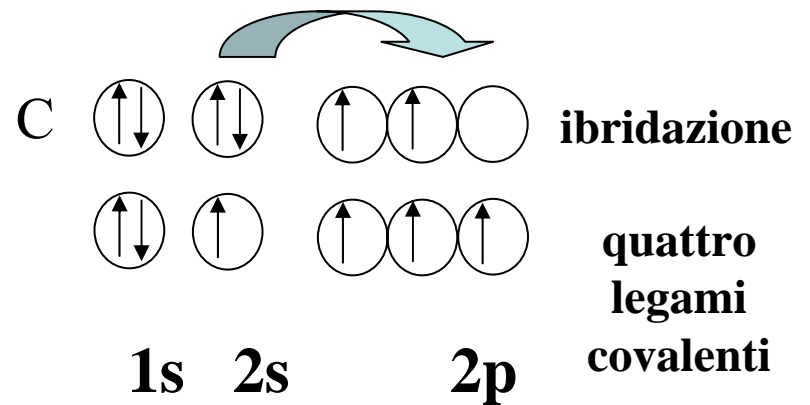
**due legami
covalenti**



**un legame
covalente**

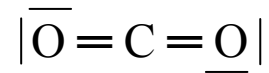


1s 2s 2p

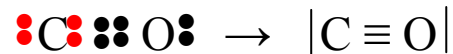


Cariche Formali

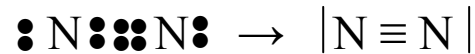
Usando le strutture di Lewis è facile rappresentare CO₂



Rappresentiamo invece CO (monossido di Carbonio)

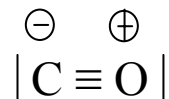


isoelettronico con N₂



ma il carbonio ha tre dei sei elettroni condivisi e 2 elettroni della coppia solitaria. Quindi vi sono 5 elettroni contro una carica nucleare del guscio di valenza del carbonio di +4. Ne consegue una carica formale del C di -1

L'Ossigeno ha 3 elettroni condivisi e 2 elettroni della coppia solitaria. Quindi vi sono 5 elettroni contro una carica nucleare del guscio di valenza di +6. Ne consegue una carica formale di O di +1



Il legame porta ad **una distribuzione non uniforme della carica**.

$$\mathbf{Carica Formale} = N_{\text{valenza}} - (N_{\text{legame}} + N_{\text{non legame}})$$

N_{valenza} = numero di elettroni di valenza

N_{legame} = numero di legami covalenti a coppia di elettroni che l'atomo
condivide con gli altri atomi

$N_{\text{nonlegame}}$ = numero totale di elettroni non coinvolti in legami covalenti che
possiede l'atomo

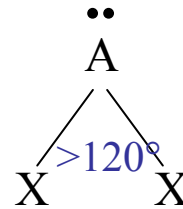
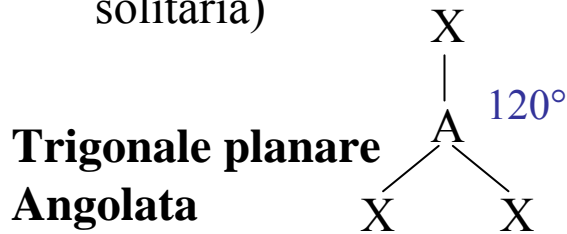
Numero Sterico = Σ (numero di coppie solitarie + numero di atomi attorno all'atomo centrale)

Doppi e tripli legami non alterano la geometria, valgono come i legami semplici

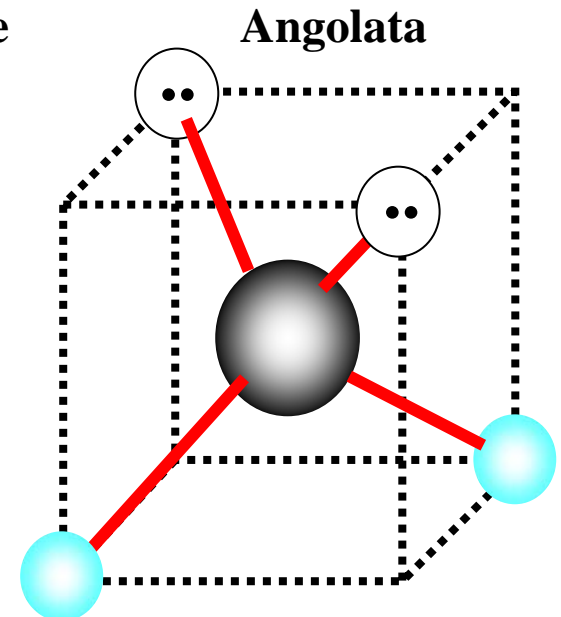
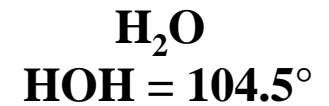
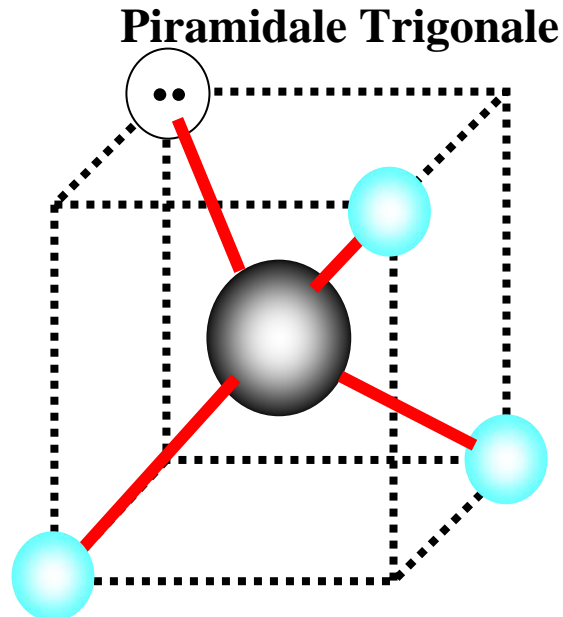
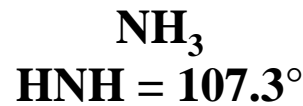
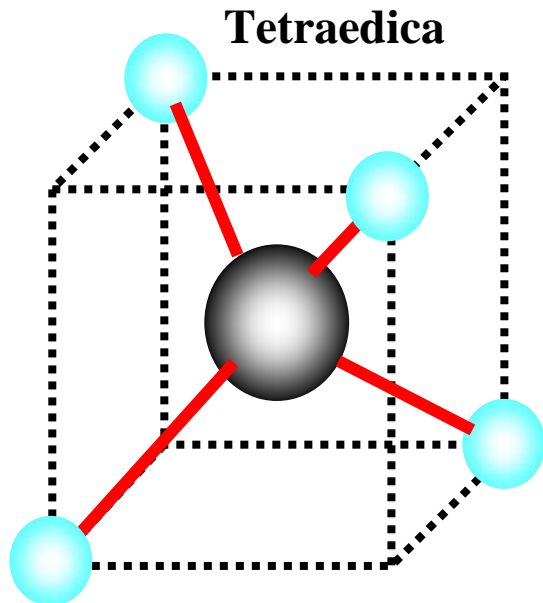
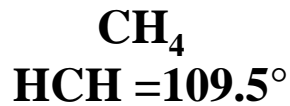
Tipo di Molecola	Ns	Geometria
AX₂	2	lineare
AX₃	3	trigonale planare
AX₄	4	tetraedrica
AX₅	5	trigonale bipiramidale
AX₆	6	ottaedrica

Presenza di coppie solitarie

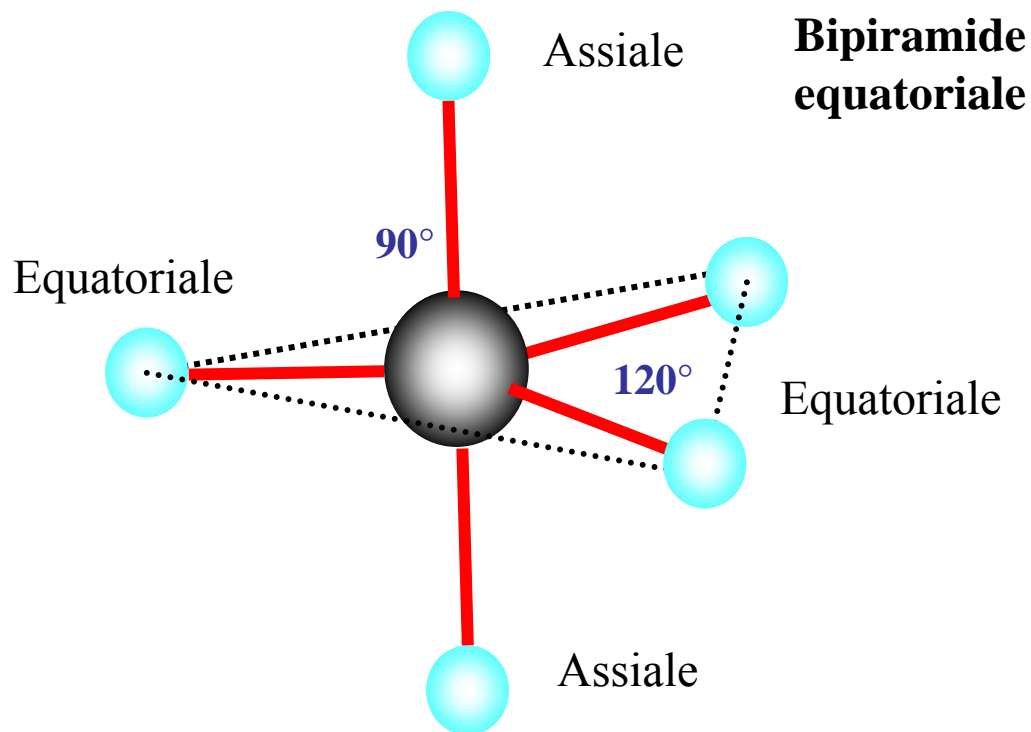
E' presente **una coppia solitaria** (NS = 3). Composto **AX₂E** (E coppia solitaria)



Sono presenti **fino due coppie solitarie** (NS = 4).



(NS = 5)



Il legame assiale risente di tre interazioni a 90°

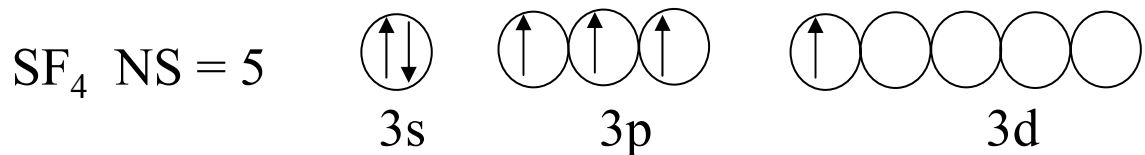
Il legame equatoriale di due interazioni a 90°

Legami assiali più lunghi:

PF₅ NS = 5

assiali P-F = 1.577 Å

equatoriali P-F = 1.534 Å



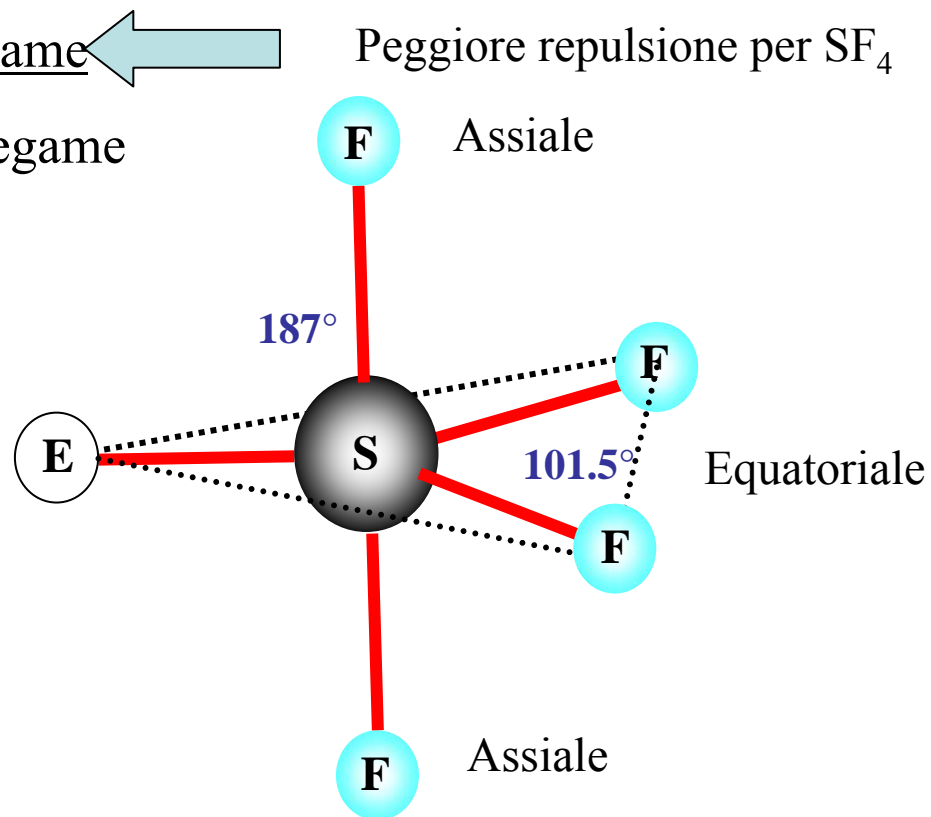
Dove si pone la coppia solitaria?

L'ordine di repulsione nella teoria VSEPR è:

- 1) coppia solitaria-coppia solitaria
- 2) coppia solitaria-coppia di legame ←
- 3) coppia di legame-coppia di legame

Se la **coppia solitaria** (E) si dispone nel piano equatoriale risente di **due repulsioni** con 2 coppie di legame a 90°

Se la **coppia solitaria** si dispone nel piano assiale di **tre repulsioni** a 90° .



Regole del metodo VSEPR

- 1) Le coppie di elettroni si dispongono attorno all'atomo centrale in modo da minimizzare le interazioni di repulsioni
- 2) Le repulsioni maggiori si hanno nell'ordine decrescente di interazione:
 - 1) coppia solitaria-coppia solitaria
 - 2) coppia solitaria-coppia di legame
 - 3) coppia di legame-coppia di legame
- 3) Tra le strutture che presentano interazioni a 90° , la favorita è quella che presenta il minor numero di interazioni tra coppie solitarie a 90°

Energia di ionizzazione di un atomo (o potenziale di ionizzazione):



Affinità elettronica di un atomo:



Configurazione elettronica delle molecole

Teoria dell'orbitale molecolare

Per spiegare le proprietà degli atomi

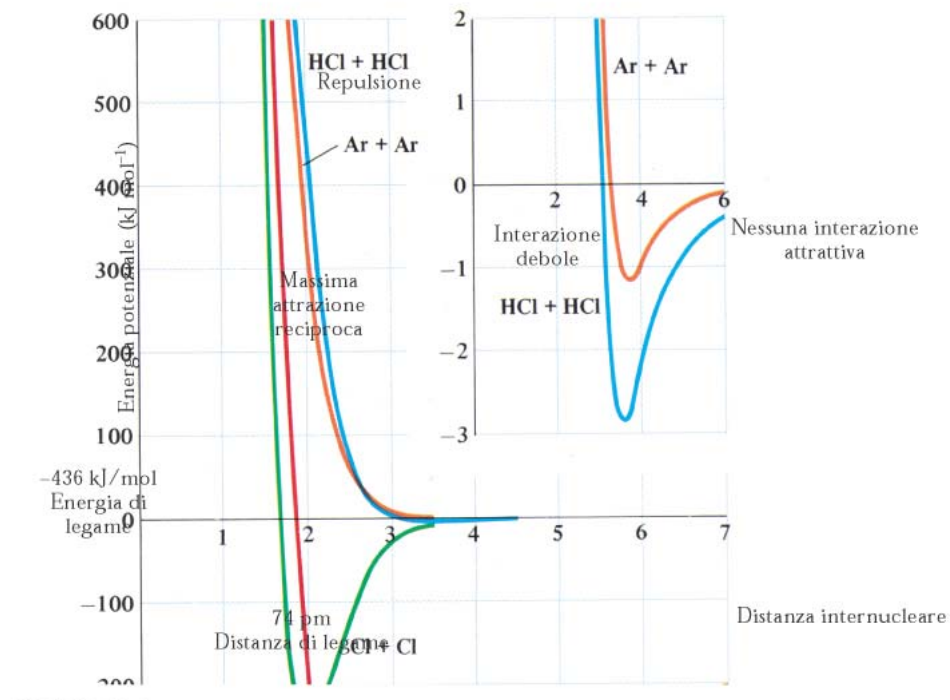


Orbitali atomici

Per spiegare le proprietà delle molecole



Orbitali molecolari



Legame covalente: H_2

H $1s^1$

Ψ_{1s}

H $1s^1$

Ψ_{1s}

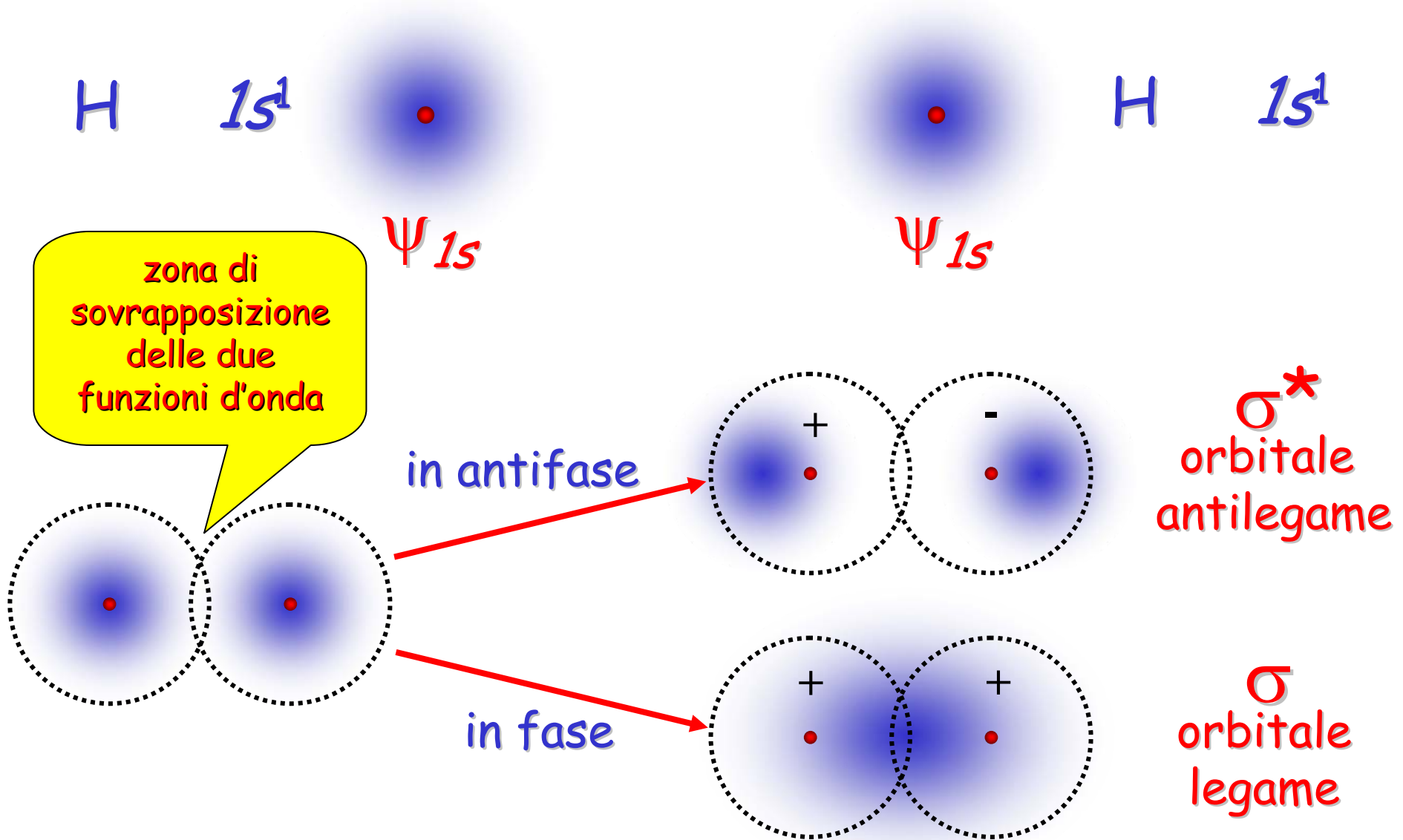
zona di
sovrapposizione
delle due
funzioni d'onda

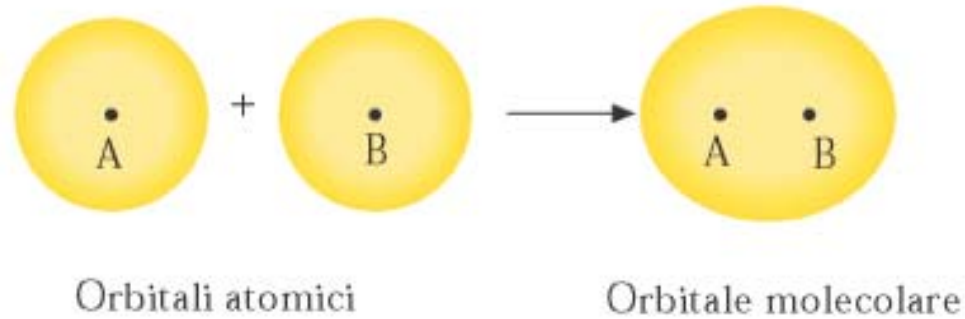
in antifase

σ^*
orbitale
antilegame

in fase

σ
orbitale
legame





Sovrapposizione di orbitali atomici

$$\Psi_{AB} = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

orbitale di legame

$$\Psi_{AB} = c_A \Psi_A - c_B \Psi_B$$

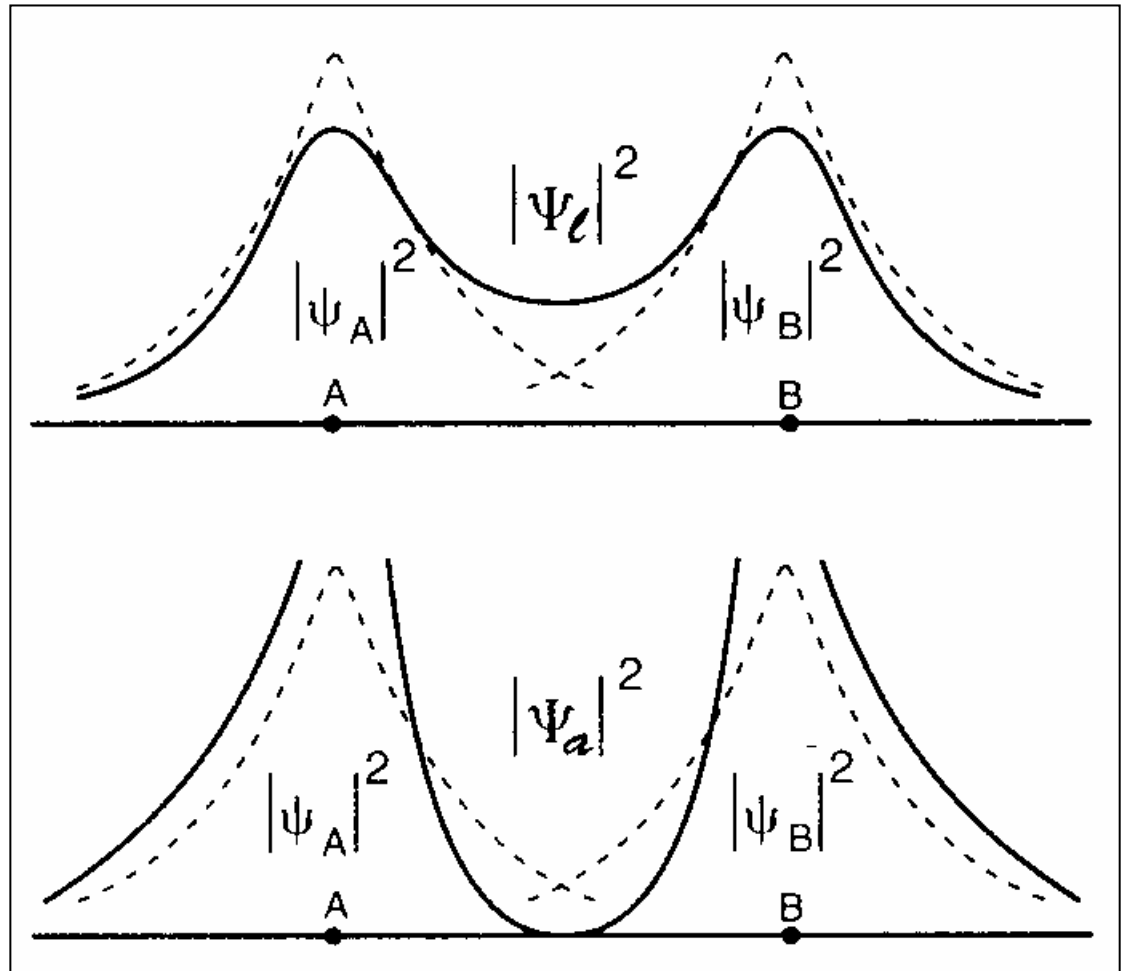
orbitale di antilegame

Approssimazione LCAO

La funzione d'onda molecolare Ψ_{AB} è la combinazione lineare delle funzioni atomiche Ψ_A e Ψ_B

$$\Psi_{AB} = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B$$

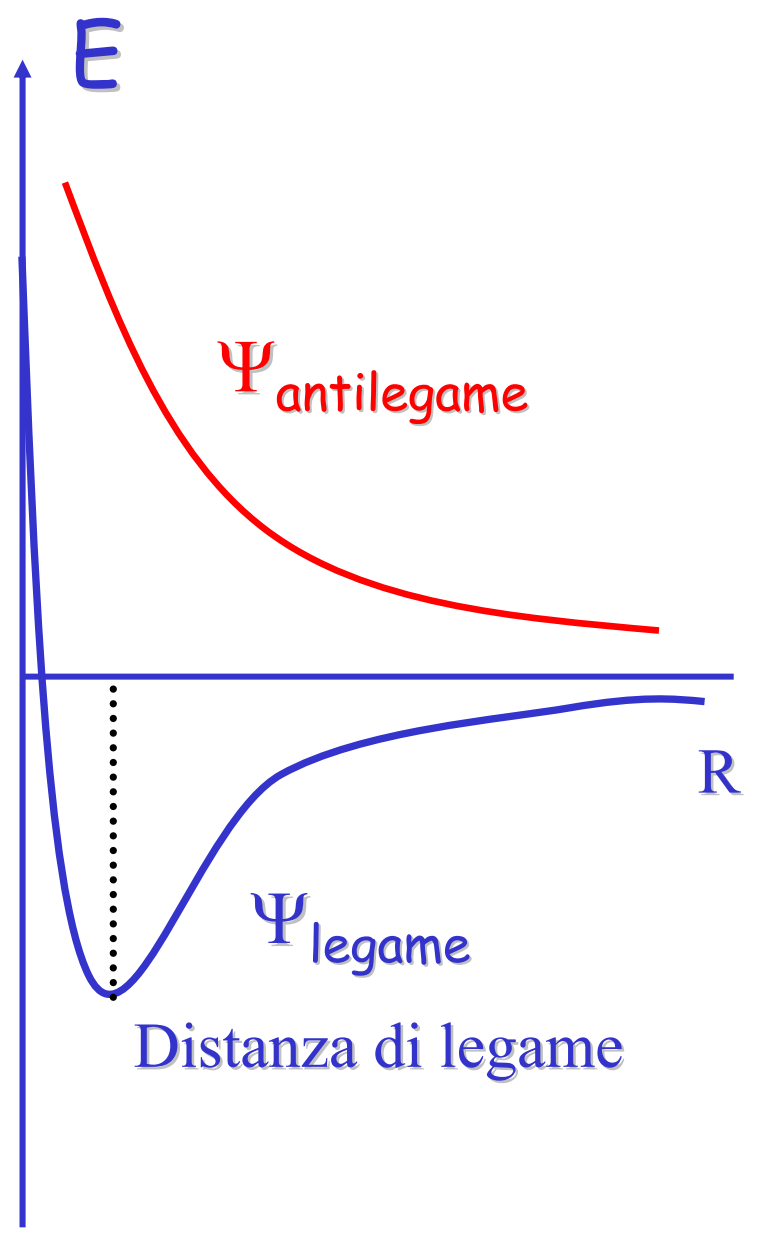
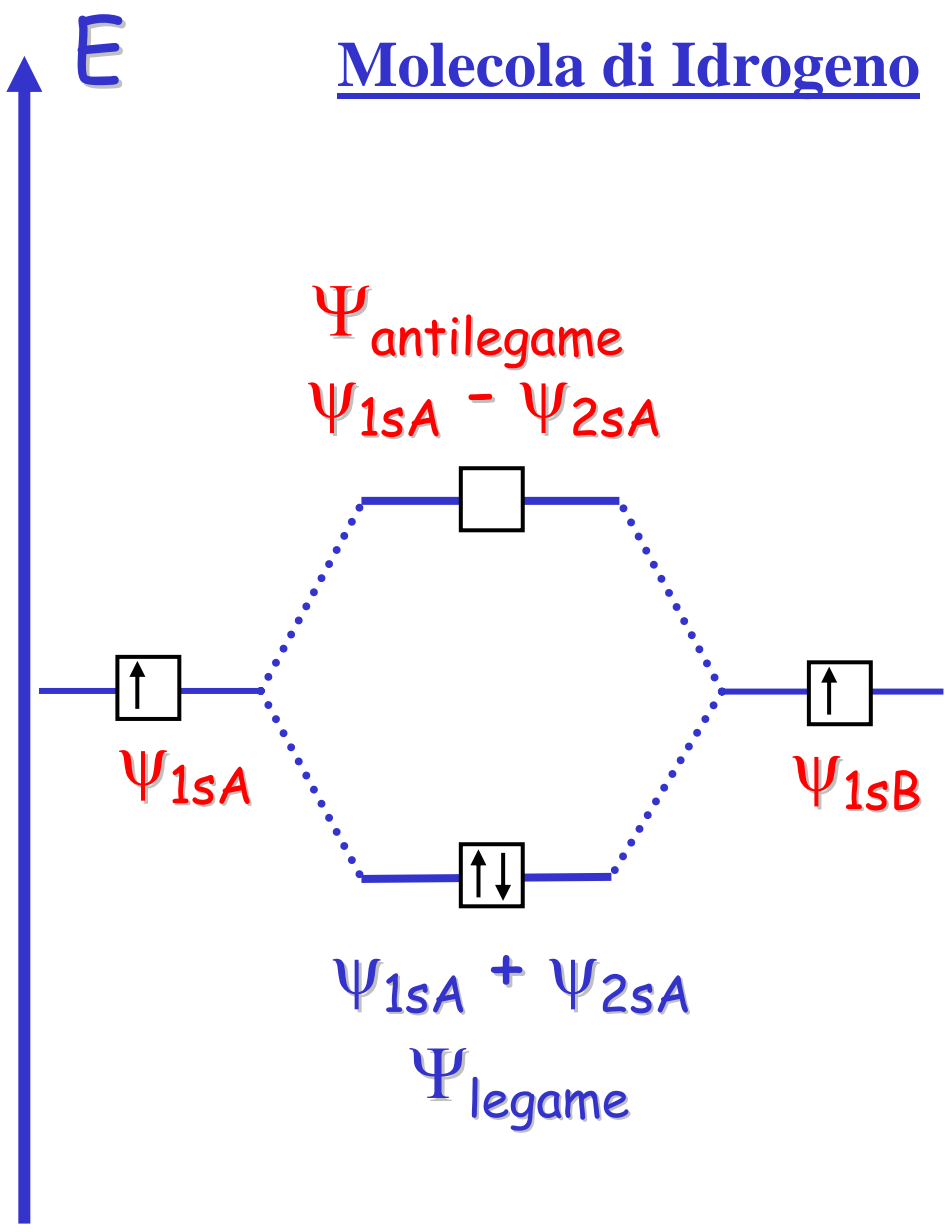
orbitale di legame



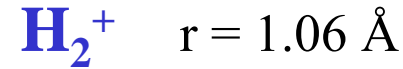
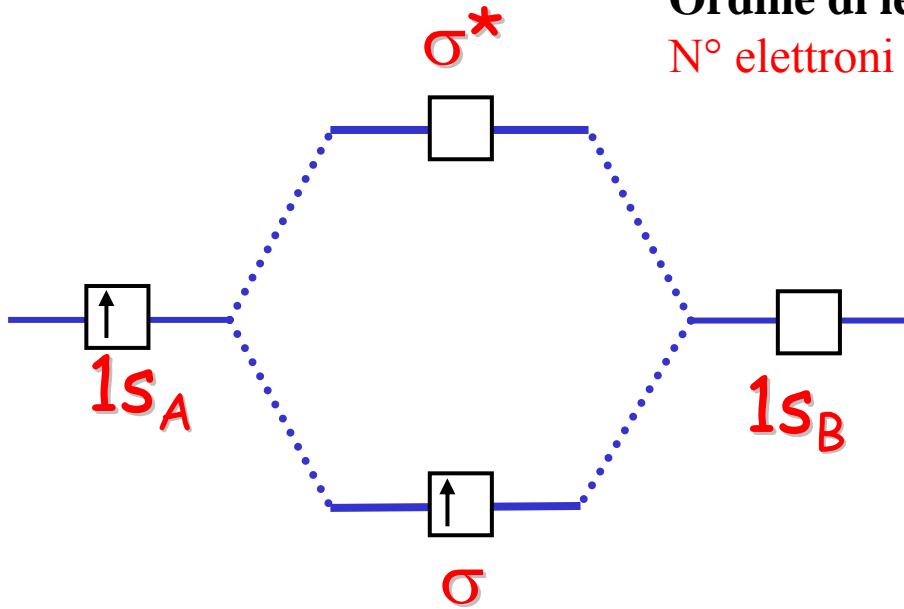
$$\Psi_{AB} = c_A \Psi_A - c_B \Psi_B$$

orbitale di antilegame

Molecola di Idrogeno



Ordine di legame = $\frac{1}{2}$ (N° elettroni di legame – N° elettroni di antilegame)

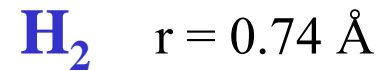
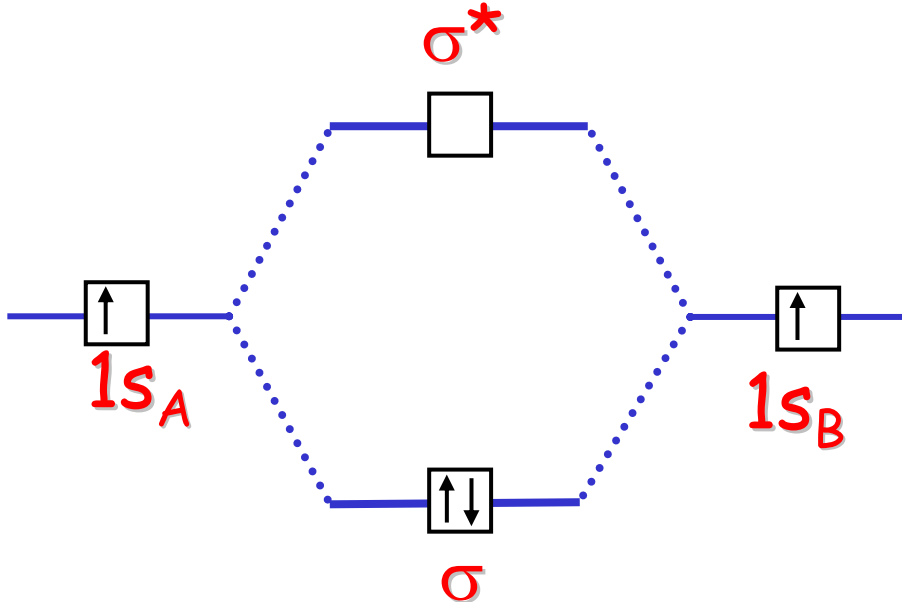


$E_L = 255 \text{ KJ/mol}$

$e_{\text{Legame}} = 1$

$e_{\text{Antilegame}} = 0$

$e_{\text{Nettilegame}} = 1$

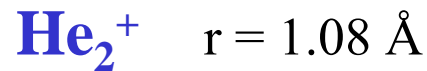
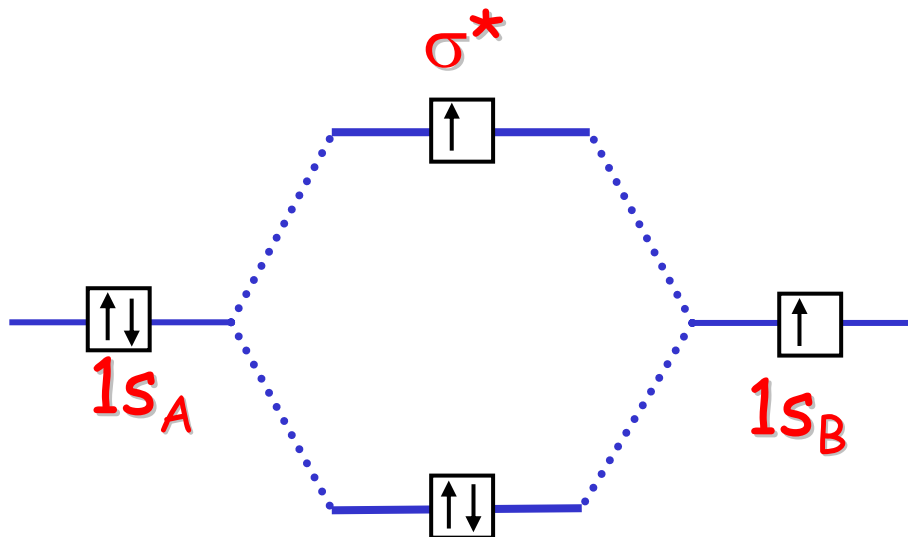


$E_L = 432 \text{ KJ/mol}$

$e_{\text{Legame}} = 2$

$e_{\text{Antilegame}} = 0$

$e_{\text{Nettilegame}} = 2$

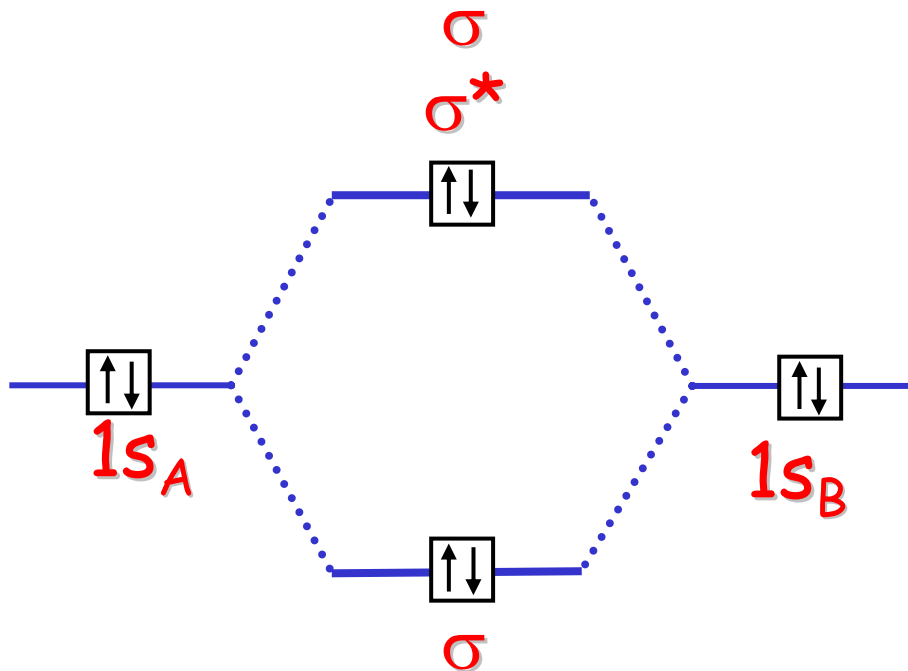


$E_L = 322 \text{ KJ/mol}$

$e_{\text{Legame}} = 2$

$e_{\text{Antilegame}} = 1$

$e_{\text{Nettilegame}} = 1$



$e_{\text{Legame}} = 2$

$e_{\text{Antilegame}} = 2$

$e_{\text{Nettilegame}} = 0$

Ordine di legame = $\frac{1}{2}$ (N° elettroni di legame – N° elettroni di antilegame)

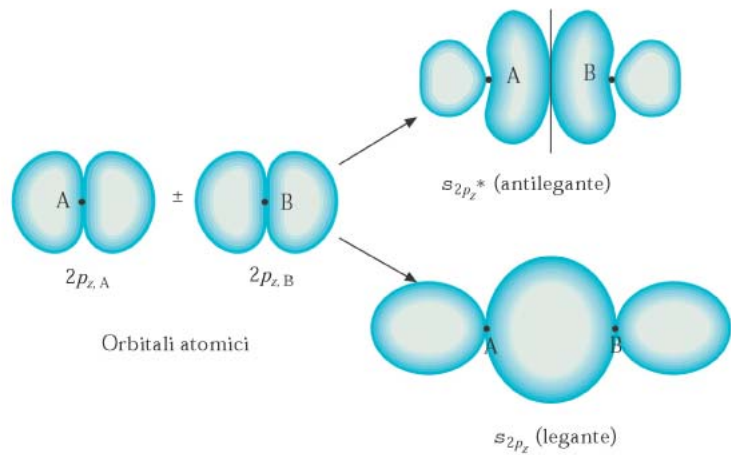
X_2	O.d.L.	E_{LEGAME} (kJ/mol)	d_{LEGAME} (Å)
H_2^+	0.5	255	1.06
H_2	1	432	0.74
He_2	-	-	-
F_2	1	157	1.42
O_2	2	497	1.21
N_2	3	949	1.10

Metodo per costruire gli orbitali molecolari

- 1) Si combinano gli orbitali atomici in modo tale da ottenere orbitali molecolari

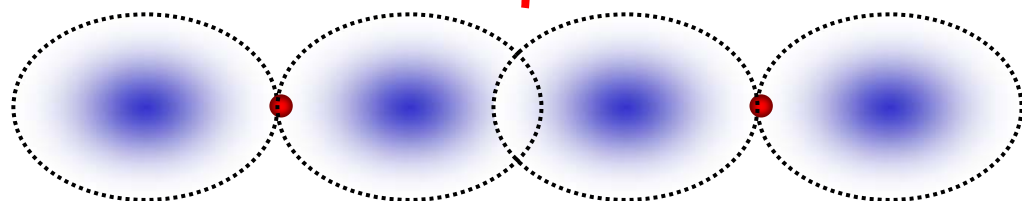
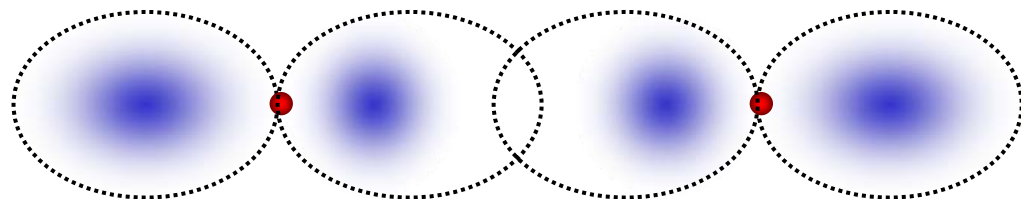
$$\mathbf{nOM = nOA}$$

- 2) Si stabilisce l'ordine di energia degli orbitali molecolari.
- 3) Si dispongono gli elettroni della molecola negli orbitali molecolari, iniziando da quello a più bassa energia e ponendo non più di due elettroni per orbitale.
- 4) Si esamina il contributo netto degli elettroni.



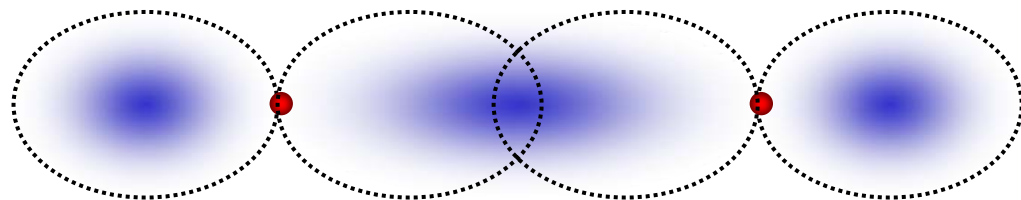
σ^* orbitale antilegante

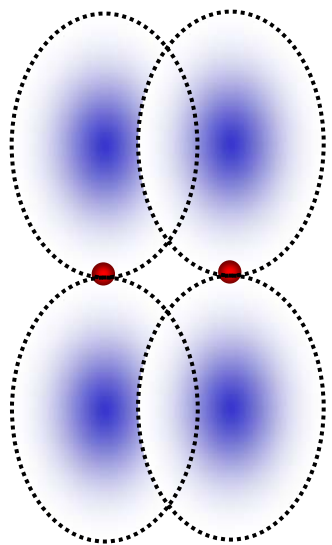
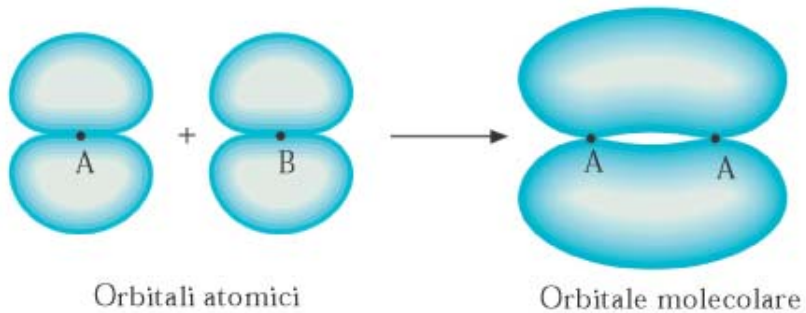
in antifase



σ orbitale legante

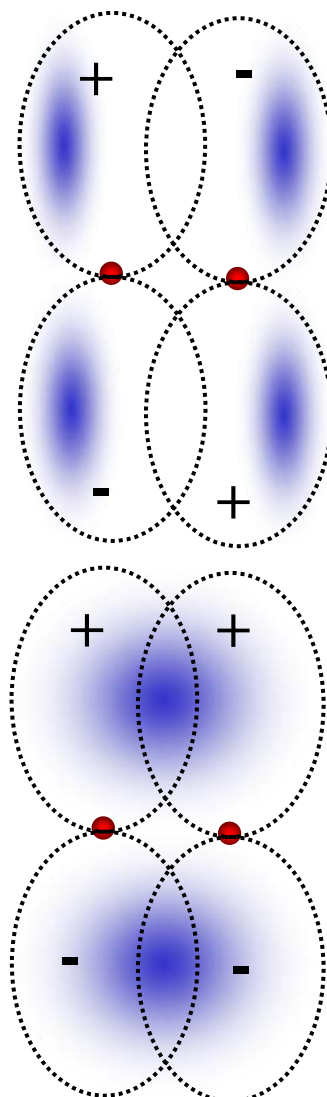
in fase





in antifase

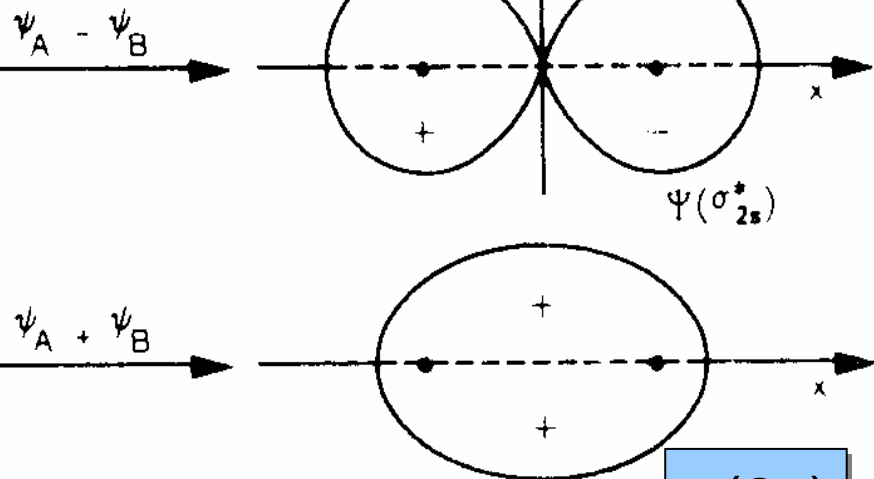
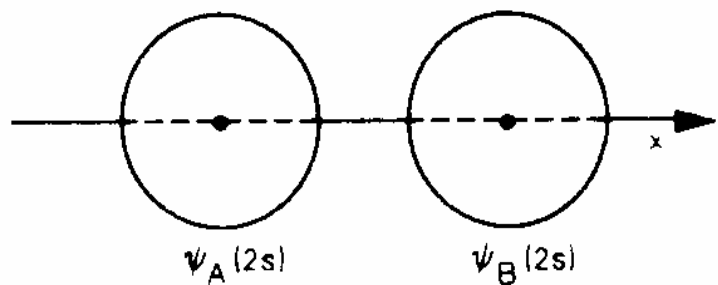
in fase



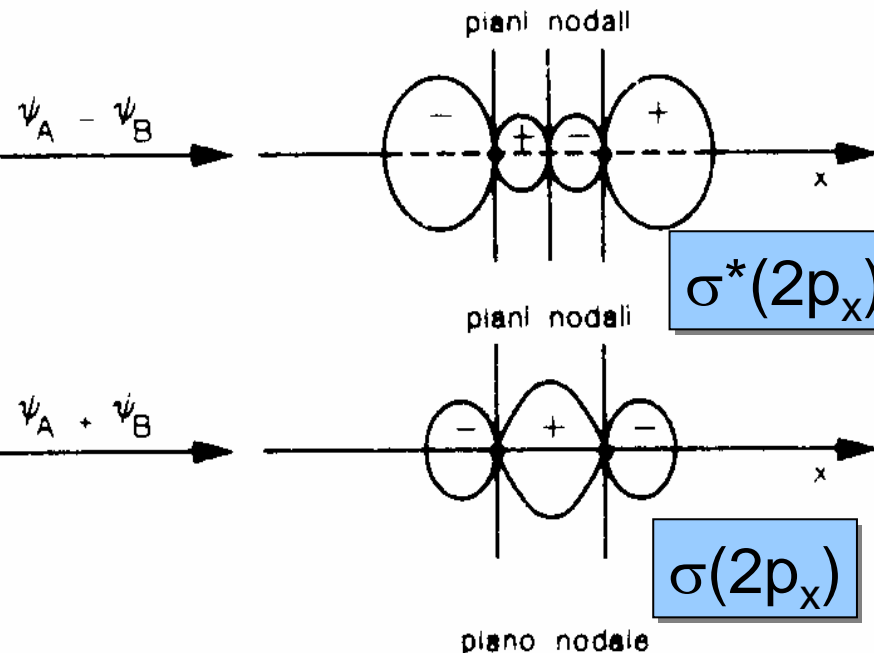
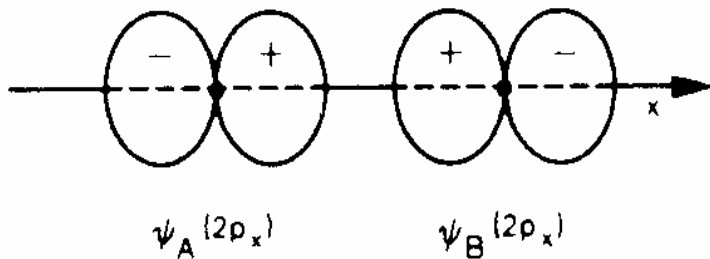
π^*
orbitale
antilegante

π
orbitale
legante

Molecole biatomiche omonucleari del 2° Periodo

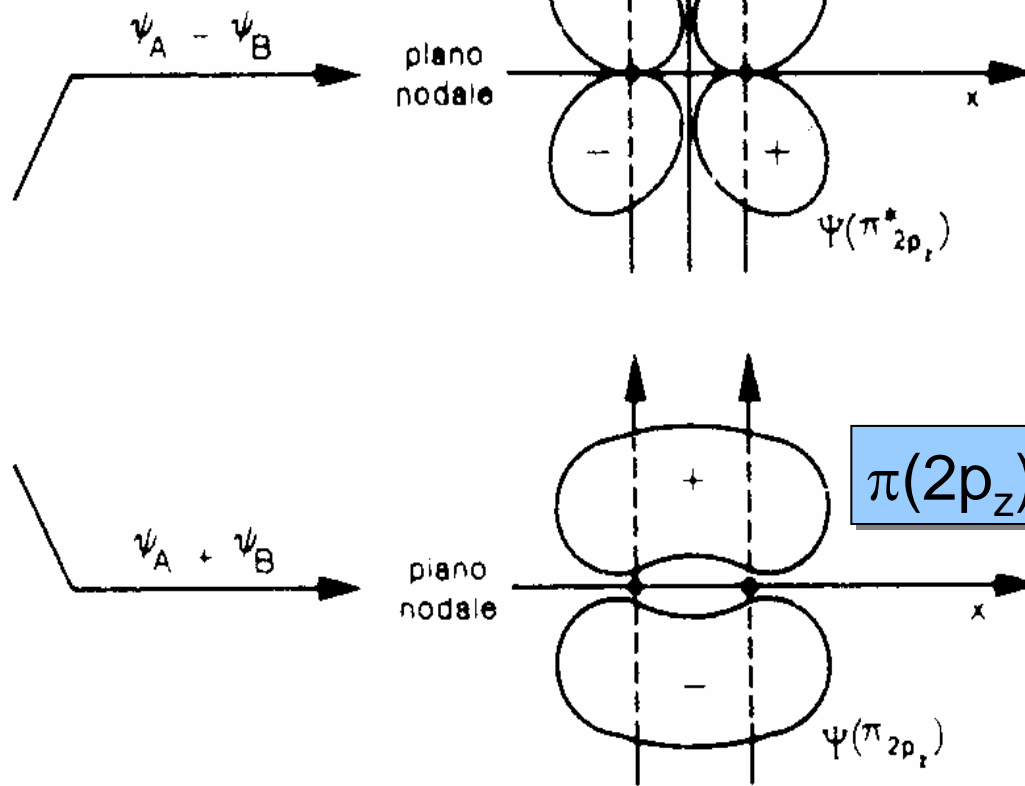
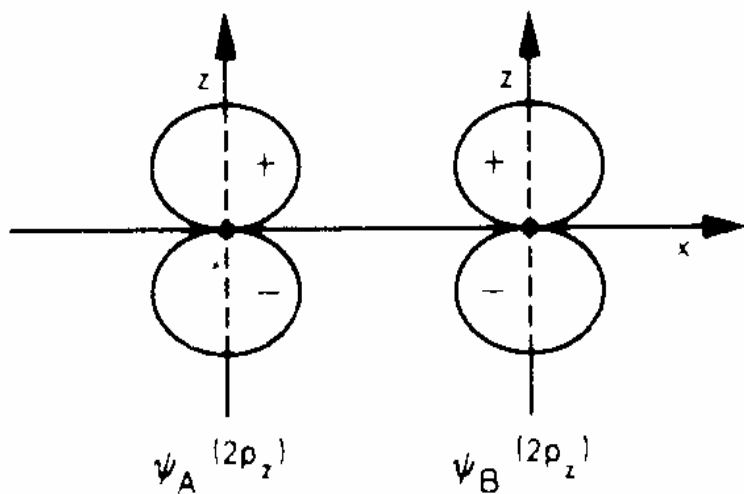


Simmetria cilindrica Orbitali molecolari di tipo σ



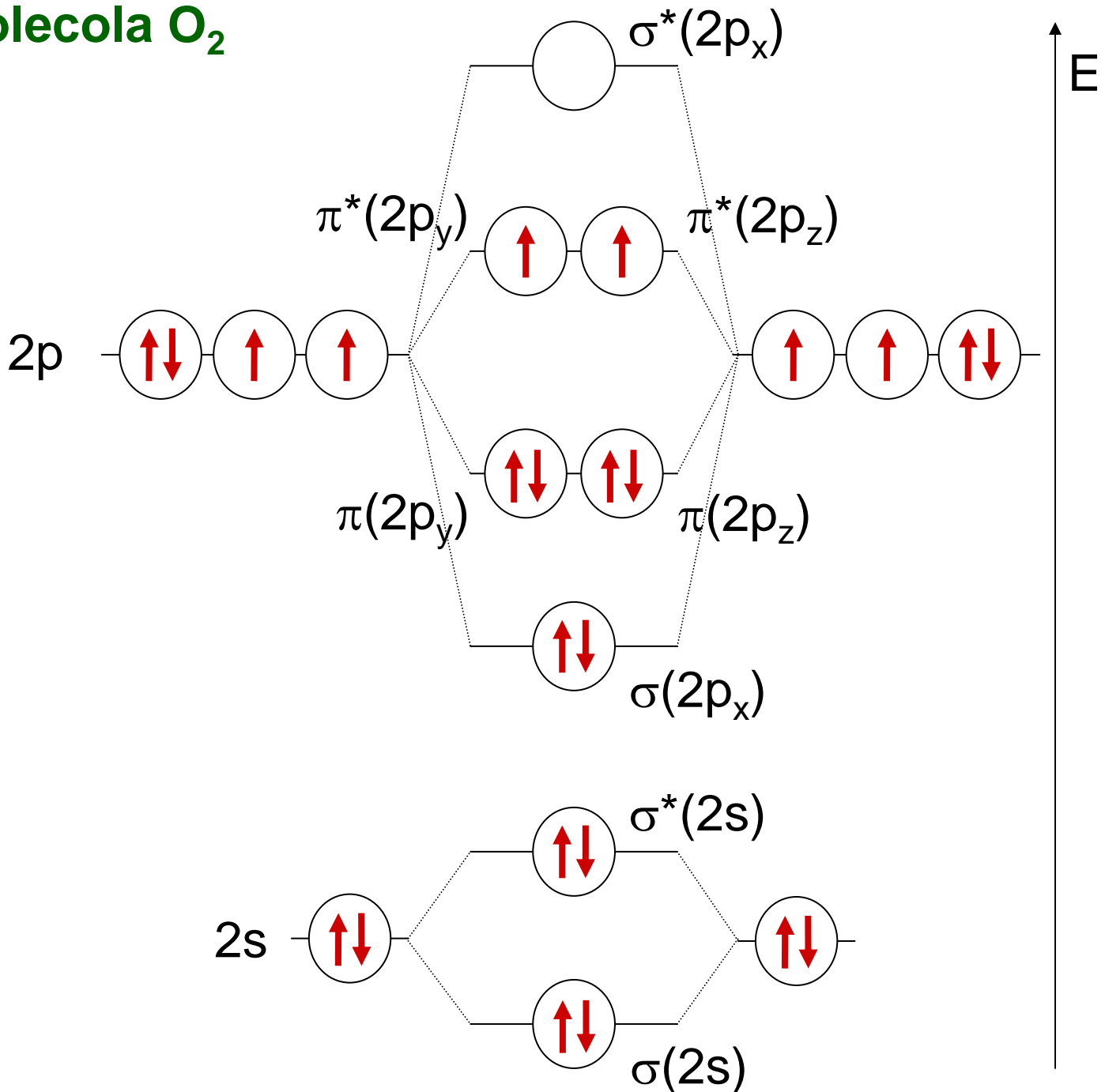
Molecole biatomiche omonucleari del 2° Periodo

Sovrapposizione laterale Orbitali molecolari di tipo π



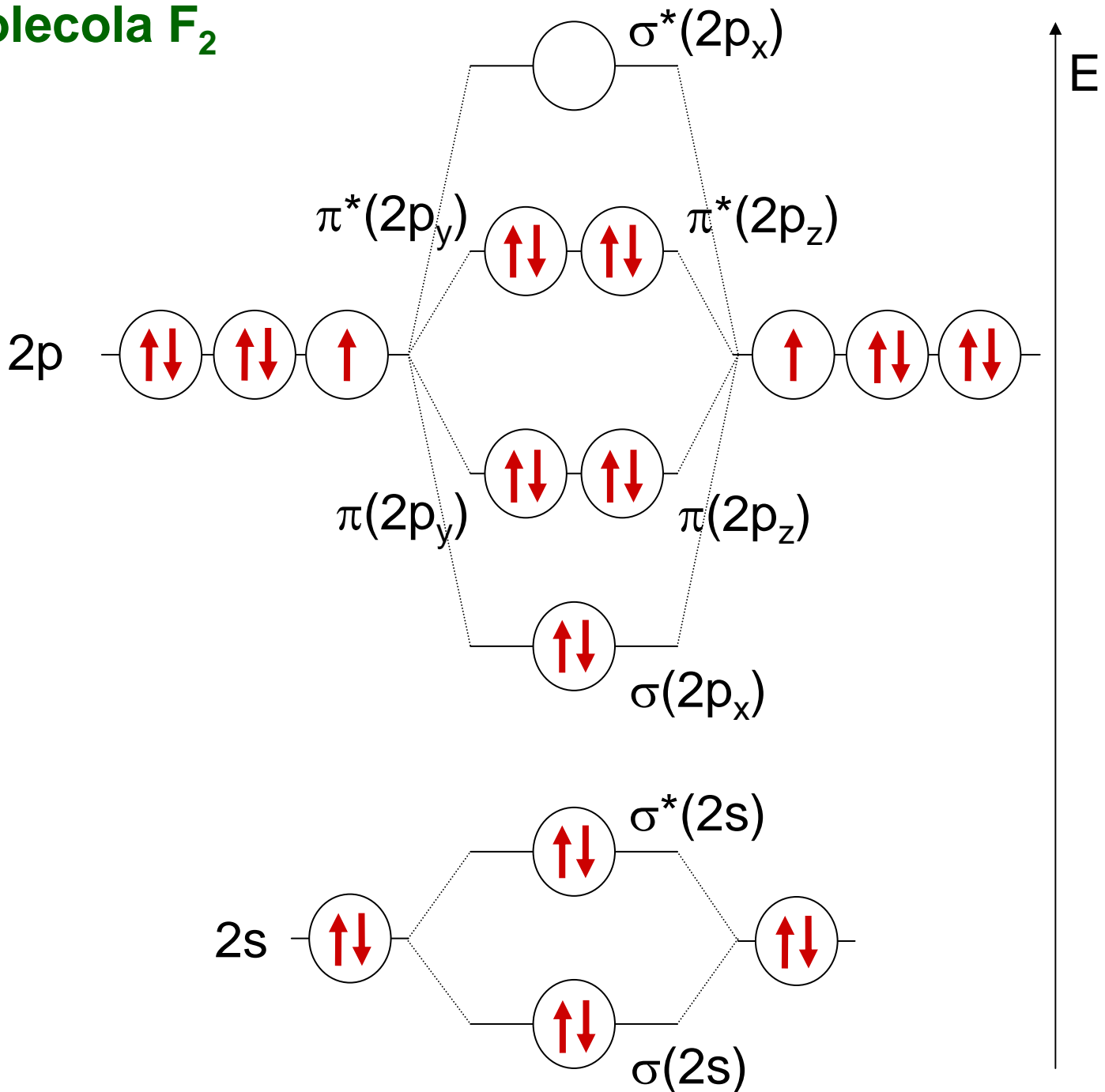
Teoria OM - Molecola O₂

O: [He]2s²2p⁴



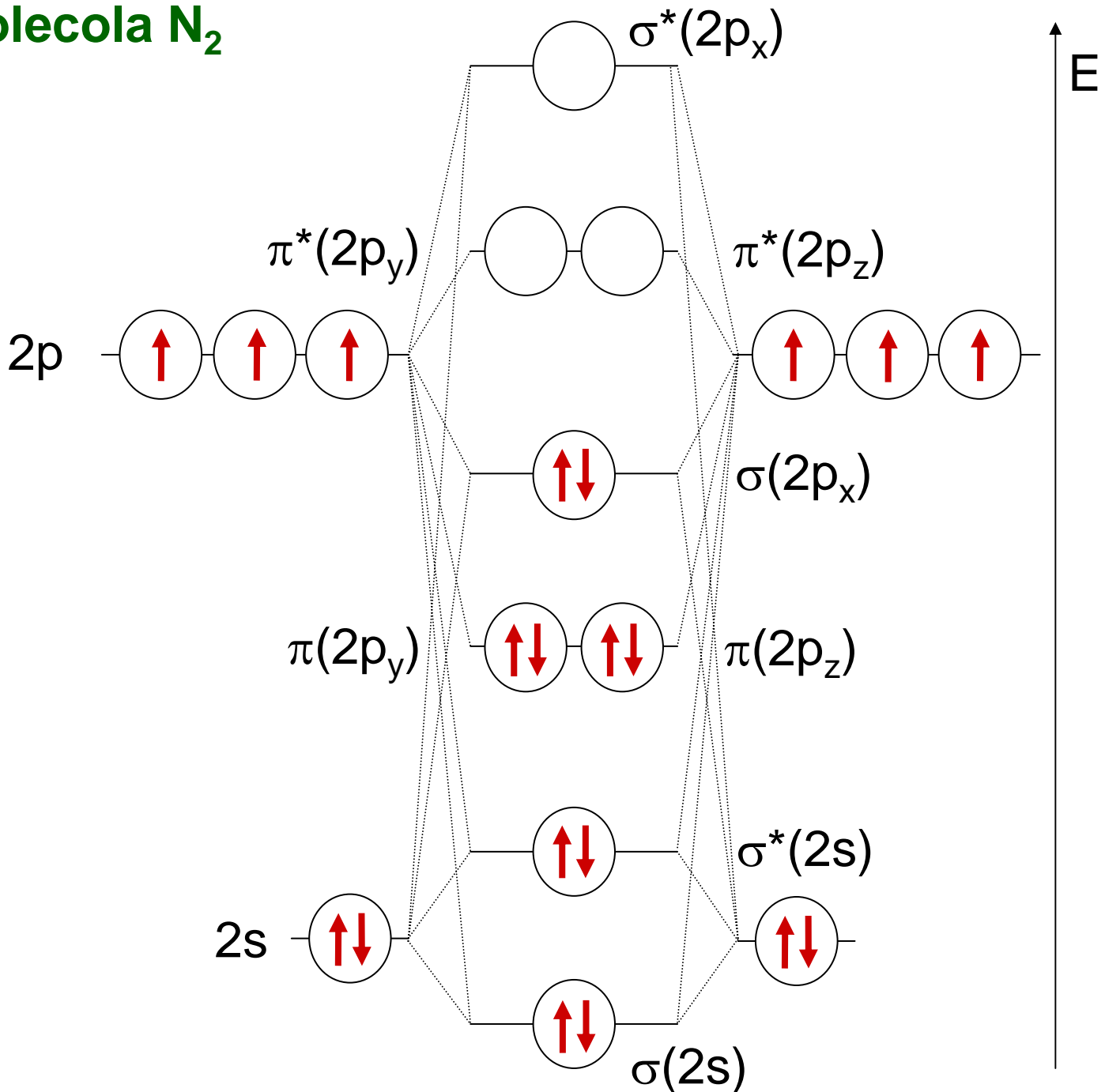
Teoria OM - Molecola F_2

F: $[He]2s^2 2p^5$



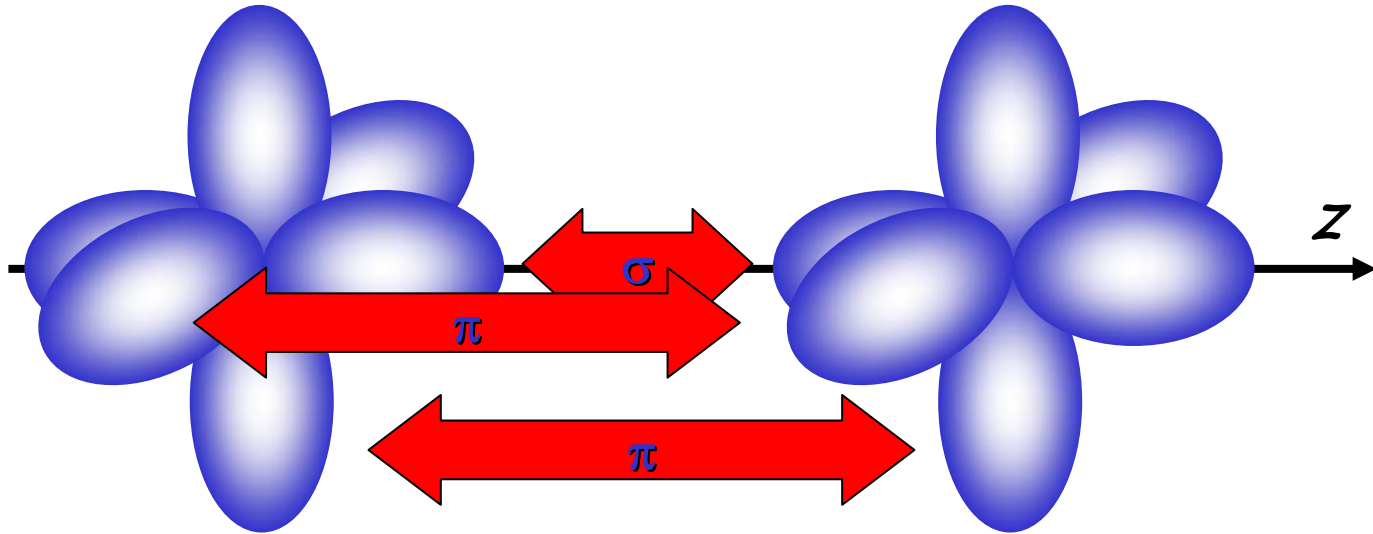
Teoria OM - Molecola N₂

N: [He]2s²2p³



Molecola N_2 :

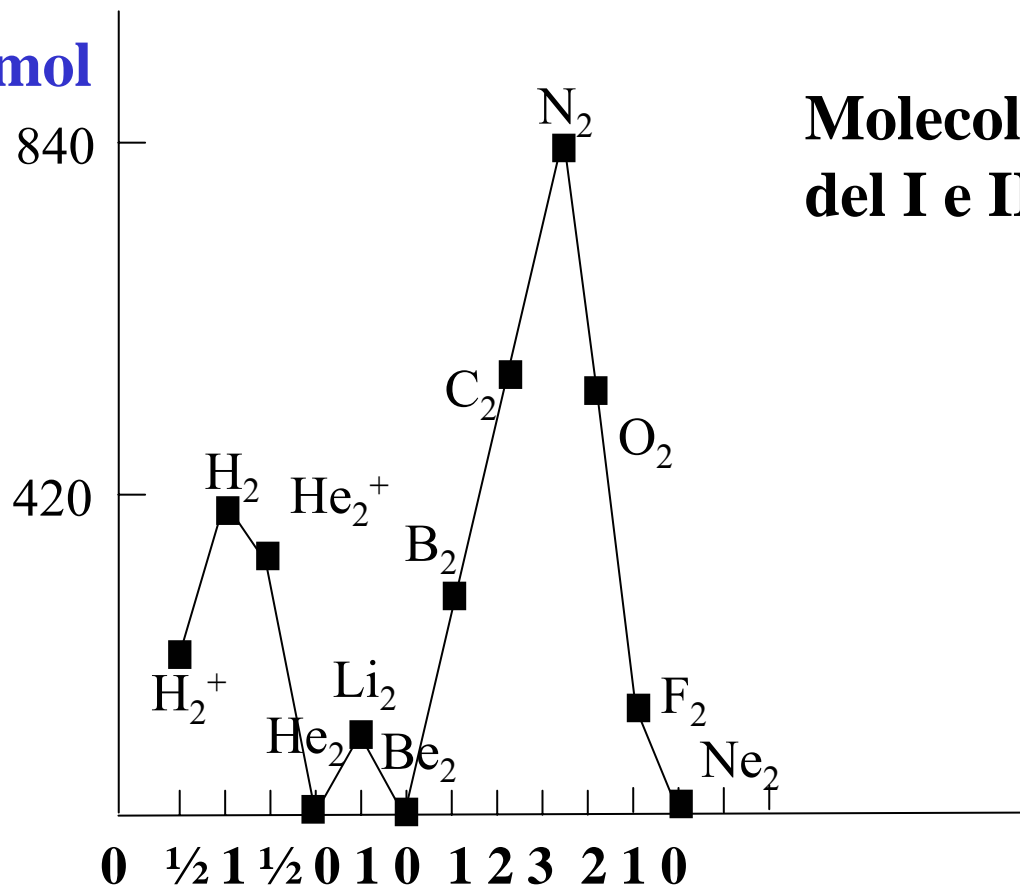
*ogni atomo N ha configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^3$
si formano un legame da un orbitale tipo σ e due legami da orbitali
tipo π*



Gli orbitali $1s$ rimangono inalterati.

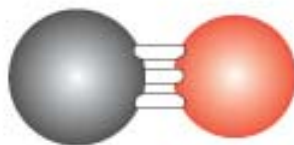
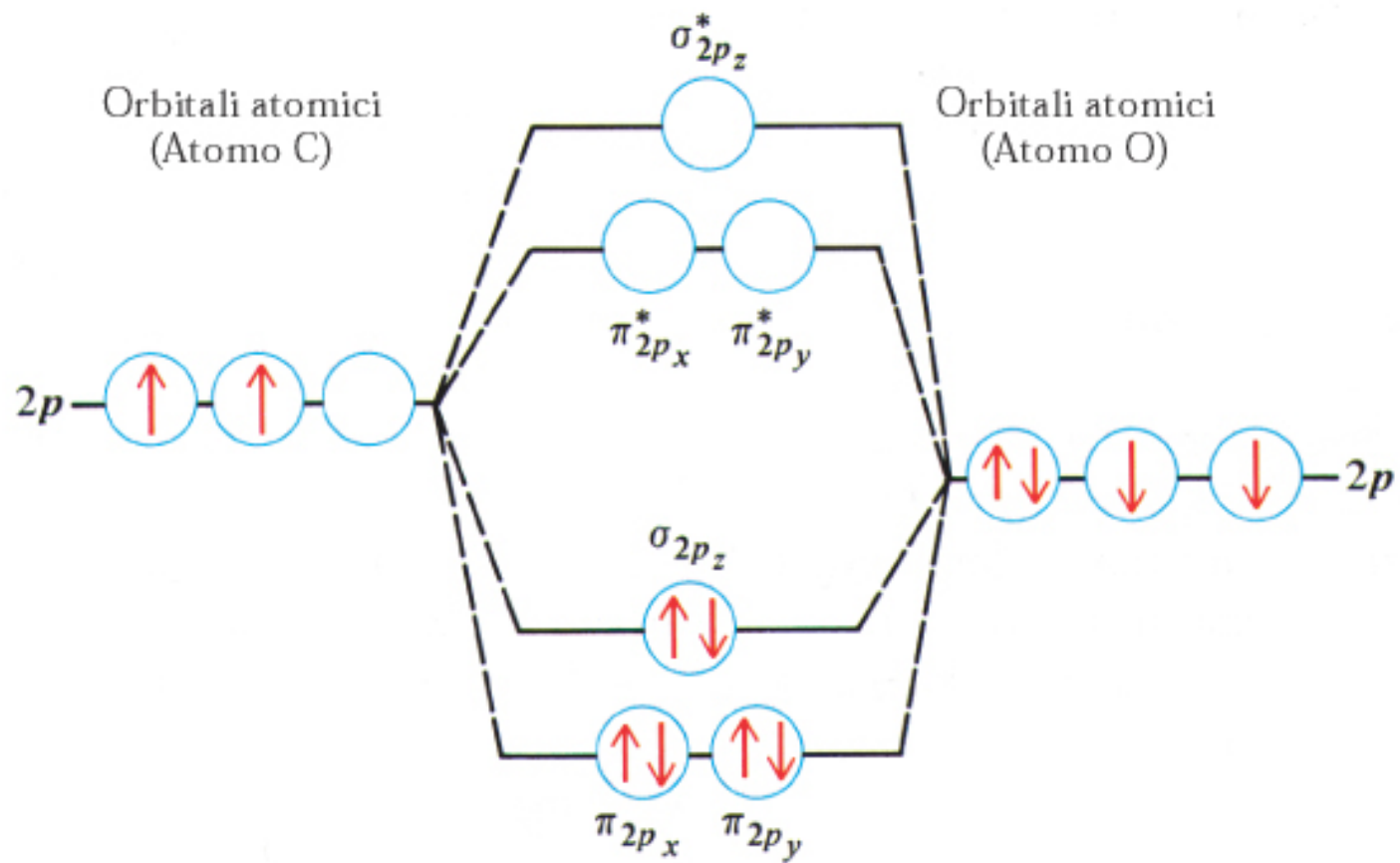
KJ/mol

Molecole Biatomiche del I e II Periodo



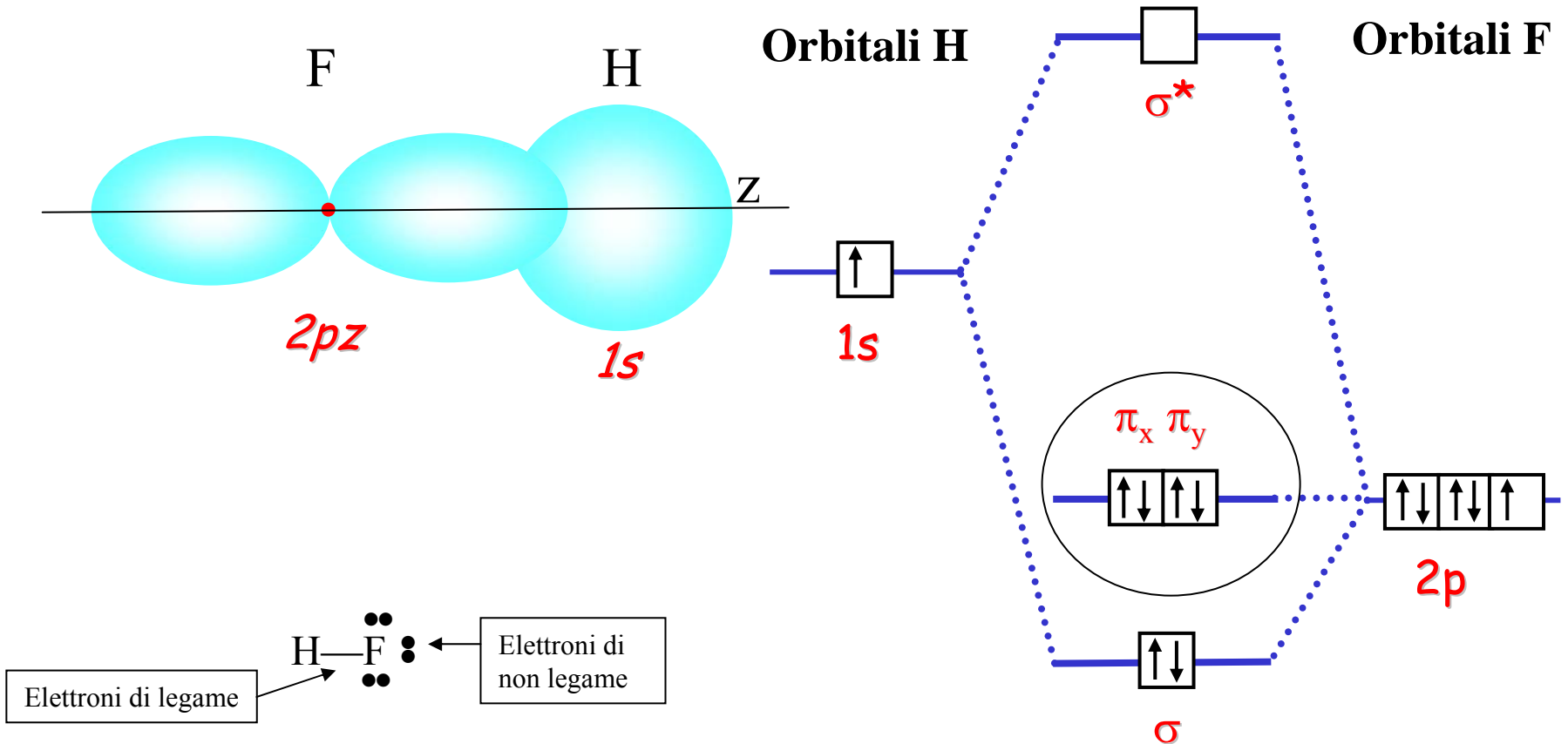
Ordine di legame

Orbitali molecolari



Molecole biatomiche eteronucleari

Nella combinazione matematica di due orbitali atomici, i due orbitali atomici devono avere energia simile



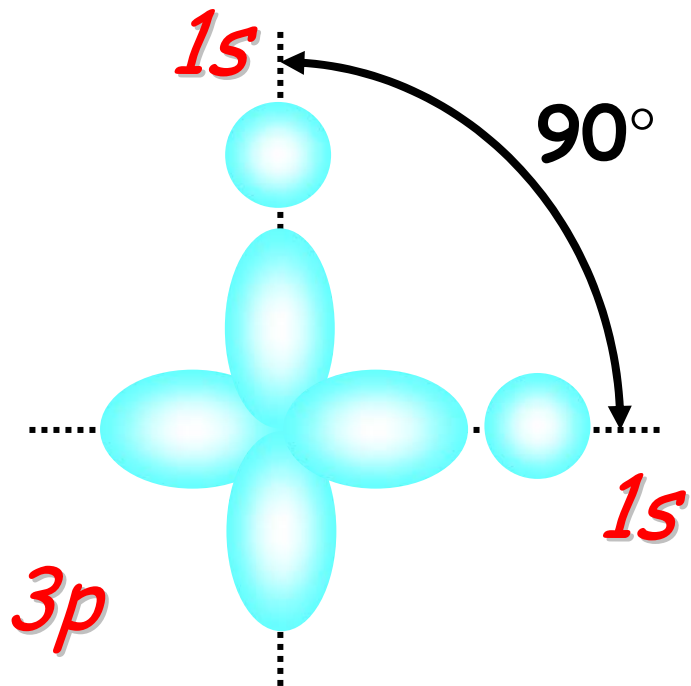
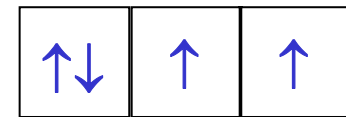
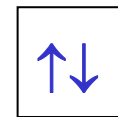
Molecola H₂S

H 1s¹

S 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴

3s

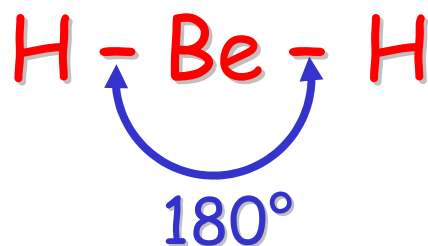
3p



Gli esperimenti mostrano un angolo di legame di 92°

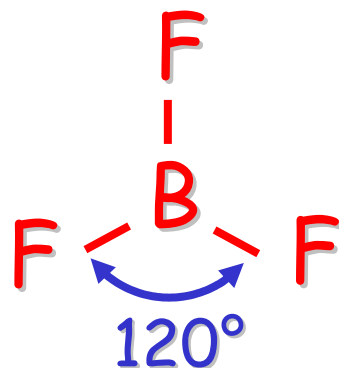
Talvolta la geometria degli orbitali atomici non è sufficiente a spiegare la geometria della molecola

BeH₂: la struttura sperimentale è



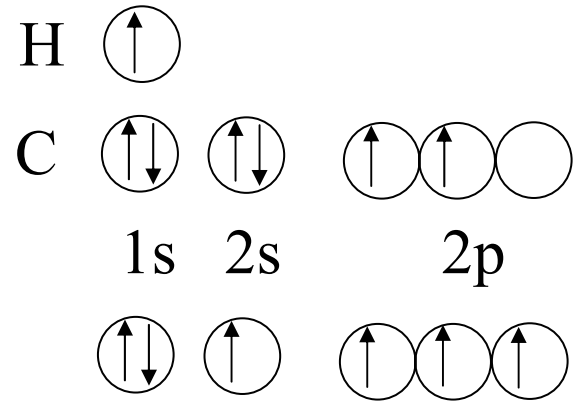
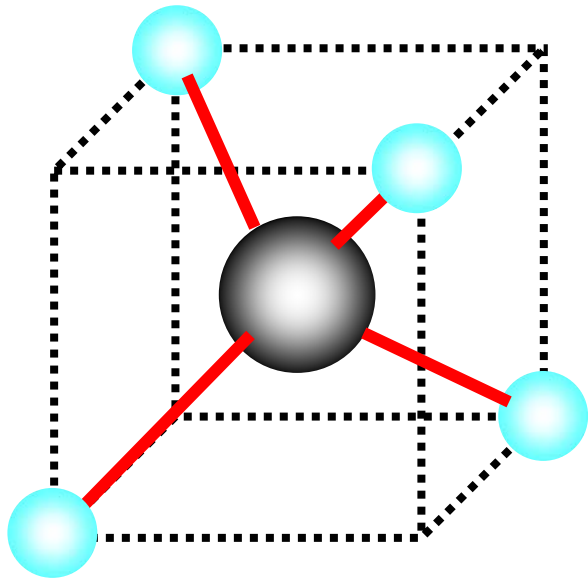
Be 1s¹ 2s²

BF₃: la struttura sperimentale è



B 1s¹ 2s²2p¹

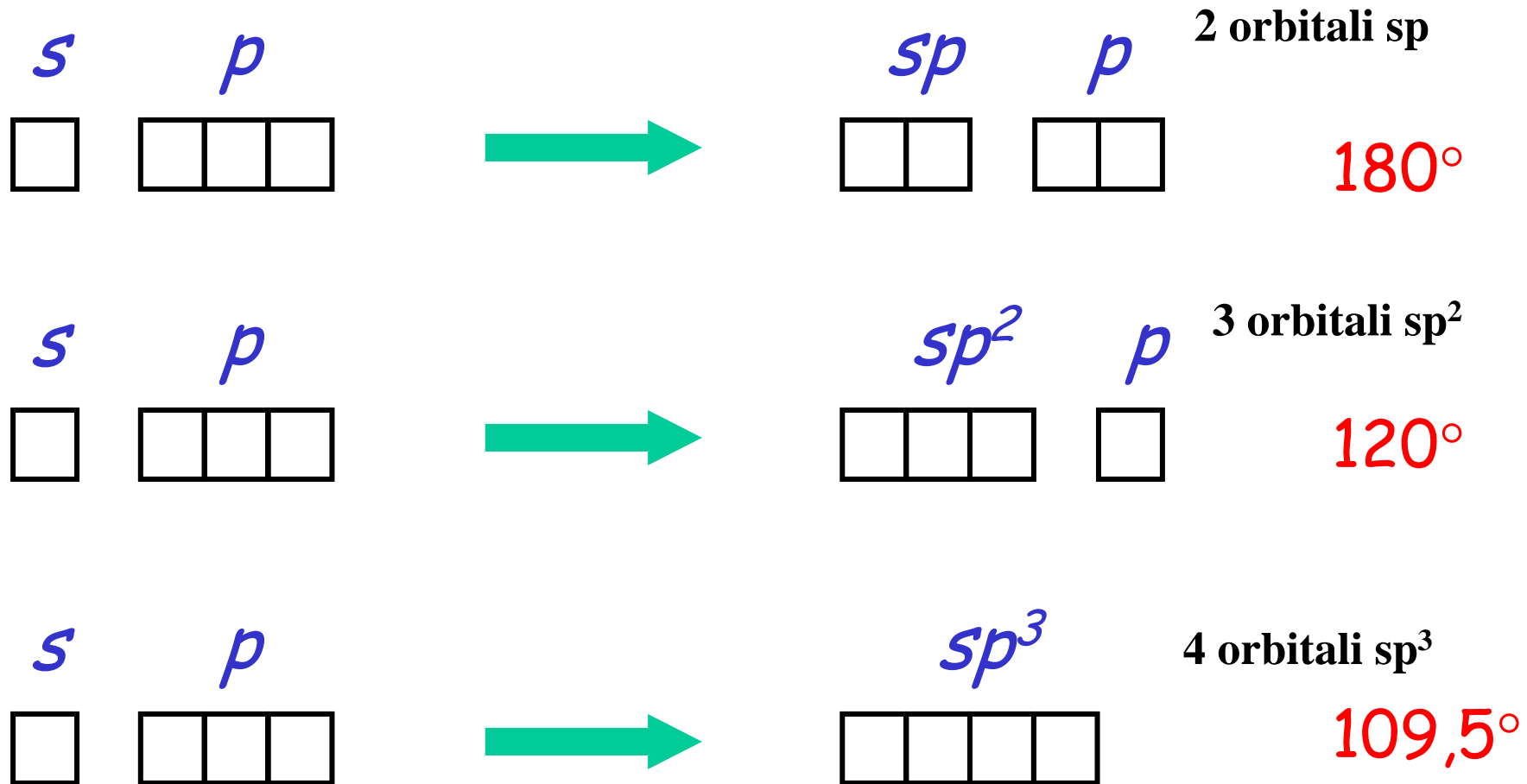
CH_4 : la struttura sperimentale è a tetraedro, con l'atomo C al centro e i quattro atomi H ai vertici e i quattro legami uguali a $109,5^\circ$



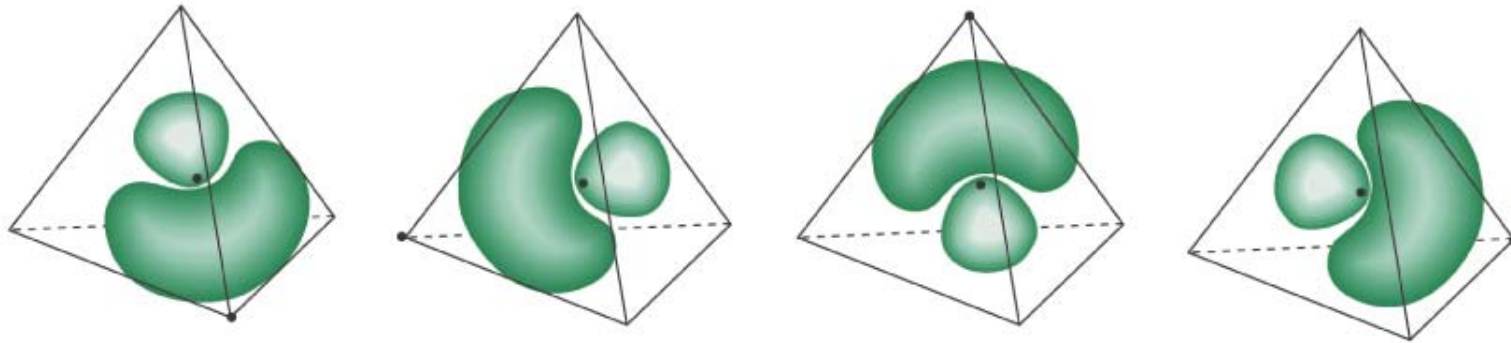
Ibridazione del Carbonio

Quattro legami covalenti

Ibridazione degli orbitali

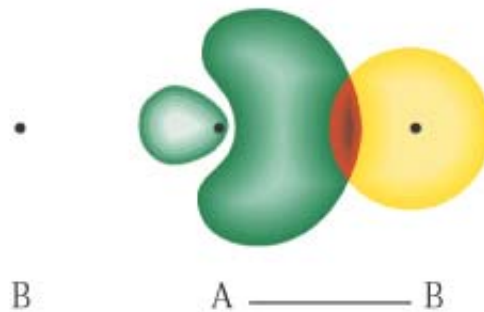
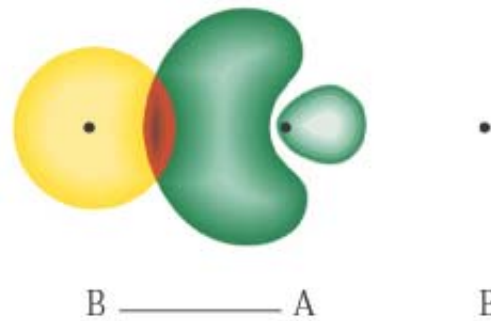


Quattro Orbitali sp^3 : geometria tetraedica



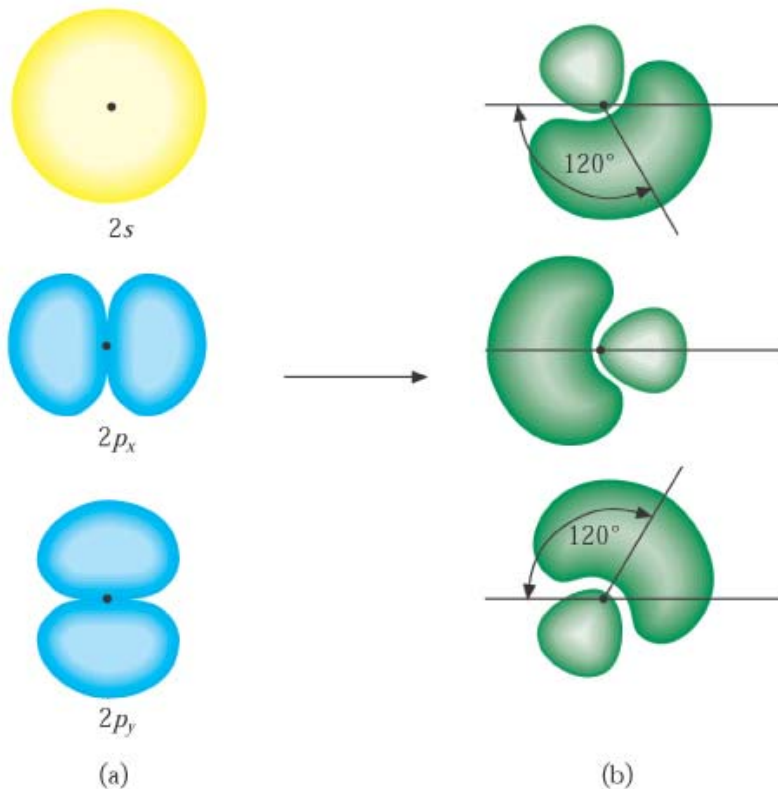
$\frac{3}{4}$ di carattere p

$\frac{1}{4}$ di carattere s



1/3 di carattere s

2/3 di carattere p

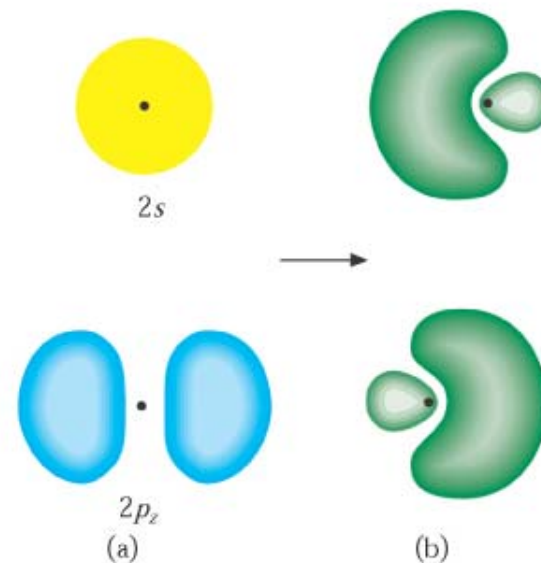


I tre orbitali sp^2

Trigonale

1/2 di carattere s

1/2 di carattere p

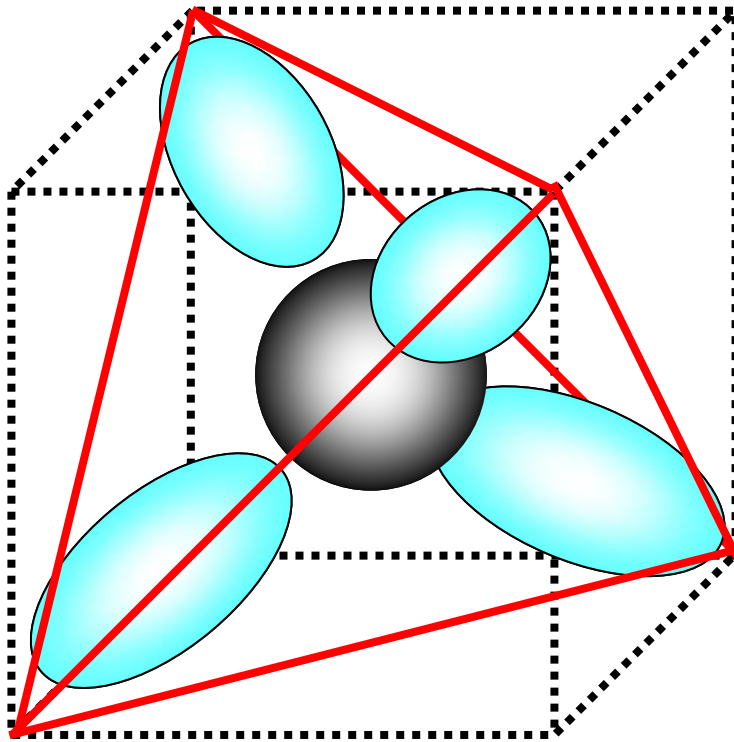


I due orbitali sp

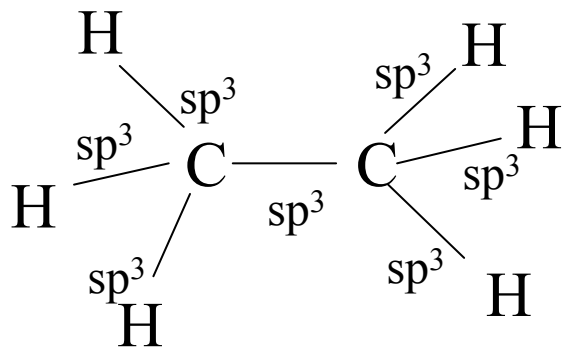
Lineare

CH_4 :

il carbonio ha configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$



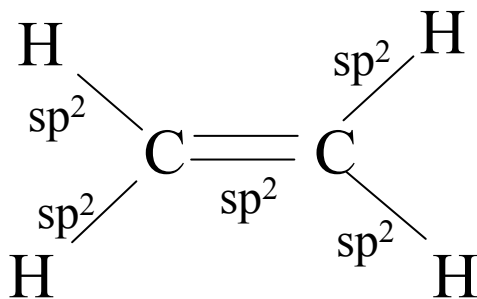
al momento della formazione del legame, la funzioni ψ_{2s} e le tre funzioni ψ_{2p} danno luogo ad una combinazione lineare formando quattro orbitali identici (ibridi), ψ_{sp^3} , a $109,5^\circ$.



Etano-geometria tetraedrica

Quattro orbitali ibridi sp^3

Orbitali di legame di tipo σ

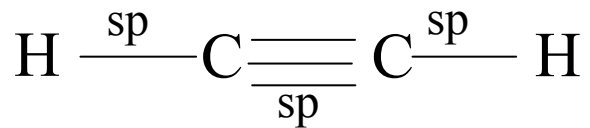


Etilene-geometria trigonale

Tre orbitali ibridi sp^2

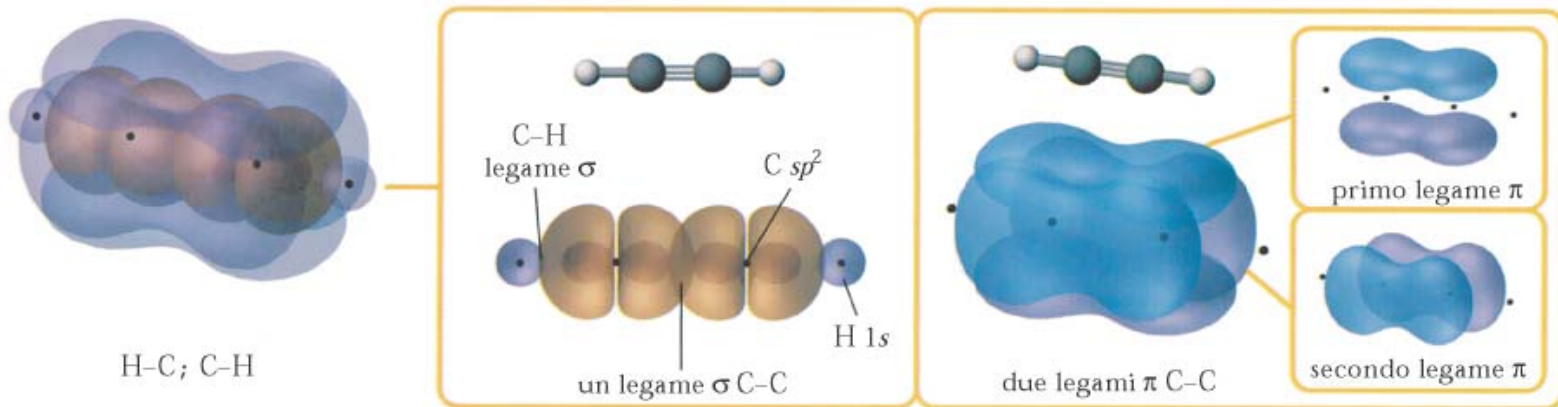
3 Orbitali di legame di tipo σ

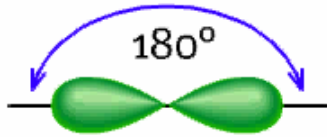
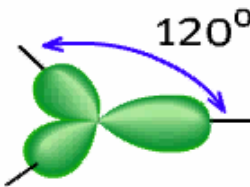
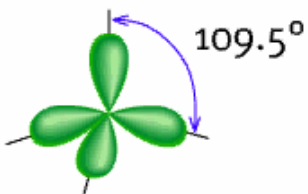
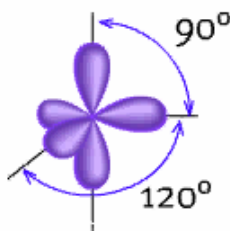
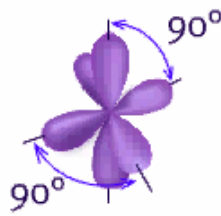
1 Orbitali di legame di tipo π



Acetilene-geometria lineare

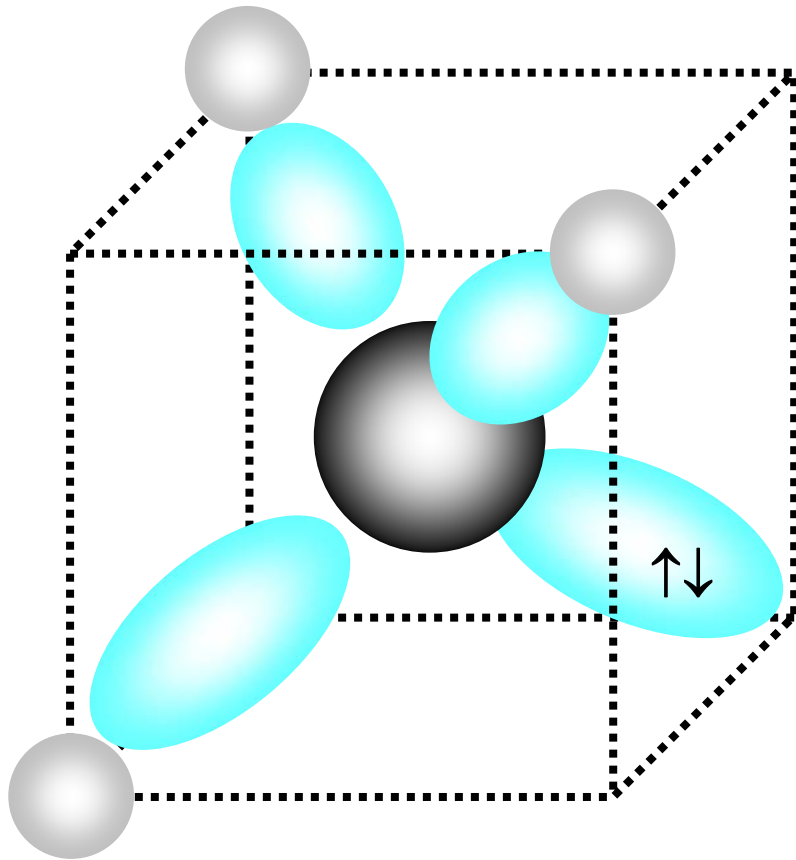
Due orbitali ibridi sp
2 Orbitali di legame di tipo σ
2 Orbitali di legame di tipo π



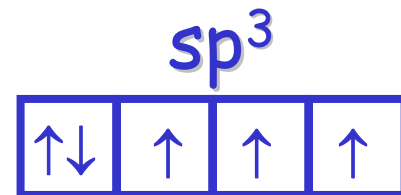
Pure atomic orbitals of central atom	Hybridization of the central atom	Number of hybrid orbitals	Shape of hybrid orbitals
s,p	sp	2	Linear 
s,p,p	sp ²	3	Trigonal Planar 
s,p,p,p	sp ³	4	Tetrahedral 
s,p,p,p,d	sp ³ d	5	Trigonal Bipyramidal 
s,p,p,p,d,d	sp ³ d ²	6	Octahedral 

NH_3 :

l'azoto ha configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^3$

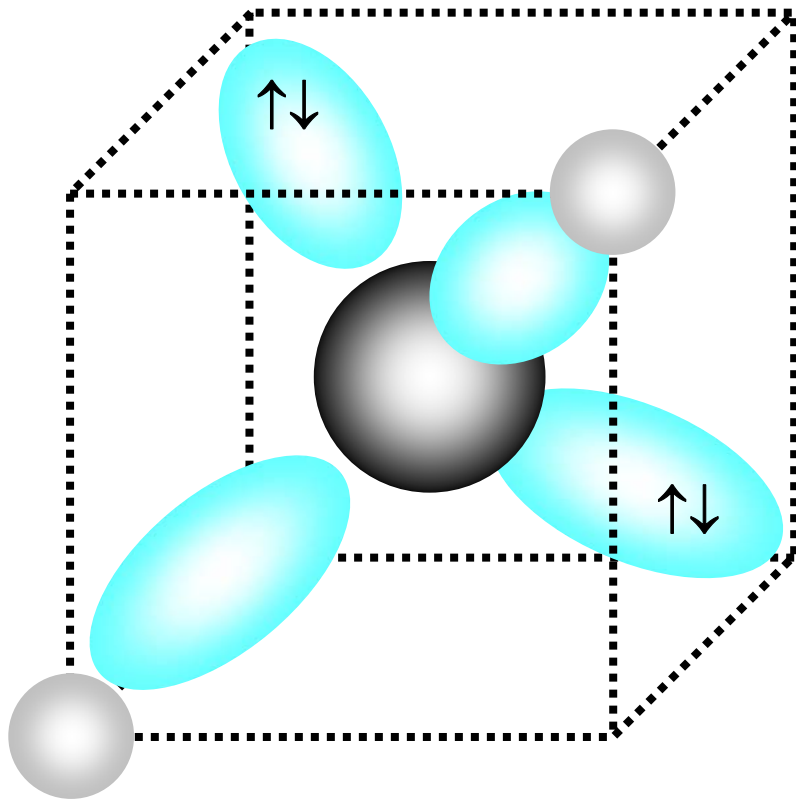


al momento della formazione del legame, la funzione ψ_{2s} e le tre funzioni ψ_{2p} danno luogo ad una combinazione lineare formando quattro orbitali identici (ibridi), ψ_{sp^3} ,

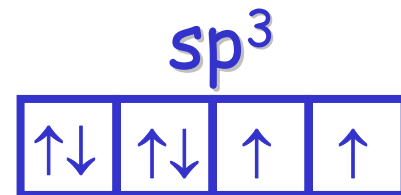


H₂O:

l'ossigeno ha configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^4$

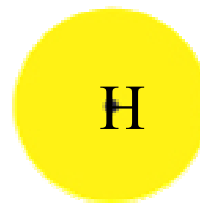
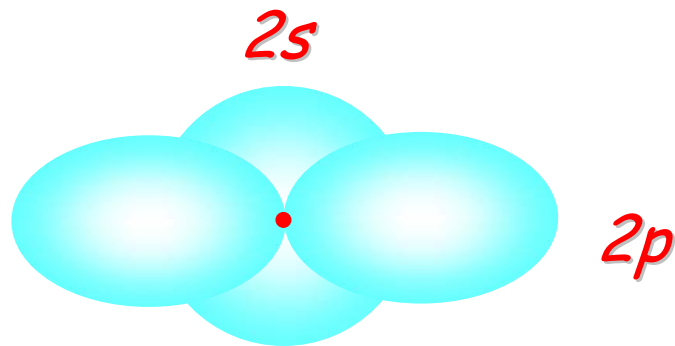
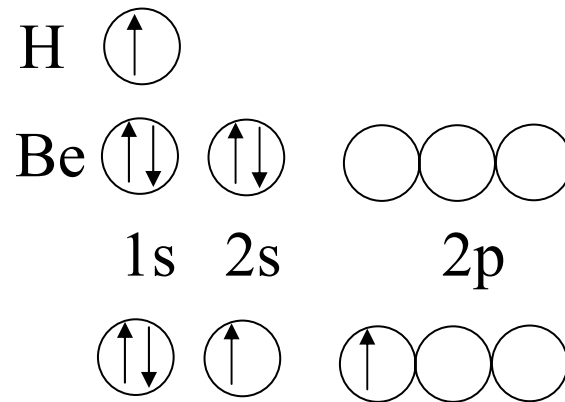


al momento della formazione del legame, la funzione ψ_{2s} e le tre funzioni ψ_{2p} danno luogo ad una combinazione lineare formando quattro orbitali identici (ibridi), ψ_{sp^3} ,



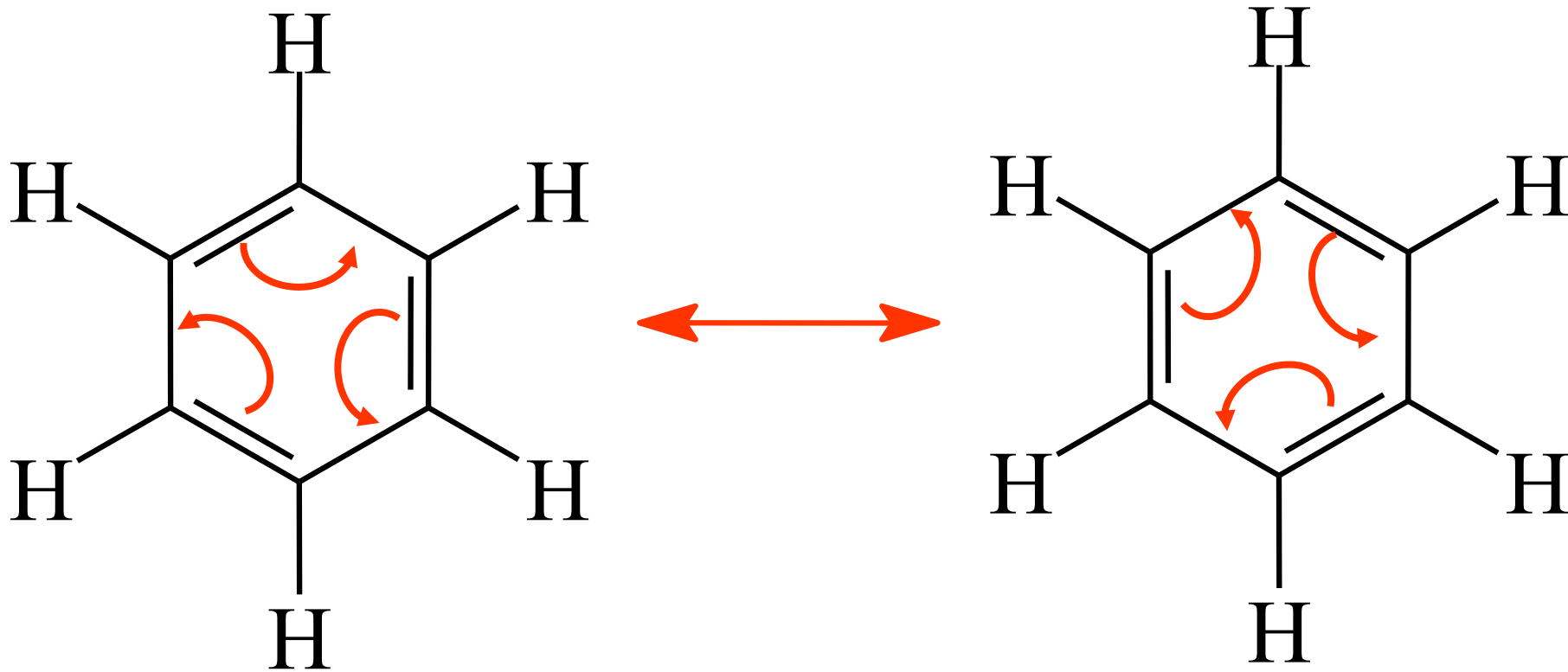
BeH₂:

il berillio ha configurazione elettronica $1s^2 2s^2$



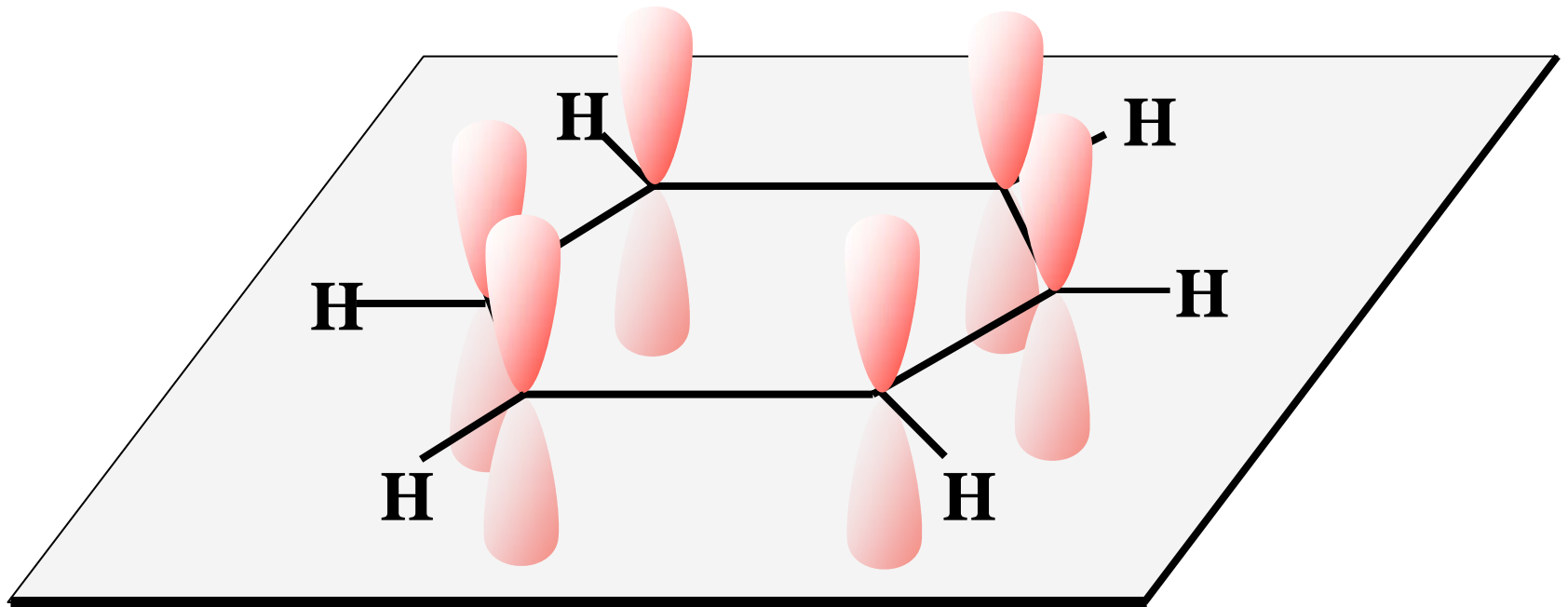
al momento della formazione del legame, le due funzioni ψ_{2s} e ψ_{2p} danno luogo ad una combinazione lineare formando due orbitali identici (ibridi) sp (ψ_{sp}) a 180°.

Il benzene risuona fra le due forme limite.

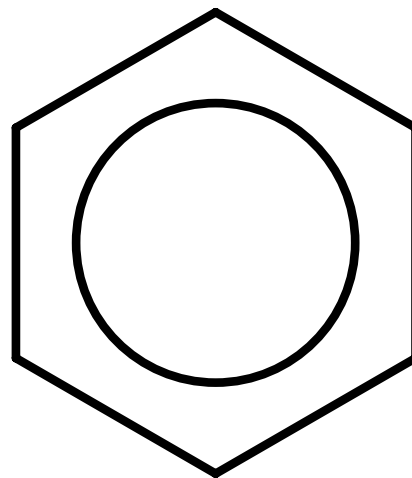
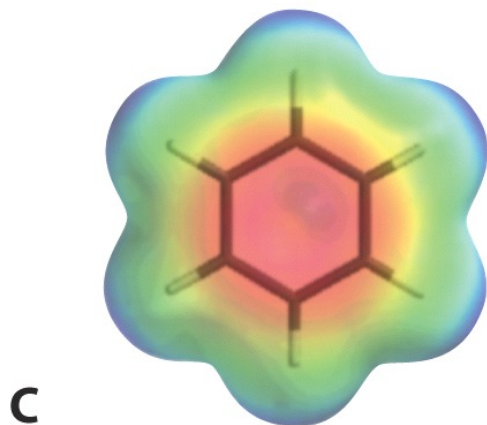
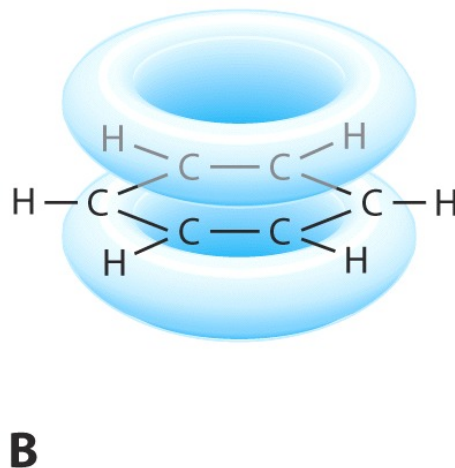
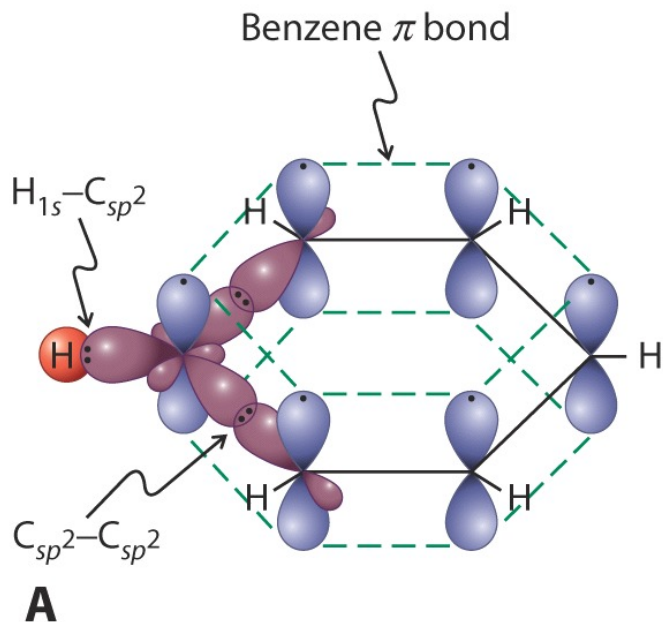


Nel benzene tutti gli atomi di carbonio hanno ibridazione sp^2 degli orbitali di valenza.

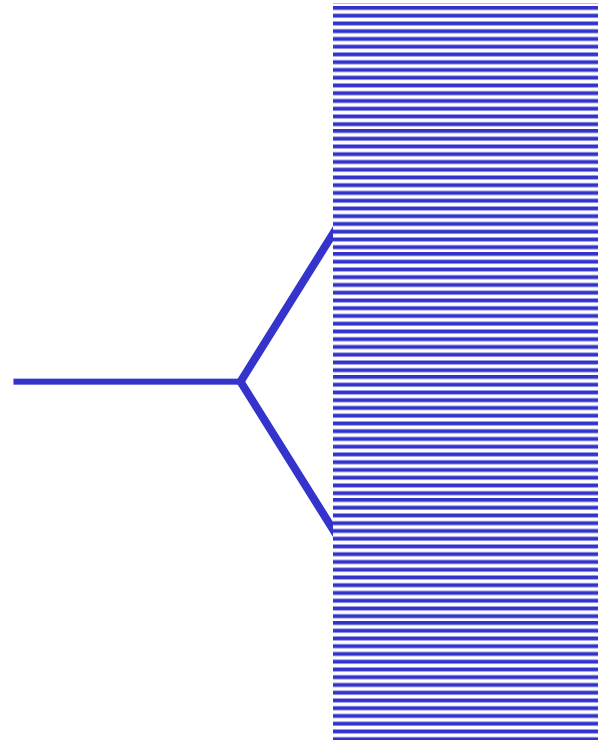
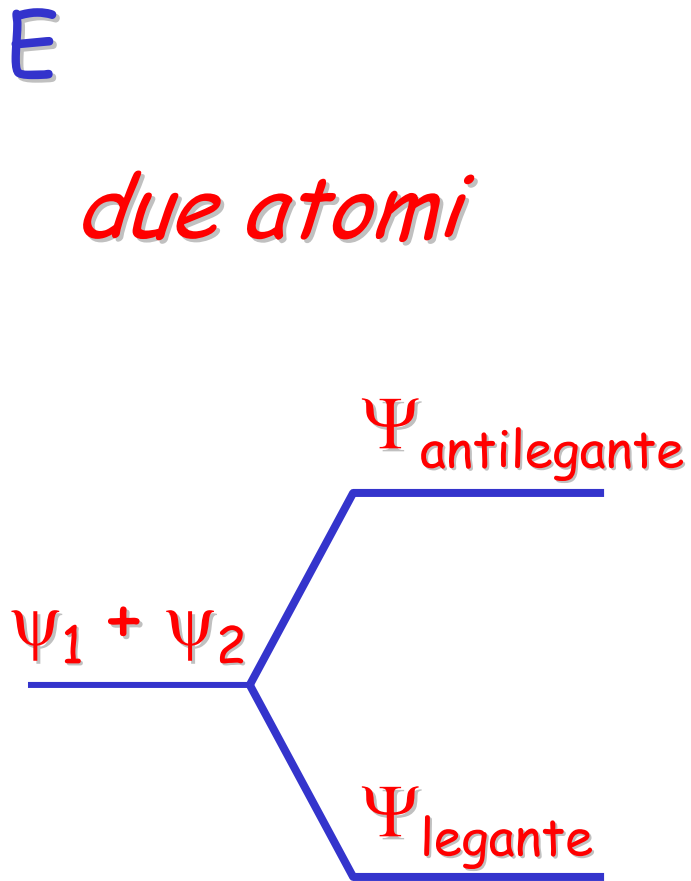
I sei orbitali p_z paralleli non ibridati di ciascuno dei sei atomi di carbonio contengono un elettrone

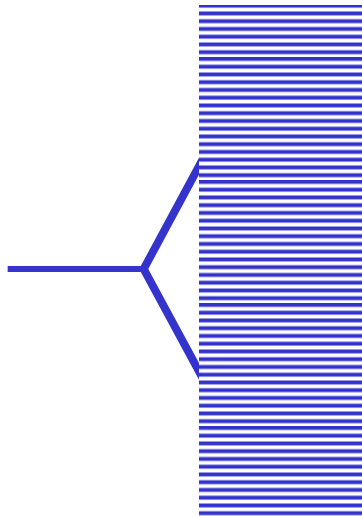


La completa delocalizzazione dei sei elettroni in un unico orbitale contenente sei elettroni è rappresentata graficamente con un anello interno all'esagono nei cui vertici sono collocati i sei atomi di carbonio.

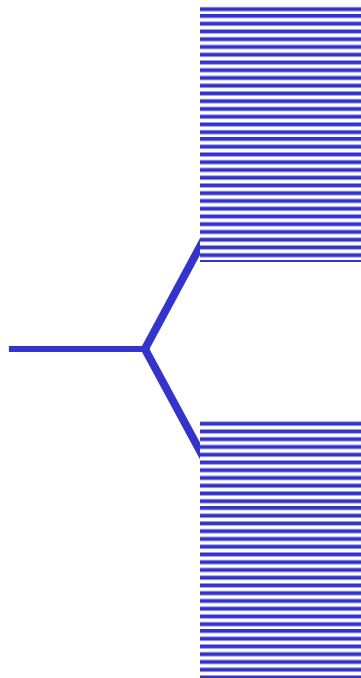


*crystallo con molti atomi
(legame metallico)*

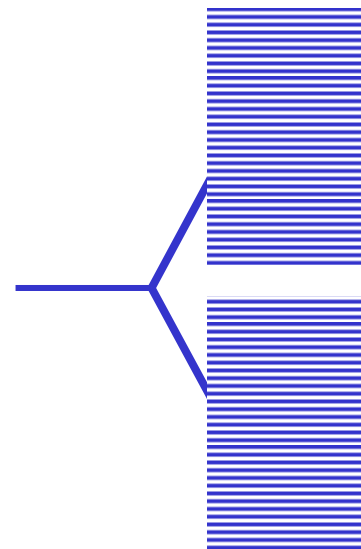




conduttori



isolanti



semiconduttori