

IL LEGAME CHIMICO

regola dell'ottetto: tutti gli elementi tendono a conseguire la stessa configurazione elettronica del gas nobile più prossimo (8 elettroni nello strato esterno, ns^2p^6). La particolare stabilità dei gas nobili è evidenziata dalla loro elevata energia di ionizzazione, dalla bassissima affinità elettronica e dalla generale assenza di reattività chimica.

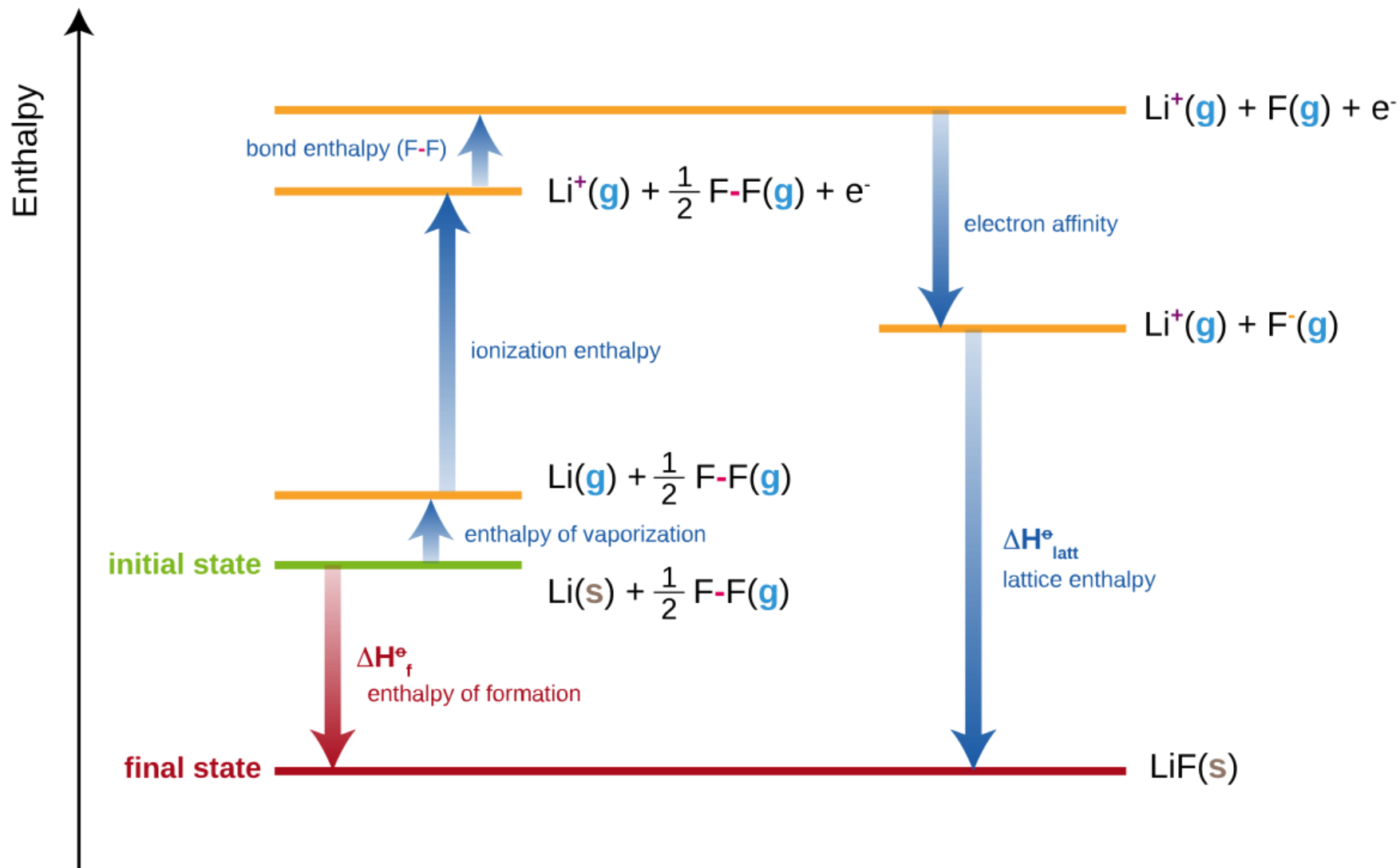
Per fare ciò gli atomi tendono ad acquistare, cedere o condividere elettroni con altri atomi
⇒ legame chimico.

simboli di Lewis: si indica il simbolo dell'elemento
più un puntino per ogni elettrone di valenza

Element	Electron config.	Electron dot symbol
Li	[He]2s ¹	Li •
Be	[He]2s ²	•Be•
B	[He]2s ² 2p ¹	•B•
C	[He]2s ² 2p ²	•C•
N	[He]2s ² 2p ³	•N•
O	[He]2s ² 2p ⁴	•O•
F	[He]2s ² 2p ⁵	•F•
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	•Ne•

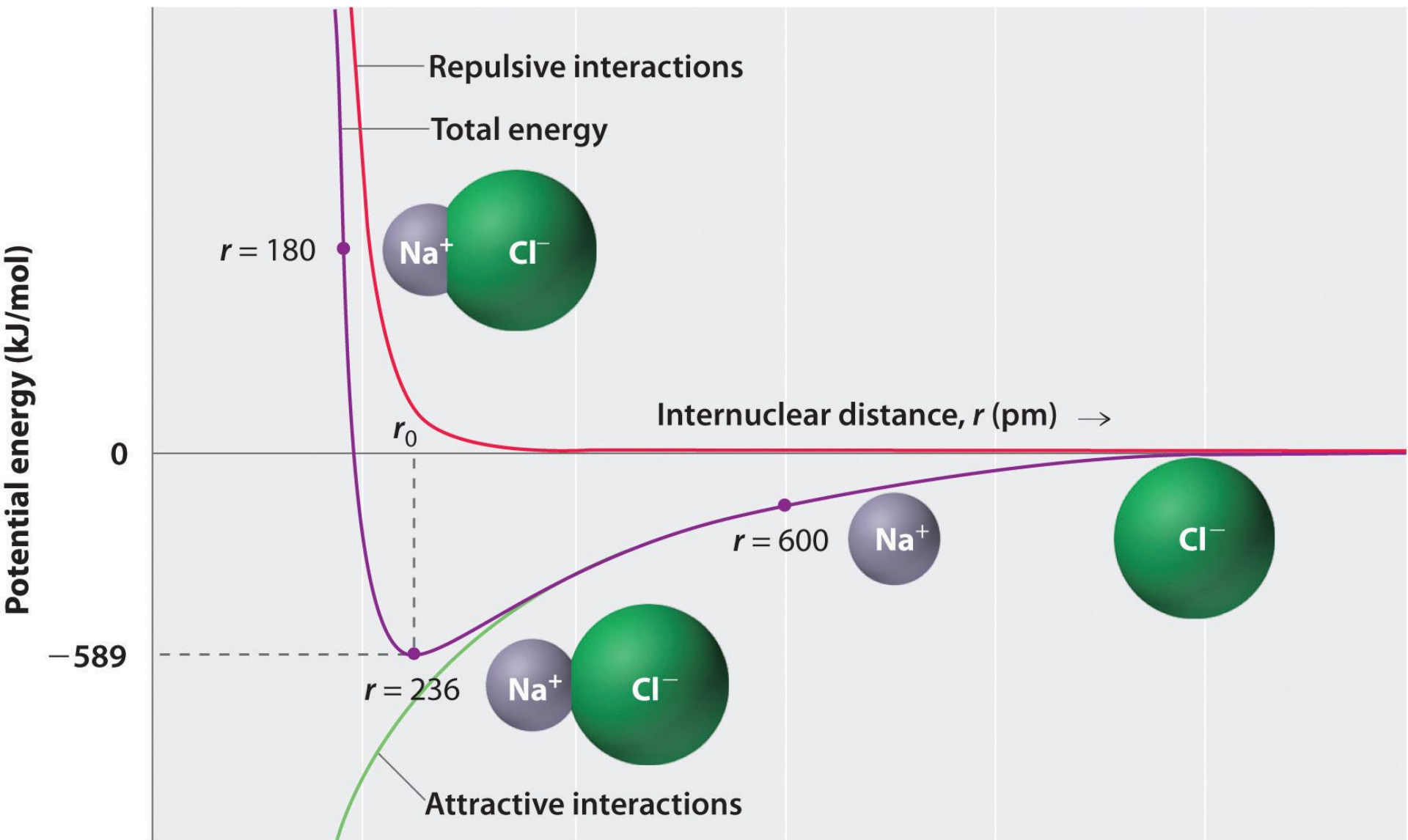
Il legame ionico

Diagramma energetico



Il legame ionico

Curva di potenziale

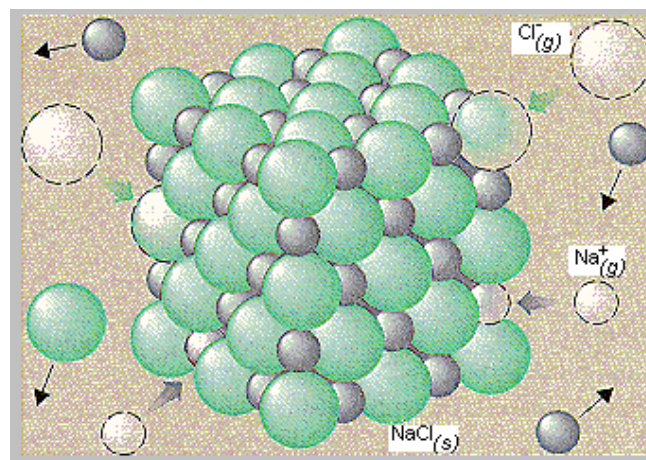
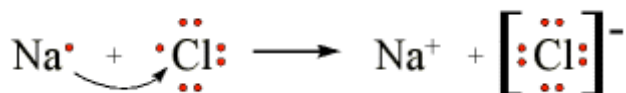


Nei composti ionici un catione è attratto da diversi anioni, che sono a loro volta attratti da diversi cationi e così via, per dare un **reticolo cristallino**, formato da una disposizione di ioni positivi e negativi ordinata e praticamente estesa per tutto lo spazio.

Non esiste quindi una unità “molecolare” di base, ma è il rapporto medio tra gli ioni a dare la formula del composto.

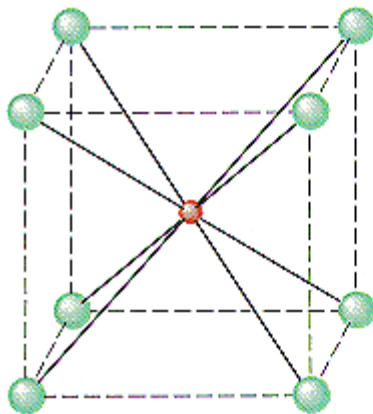
La formazione di legami ionici avviene perché la considerevole diminuzione di energia che si verifica quando gli ioni di carica opposta si attraggono e si impacchettano per formare un reticolo cristallino (*regola generale: ogni volta che si forma un legame si libera E*) è di gran lunga superiore alla quantità di energia necessaria alla ionizzazione degli atomi.

La misura di questa stabilizzazione si chiama **energia reticolare** (quantità di energia necessaria a scindere completamente 1 mole di sostanza solida nei propri ioni allo stato gassoso)

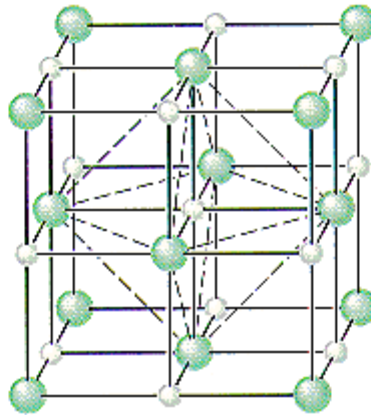


Il valore dell'energia reticolare dipende essenzialmente dalla *forza di attrazione tra gli ioni* che compongono la sostanza (a sua volta direttamente proporzionale al numero di cariche degli ioni ed inversamente proporzionale alla loro distanza), anche se occorre tener conto anche della contemporanea presenza della repulsione tra ioni con stessa carica.

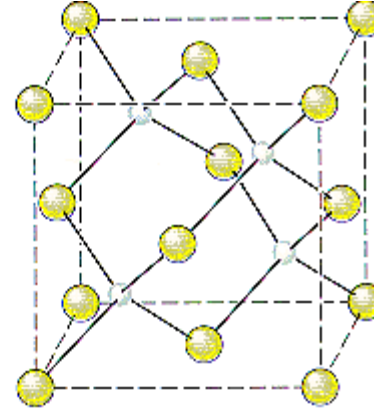
La struttura reticolare è organizzata nello spazio in modo da rendere massime le forze attrattive tra cariche di segno opposto e minime le forze repulsive.



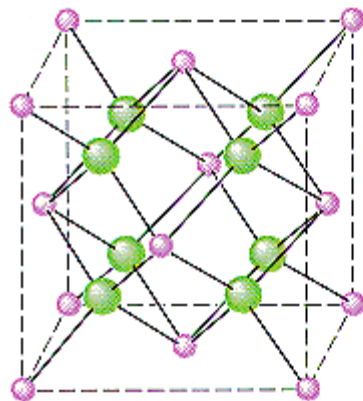
CsCl



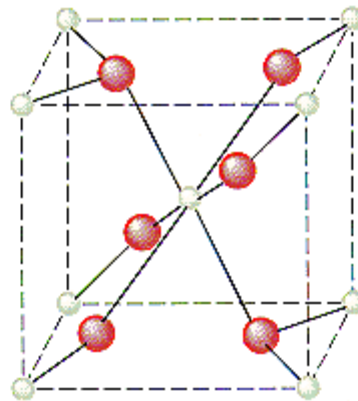
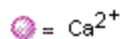
NaCl



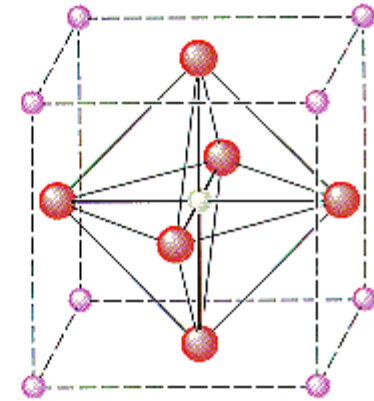
Zinc blende (cubic ZnS)



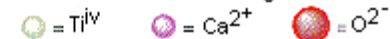
Fluorite (CaF_2)



Rutile (TiO_2)



Perovskite (CaTiO_3)



Si generano in questo modo:

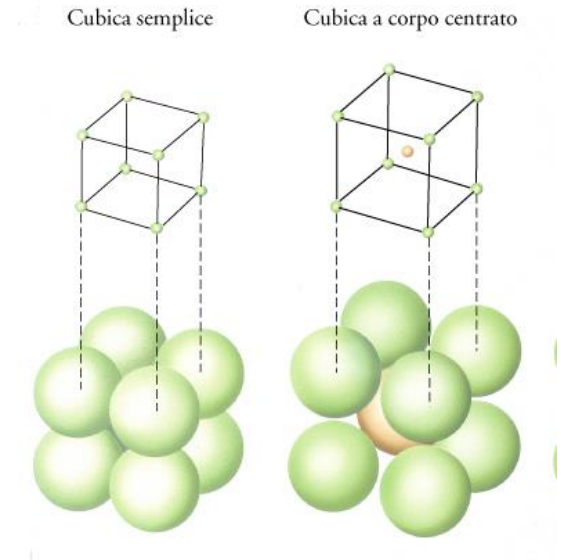
solidi cristallini (organizzati nello spazio secondo schemi geometrici regolari) **fragili** (se facciamo scorrere un blocco di ioni sopra un altro mandiamo in frantumi il cristallo per via delle forti attrazioni e repulsioni) con **alto punto di fusione** (all'aumentare della t gli ioni si muovono sempre di più dalle loro posizioni di equilibrio fino a che viene vinta l'energia reticolare e la struttura collassa)

Se l'energia reticolare è molto alta i cristalli saranno particolarmente stabili (ad esempio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ costituente delle ossa)

Il tipo di cella elementare che si ripete nella struttura del solido ionico dipende principalmente dalle dimensioni e dalla stechiometria (quindi dal numero di cariche) degli ioni costituenti.

Es:

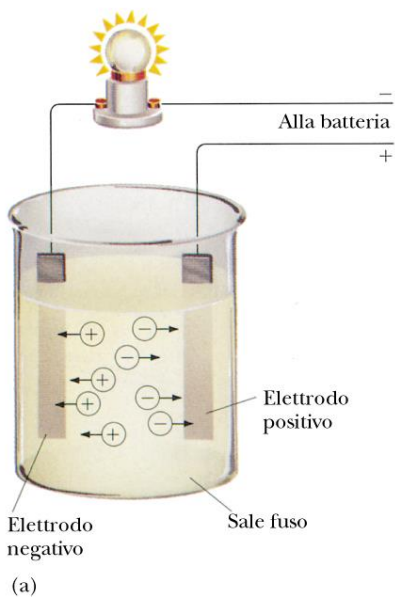
$\text{NaCl} \Rightarrow$ cubica semplice / $\text{CsCl} \Rightarrow$ cubica a corpo centrato



I solidi ionici fusi conducono l'elettricità

Figura 3.14 La conducibilità di un sale fuso. Un composto ionico allo stato solido non conduce la corrente elettrica. (a) Quando il sale è fuso, gli ioni sono liberi di muoversi e di migrare verso gli elettrodi immersi nel fuso. (b) La lampadina accesa indica che il circuito elettrico è chiuso.

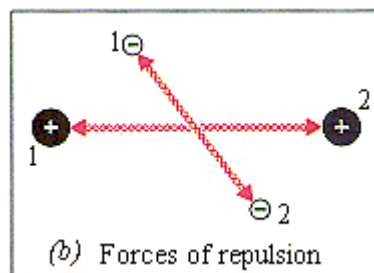
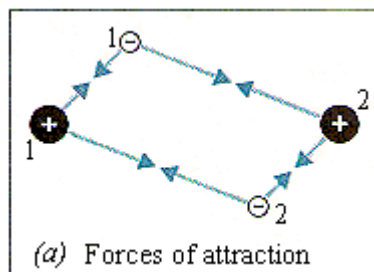
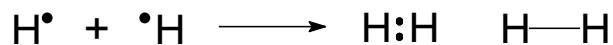
(b, C.D. Winters)



(b)

Il legame covalente

Un atomo è in grado di raggiungere l'ottetto condividendo elettroni con altri atomi \Rightarrow legame covalente



Ognuno dei due atomi mette in comune il proprio elettrone, assicurando a ciascun atomo la presenza di due elettroni nell'orbitale dello strato di valenza.

Quando due atomi si avvicinano si possono stabilire **due nuove forze di attrazione** (tra l'elettrone di un atomo ed il protone di un altro, vedi (a)), ma anche **due nuove forze di repulsione** (rispettivamente tra i due elettroni ed i due protoni, (b)).

Per far sì che la molecola H_2 sia più stabile di una coppia di atomi di H isolati, le forze di attrazione devono essere maggiori delle forze di repulsione:

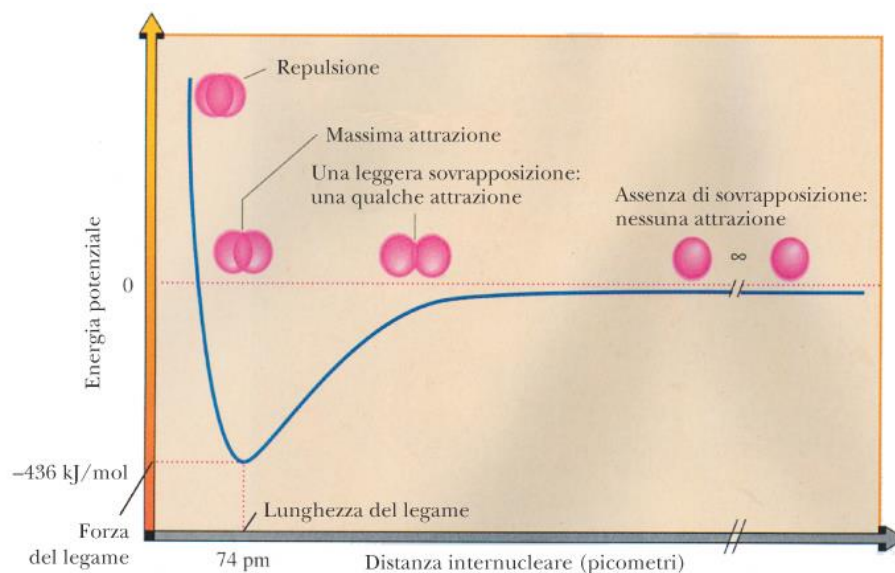


Figura 9.2 Variazione dell'energia nel corso della formazione del legame H-H da atomi H isolati. La sovrapposizione più efficiente degli orbitali 1s si realizza quando la distanza internucleare è pari a 74 pm. Se la sovrapposizione è inferiore (la distanza è maggiore di 74 pm), il legame è più debole. Se la sovrapposizione è maggiore (la distanza è inferiore a 74 pm), consistenti repulsioni intervengono tra i due nuclei e il legame è più debole.

In questo modo gli atomi sono sufficientemente vicini da condividere una coppia di elettroni senza respingersi troppo.



Le coppie elettroniche che non vengono condivise in un legame e restano sui rispettivi atomi vengono chiamate *coppie solitarie* o *isolate*.

Con il termine *ordine di legame* si intende il n° di coppie elettroniche di legame condivise tra gli atomi

- Una coppia di elettroni condivisi: *ordine di legame 1*

\Rightarrow *legame semplice*

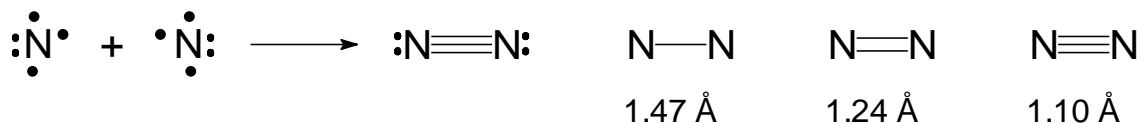
- Due coppie di elettroni condivisi : *ordine di legame 2*

\Rightarrow *legame doppio*

- Tre coppie di elettroni condivisi: *ordine di legame 3*

\Rightarrow *legame triplo*

ALL'AUMENTARE DELL'ORDINE DI LEGAME DIMINUISCE LA DISTANZA TRA I NUCLEI DEGLI ATOMI LEGATI
(*DISTANZA O LUNGHEZZA DI LEGAME*)

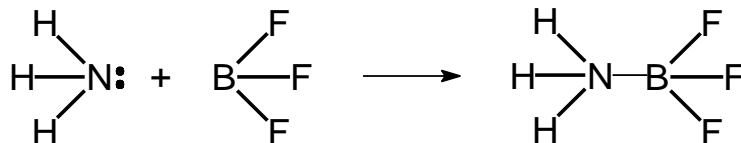


Eccezioni alla regola dell'ottetto

COMPOSTI CON MENO DI OTTO ELETTRONI DI VALENZA

alcuni composti presentano meno di quattro coppie di elettroni di valenza (a parte l'idrogeno che può possedere solo due elettroni di valenza formando un solo legame covalente).

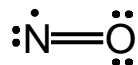
trifluoruro di boro BF_3 (molecola planare): Il boro ha attorno a se solo 6 elettroni \Rightarrow un orbitale di valenza vuoto e disponibile ad accettare una coppia di elettroni non condivisi \Rightarrow *legame covalente coordinato o dativo*



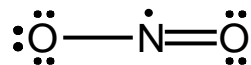
COMPOSTI CON NUMERO DISPARI DI ELETTRONI

nella grande maggioranza delle molecole il numero di elettroni è pari, con gli spin appaiati. In molecole come ClO_2 , NO ed NO_2 il numero di elettroni è dispari, ovvero qualcuno dei loro atomi non raggiunge l'ottetto \Rightarrow *radicali*, molecole generalmente molto reattive.

monossido di azoto

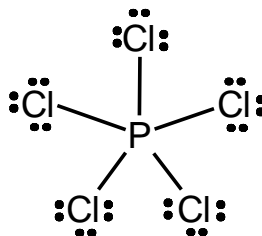
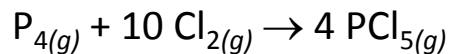
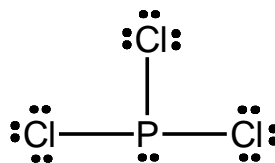
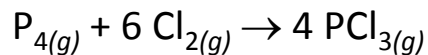


biossido di azoto



COMPOSTI CON PIÙ DI OTTO ELETTRONI DI VALENZA

se l'atomo centrale possiede orbitali d vuoti (a partire dal 3° periodo) ad energia non troppo elevata sarà in grado di fare posto a 10 elettroni e più \Rightarrow *ottetto espanso*. Siamo in presenza di *covalenza variabile*, ovvero attitudine a dare legami in numero variabile.



Costruzione delle strutture di Lewis

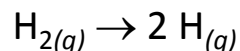
- sommare gli elettroni di valenza. In caso di una molecola carica vengono aggiunti (se la carica è negativa) o tolti (se la carica è positiva) tanti elettroni quante sono le cariche;
- collegare gli elementi tra loro (l'atomo centrale è in genere quello a più bassa energia di ionizzazione) e tracciate un legame semplice;
- disponete gli elettroni rimanenti (elettroni di valenza - 2 elettroni per ogni legame) sui singoli atomi come coppie non condivise;
- se ogni atomo ha raggiunto l'ottetto, bene, altrimenti, se le coppie sono insufficienti, siamo in presenza di legami multipli.

HCN = 10 e ⁻	H- $\ddot{\text{C}}$ -N:	H- $\ddot{\text{C}}$ =N:	H-C≡N:
elettroni di legame	4	6	8
elettroni isolati	6	4	2
elettroni sul C	8	8	8
elettroni sull'N	4	6	8
	NO	NO	SI

	IA	IIA	IIIA	IVA
Formula chimica	H_2	BeH_2	" BH_3 "	CH_4
Struttura di Lewis	$\text{H}-\text{H}$	$\text{H}-\text{Be}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{B}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
elettroni di legame	2	4	6	8
elettroni isolati	0	0	0	0
elettroni sull'atomo centrale	2	4	6	8
	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Formula chimica	NH_3	H_2O	HF	Ne
Struttura di Lewis	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{O}: \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$	$\text{H}-\ddot{\text{F}}:$	$:\ddot{\text{Ne}}:$
elettroni di legame	6	4	2	0
elettroni isolati	2	4	6	8
elettroni sull'atomo centrale	8	8	8	8

Forza del legame

L'**energia di legame** è l'energia necessaria a rompere il legame (*dissociazione*) nella reazione:



Un'energia di legame elevata significa che occorrerà fornire una notevole quantità di energia per scindere il legame. Una molecola con forti legami tenderà perciò ad essere meno reattiva.

L'energia di un legame è fondamentalmente indipendente dal resto della molecola, a dimostrazione che le coppie degli elettroni leganti sono effettivamente localizzate fra gli atomi che formano il legame.

L'energia di legame:

1. aumenta all'aumentare del numero di legami, perchè aumentano gli elettroni che congiungono gli atomi;

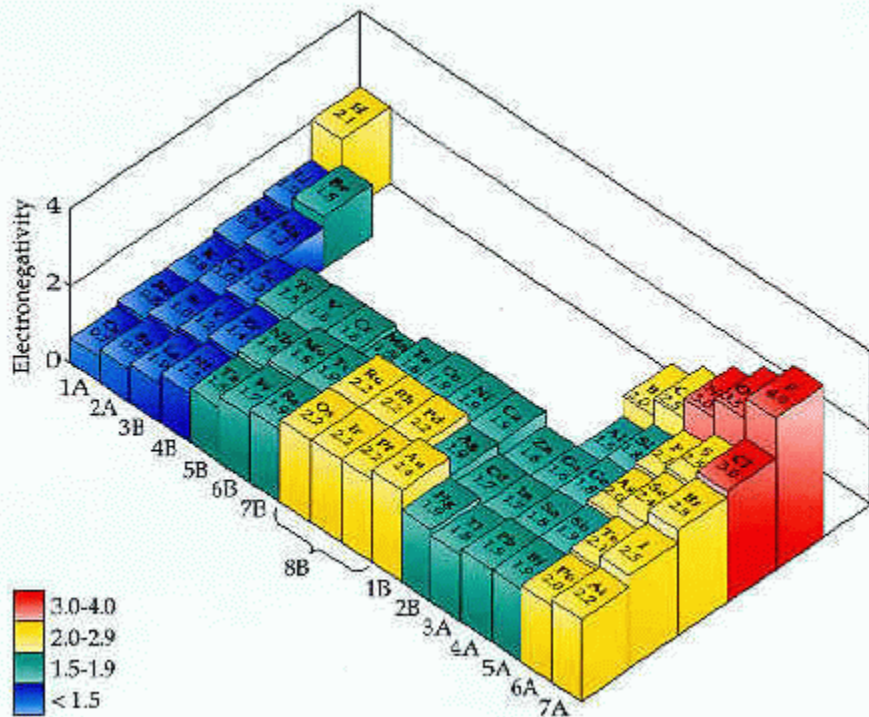
legame	distanza di legame (Å)	energia di legame (kJ/mol)
C-C	1.54	347
C=C	1.34	611
C≡C	1.20	837

2. diminuisce con l'aumentare delle coppie solitarie poste sugli atomi contigui, perchè coppie solitarie si respingono ed allontanano gli atomi;

molecola		energia di legame (kJ/mol)
H ₂	H—H	436
F ₂	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{F} \\ \cdot\cdot \end{array} \text{—} \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{F} \\ \cdot\cdot \end{array}$	158

molecola	energia di legame (kJ/mol)
O-H	463
S-H	338
Se-H	312
Te-H	267
H-F	565
H-Cl	431
H-Br	366
H-I	299

3. diminuisce con l'aumentare dei raggi atomici, perchè gli atomi legati non riescono ad avvicinarsi in maniera efficace.



ELETTRONEGATIVITA'

La tendenza che ogni elemento manifesta nell'attrarre su di sé gli elettroni è definita elettronegatività (χ) che costituisce un'altra proprietà periodica.

L' **elettronegatività** è una **grandezza empirica** che non può essere misurata sperimentalmente.

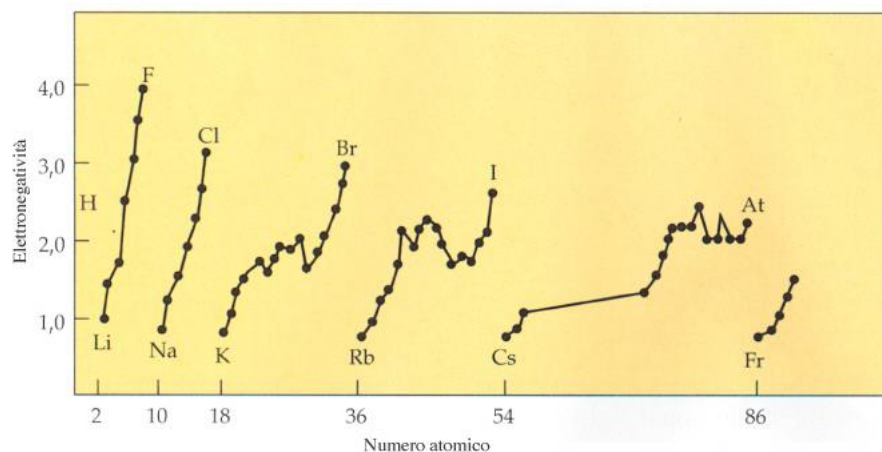


Figura 9.6 I valori della elettronegatività degli elementi diagrammati in funzione del numero atomico.

Polarità dei legami

Se gli elettroni sono ugualmente condivisi tra gli atomi che formano un legame covalente questi viene detto covalente **puro** o **apolare**, mentre quando uno degli atomi attrae gli elettroni di legame più fortemente rispetto all'altro allora il legame è detto covalente **polare**.

In un legame covalente la coppia elettronica condivisa risiederà di preferenza sull'atomo più elettronegativo.

La differenza di elettronegatività tra due atomi misura la polarità del legame: maggiore è la differenza, maggiore sarà la polarità.

O	elettronegatività =	3.5
H	elettronegatività =	2.2
<hr/>		
Δ	elettronegatività	1.3

Il legame sarà polare, con una parziale carica (δ) positiva sugli atomi di H ed una parziale carica negativa sull'atomo di O. La freccia punta verso l'atomo più elettronegativo.

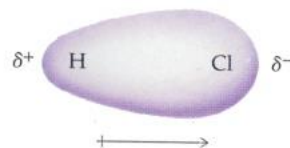
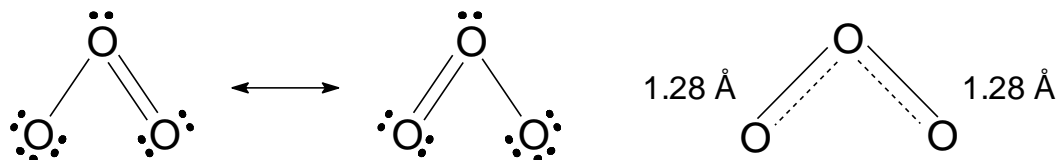


Figura 9.16 In una molecola polare, la densità degli elettroni di valenza è leggermente spostata verso una estremità della molecola. Per mostrare la direzione del trasferimento della carica, cioè la direzione della polarità molecolare, si usa spesso una freccia con la punta rivolta verso l'estremità negativa della molecola e il segno "più" all'estremità positiva della molecola.

Considerando l'elettronegatività, si può immaginare che il legame ionico sia un legame covalente che si forma tra due elementi con elettronegatività molto diverse. Il legame è così polare che gli elettroni di legame si possono attribuire all'elemento più elettronegativo che diventerà un anione mentre l'altro elemento diverrà un catione.

Fenomeno della risonanza

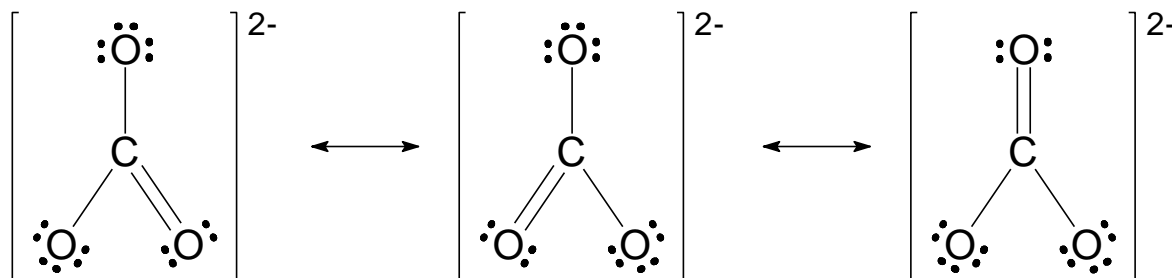
ozono O_3



Le due strutture differiscono tra loro soltanto nella collocazione degli elettroni e non nelle posizioni atomiche.

La molecola reale non è rappresentata da una forma sola o dalle due in equilibrio tra loro, ma da una struttura “intermedia” alle due (ordine di legame= 1.5) detto **ibrido di risonanza**.

ione carbonato CO_3^{2-}



Il fenomeno della risonanza interessa numerosissime molecole. Di tutte le formule di risonanza che si possono scrivere alcune possiedono energia inferiore e perciò contribuiscono maggiormente all'ibrido di risonanza.

Carica atomica formale

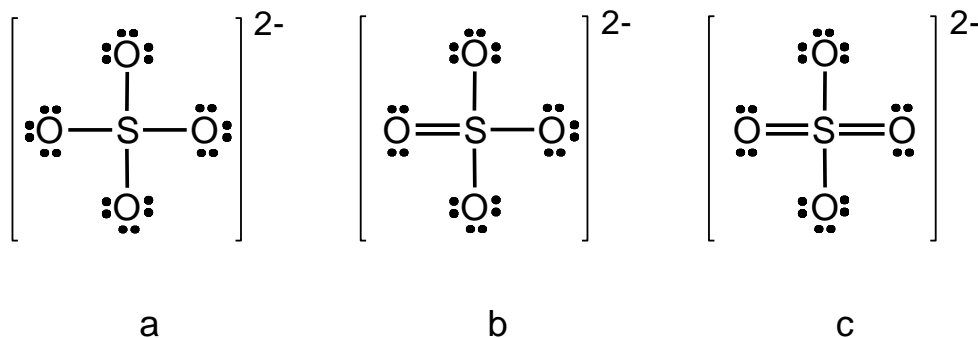
Quando sono possibili più strutture molecolari, è possibile ipotizzare quella più probabile utilizzando la *carica atomica formale*.

Si sommano tutti gli elettroni isolati di un atomo e metà di quelli di legame e si confronta tale numero con il numero del gruppo a cui l'atomo appartiene.

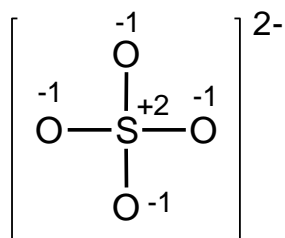
Le strutture più stabili sono quelle in cui:

1. gli atomi hanno carica formale il più possibile vicino a zero;
2. le cariche formali negative sono posizionate sull'atomo più elettronegativo.

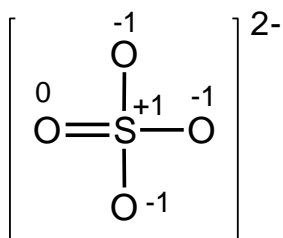
Es: ione solfato SO_4^{2-}



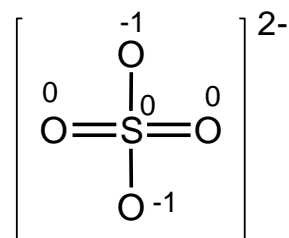
struttura di Lewis	Carica formale S	carica formale -O	carica formale =O
a	+2	-1	-
b	+1	-1	0
c	0	-1	0



a



b



c

Numero di ossidazione

La descrizione delle molecole secondo Lewis permette anche di determinare il numero di ossidazione di ogni elemento all'interno di una sostanza.

Il numero di ossidazione di un elemento indica la differenza tra il numero dei suoi elettroni di valenza e il numero di elettroni posseduti nella sostanza in esame assegnando quelli di legame all'elemento più elettronegativo.

Esercizio:

Determinare il numero di ossidazione di Cl e O nei seguenti anioni:

- ipoclorito
- clorito
- clorato
- perclorato

A differenza della carica formale, a parità di molecola il numero di ossidazione non dipende dalla struttura di Lewis considerata.

Nel determinare la carica formale i legami covalenti vengono considerati come se fossero puri.

Nel determinare il numero di ossidazione i legami covalenti vengono considerati come se fossero ionici.

Esistono alcune regole generali per la determinazione dei numeri di ossidazione a prescindere dalla formula di Lewis:

- Il numero di ossidazione di qualsiasi elemento non combinato con altri è uguale a zero.
- La somma dei numeri di ossidazione degli elementi di una sostanza deve corrispondere alla sua carica totale.
- L'idrogeno ha un numero di ossidazione +1 quando è legato a non-metalli e -1 quando è legato a metalli
- L'ossigeno ha un numero di ossidazione di -2 nella maggior parte dei suoi composti
→ eccezioni: perossidi (-1) e superossidi (-0.5)
- Il fluoro, se combinato, ha sempre numero di ossidazione -1.

Esercizi:

Determinare il numero di ossidazione nei seguenti composti



Il numero di ossidazione è molto importante per:

- **lo studio delle reazioni redox (dove varia per tutti quegli elementi che scambiano elettroni).**
- **la valutazione della stabilità e reattività dei composti chimici.**

Di norma all'interno di un gruppo gli elementi più leggeri sono stabilizzati da numeri di ossidazione positivi più alti, mentre quelli più pesanti preferiscono numeri di ossidazione più bassi (per es.: C e Pb nel gruppo IV). L'inverso vale per i metalli di transizione.

I numeri di ossidazione negativi sono preferiti dagli elementi più leggeri di un gruppo (per es.: F)

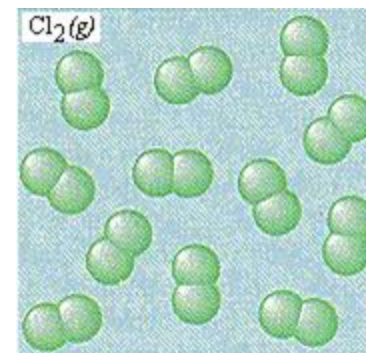
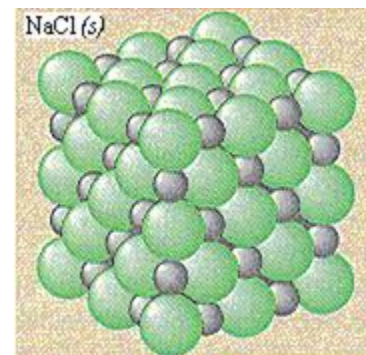
In alcuni casi lo stesso carattere metallico di un elemento è fortemente influenzato dal suo numero di ossidazione (per es: Cr)

Composti ionici e covalenti

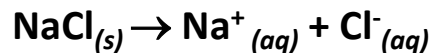
Esiste una significativa differenza tra le proprietà fisiche di un composto ionico ed uno covalente. Per esempio:

	NaCl	Cl ₂
legame	ionico	covalente
stato fisico a °t ambiente	solido	gas
densità	2.16 g/cm ³	0.0032 g/cm ³
punto di fusione	801 °C	-101 °C
punto di ebollizione	1413 °C	-35 °C
capacità di conduzione elettrica della soluzione acquosa	conduce	non conduce

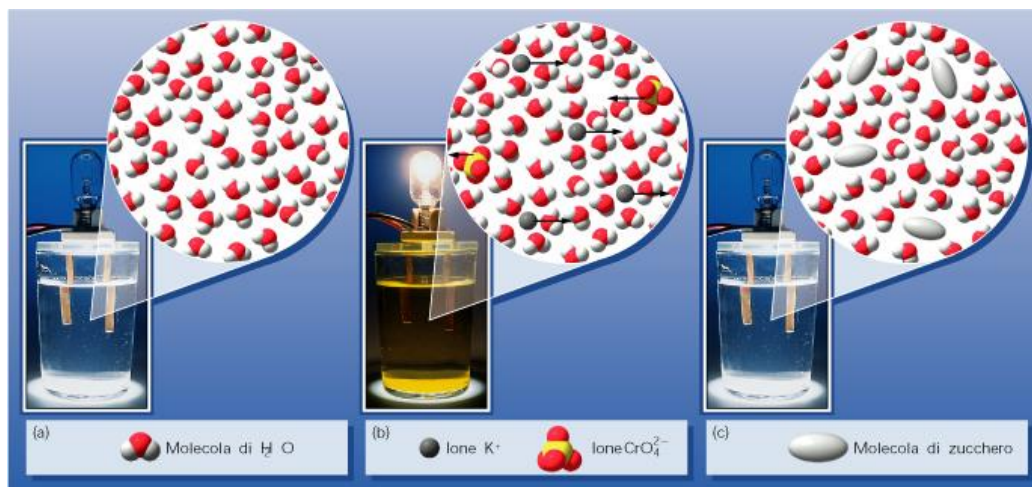
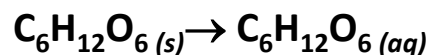
Ogni ione Na⁺ è attorniato da sei ioni Cl⁻, quindi rimuovere uno ione sodio significa rompere almeno sei legami. Nella molecola Cl₂ il legame Cl-Cl è forte almeno quanto un legame ionico, ma non abbiamo bisogno di rompere legami covalenti per separare le molecole tra loro (che sono legate da legami deboli) ⇒ questo spiega lo stato fisico e le differenti temperature di trasformazione.



Soluzioni acquose di composti ionici contengono ioni, capaci di condurre elettricità



Soluzioni acquose di composti covalenti contengono molecole neutre, incapaci di condurre elettricità:



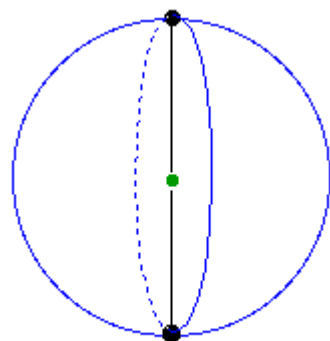
•Come regola generale:

- metalli reagiscono con non metalli per dare composti prevalentemente ionici**
- non metalli si combinano con non metalli per dare composti prevalentemente covalenti**

Modello VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

Una struttura di Lewis mostra la posizione approssimata degli elettroni di legame e delle coppie isolate. Nulla ci dice sulla disposizione spaziale degli atomi.

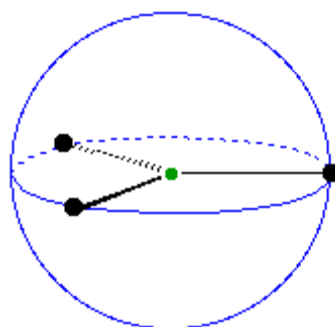
modello VSEPR: le coppie di elettroni che circondano un atomo (*coppie strutturali* = coppie di legame semplice e coppie isolate) si respingono tra loro e si orientano in modo da risultare l'una più distante possibile dall'altra.



Linear

2

angolo di legame 180°

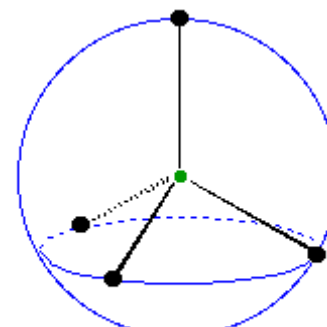


Trigonal

coppie strutturali

3

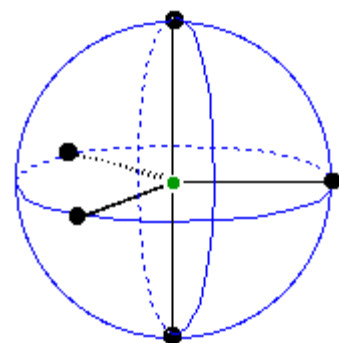
angolo di legame 120°




Tetrahedral

4

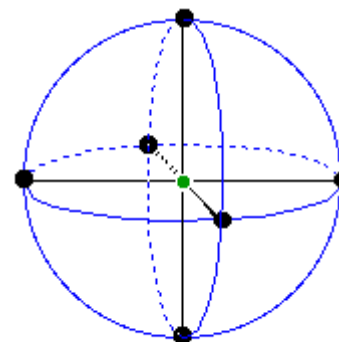
angolo di legame $109^\circ 5'$




 Trigonal bipyramidal

5

angolo di legame $90^\circ / 120^\circ$



 Octahedral

6

angolo di legame 90°

Sistemando coppie di legame semplice (ovvero legami) e coppie isolate si può ottenere la struttura spaziale della molecola.

I doppi legami vengono considerati come semplici per il calcolo delle coppie strutturali.

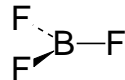

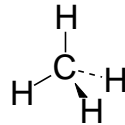
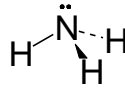
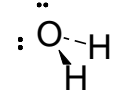
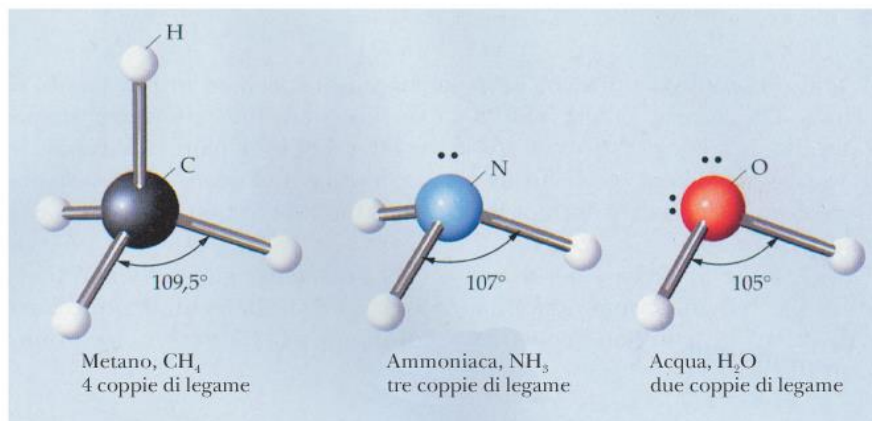
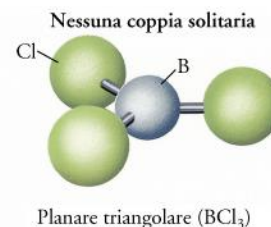
coppie strutturali	coppie di legame	coppie isolate	distribuzione elettronica	geometria molecolare	esempio	
2	2	0	lineare	lineare	BeF ₂	F—Be—F
3	3	0	trigonale planare	trigonale planare	BF ₃	
	2	1	trigonale planare	angolare	O ₃	
4	4	0	tetraedrica	tetraedrica	CH ₄	
	3	1	tetraedrica	piramidale triangolare	NH ₃	
	2	2	tetraedrica	angolare	H ₂ O	

Figura 9.11 La geometria delle molecole di metano, ammoniaca e acqua. Tutte hanno quattro coppie di elettroni attorno all'atomo centrale, per cui tutte hanno una geometria tetraedica di coppie di elettroni. (a) Il metano ha quattro coppie di legame: pertanto ha una geometria molecolare tetraedica; (b) l'ammoniaca ha tre coppie di legame e un lone pair, per cui ha una geometria molecolare a forma di piramide trigonale; (c) l'acqua ha due coppie di legame e due lone pair, per cui la molecola ha una forma piegata (geometria angolare). Il decremento dell'angolo di legame nella serie può essere spiegato dalla necessità, da parte dei lone pair, di occupare uno spazio maggiore: questo costringe le coppie di legame ad avvicinarsi tra di loro.

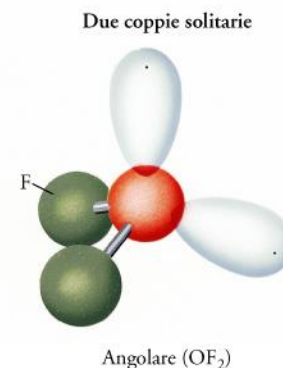
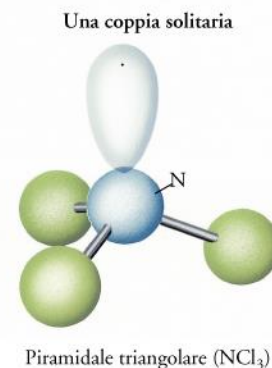
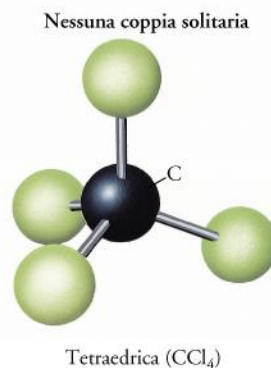


Le differenze osservate negli angoli di legame a parità di distribuzione elettronica sono determinate dal maggior respingimento delle coppie elettroniche isolate rispetto a quanto fatto da quelle di legame.

Tre coppie di elettroni:



Quattro coppie di elettroni:



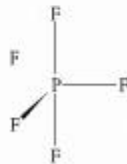
coppie strutturali	coppie di legame	coppie isolate	distribuzione elettronica	geometria molecolare	esempio	
5	5	0	Bipiramidale trigonale	bipiramidale trigonale	PF ₅	
6	6	0	Ottaedrica	ottaedrica	SF ₆	

Cinque coppie di elettroni:

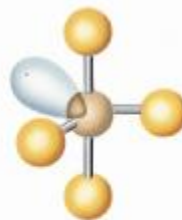
Nessuna coppia solitaria



Bipiramidale triangolare



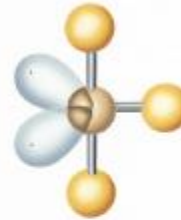
Una coppia solitaria



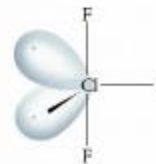
Ad altalena



Due coppie solitarie



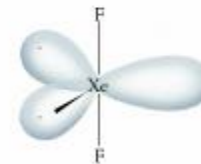
A T



Tre coppie solitarie



Lineare



Sei coppie di elettroni:

Nessuna coppia solitaria



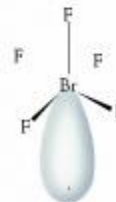
Ottadrica



Una coppia solitaria



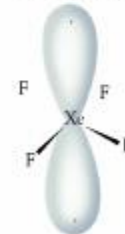
Piramidale quadrata



Due coppie solitarie



Planare quadrata



Per determinare la forma di una molecola:

- si scrive la struttura di Lewis: $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{O}: \\ \vdots \end{array}$

- si riconosce l'assetto delle coppie di elettroni di legame e non, consentendo alle coppie isolate di mettersi il più lontano possibile tra loro:

4 coppie strutturali = tetraedro

- si denomina la forma molecolare considerando la sola disposizione degli atomi:
geometria molecolare angolare (circa 109° di angolo di legame)

Il modello di Lewis presuppone che ciascuna coppia di elettroni di legame si posizioni tra due atomi. Ma come sono fatti i legami?

Il legame covalente può essere descritto da due teorie complementari fra di loro:

- teoria del legame di valenza (VB)
- teoria degli orbitali molecolari (MO)

Teoria del legame di valenza (VB)

Particolarmente adatto per giustificare la forma delle molecole, ma è di applicazione piuttosto limitata.

Il legame è il risultato della *sovrapposizione degli orbitali atomici di valenza di due atomi*. Se due atomi si avvicinano abbastanza l'uno all'altro i loro orbitali possono occupare parzialmente la stessa regione dello spazio.

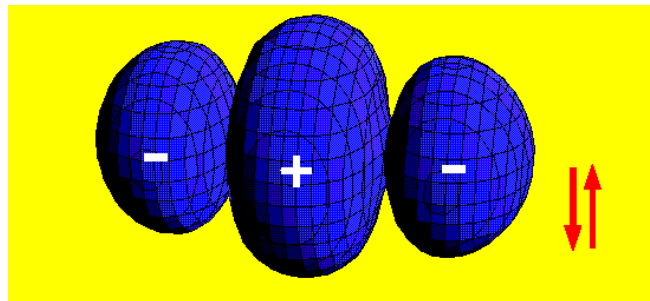
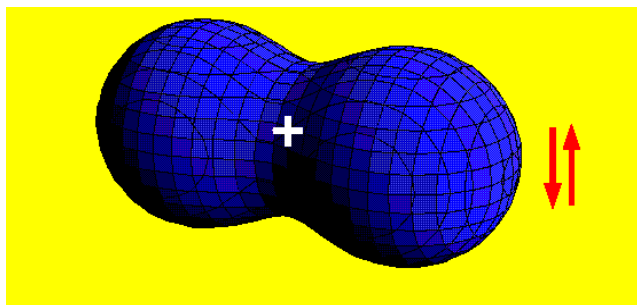
Negli orbitali che si sovrappongono *possono essere presenti al massimo due elettroni con spin opposto*.

Un principio importante della teoria VB è la realizzazione della *massima sovrapposizione possibile tra gli orbitali atomici*.

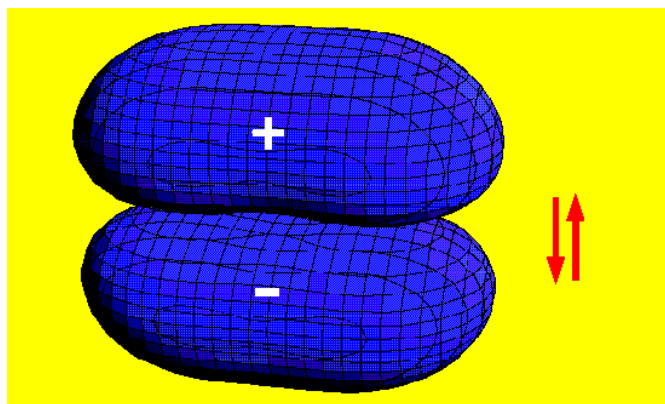
Si possono riconoscere legami di tipo:

- sigma (σ)
- pi greco (π)

σ (sigma) : (legame singolo) in cui la densità elettronica è maggiore *lungo la direzione del legame*. Si possono formare per sovrapposizione tra due orbitali s, un orbitale s ed un orbitale p, due orbitali p *testa a testa*

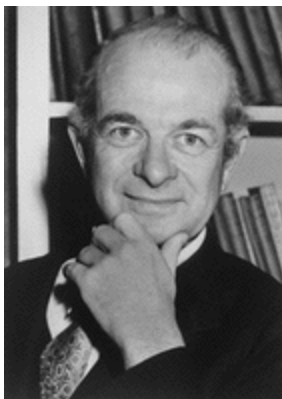


π (pi greco) : (legame doppio e triplo) derivano dalla sovrapposizione laterale di due orbitali p. La densità elettronica è maggiore *sopra e sotto l'asse internucleare*.



Orbitali ibridi

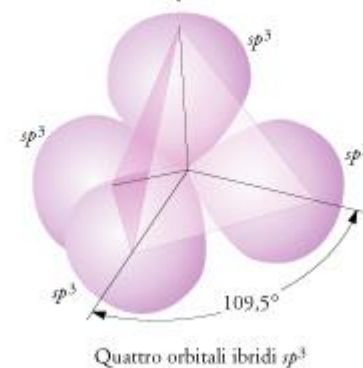
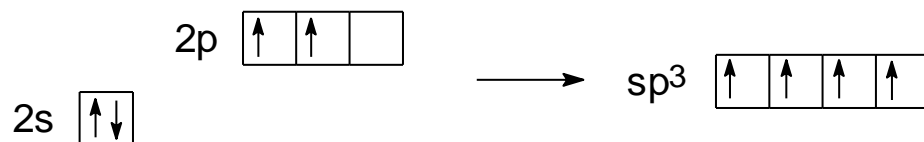
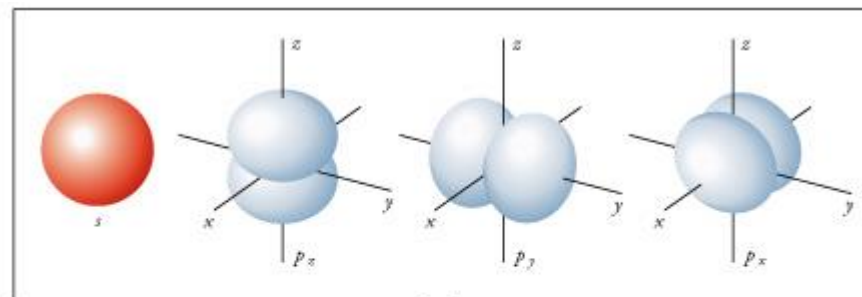
L'atomo di carbonio possiede solo due elettroni spaiati per cui dovrebbe in teoria formare solo due legami covalenti. La teoria VSEPR e le evidenze sperimentali tuttavia ci dicono che il carbonio è in grado di formare quattro legami covalenti diretti verso i vertici di un tetraedro (angolo di legame $109^{\circ}5'$; i tre orbitali p di un atomo di carbonio isolato sono disposti a 90°).



Linus Pauling (Premio Nobel per la Chimica 1954, Premio Nobel per la Pace 1962) propose l'ibridazione degli orbitali.

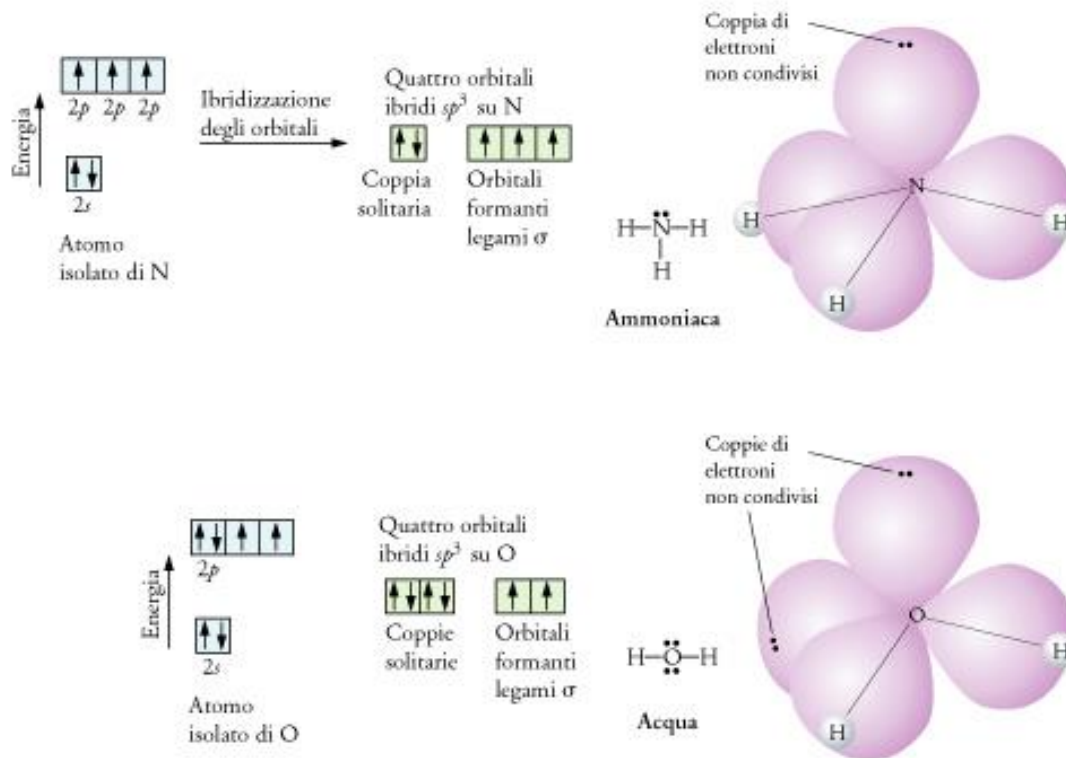
Gli orbitali 2s e 2p dell'atomo di carbonio *si combinano (ibridizzano)* in modo tale da formare quattro orbitali ibridi equivalenti diretti verso i vertici di un tetraedro.

Ibridazione sp^3 : combinazione di un orbitale s e tre orbitali p, si formano quattro orbitali con stessa forma, energia e proprietà di legame, ma diversa direzione nello spazio.



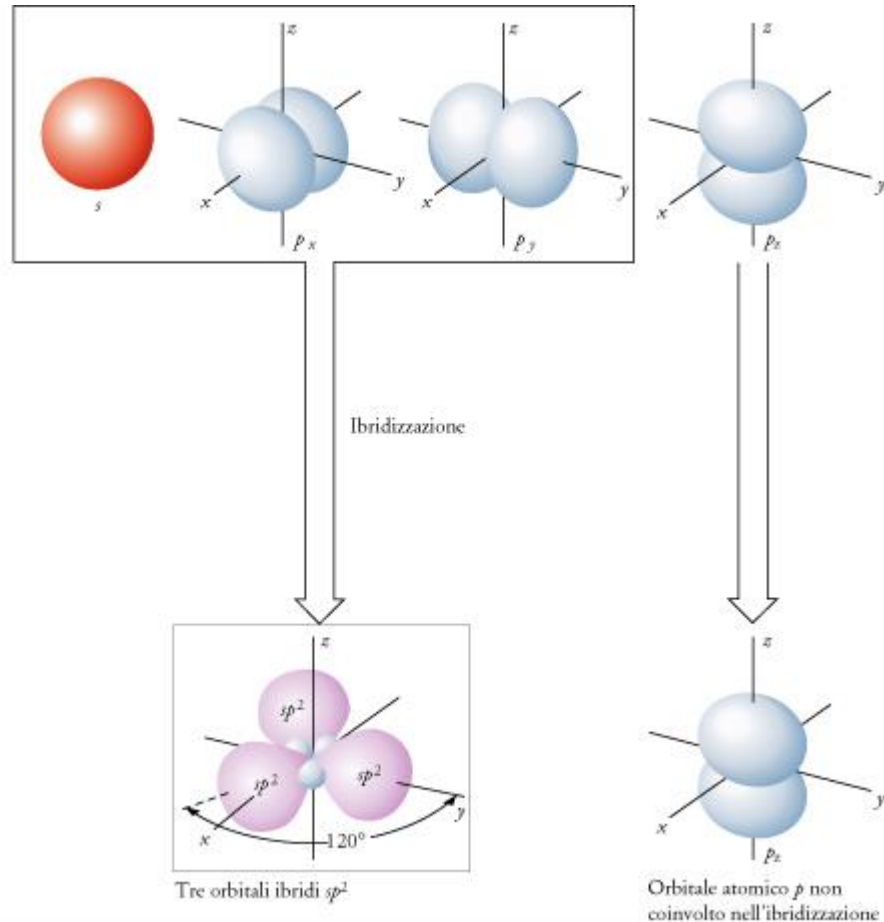
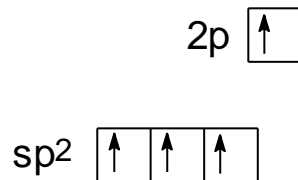
Ibridizzazione

Questa ibridazione può essere utilizzata per giustificare la geometria delle molecole di acqua e ammoniaca:

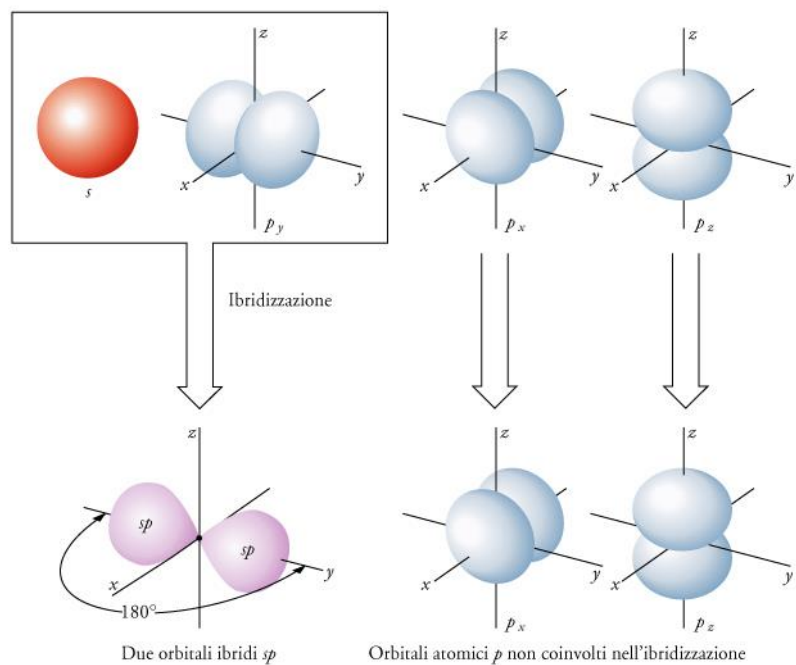
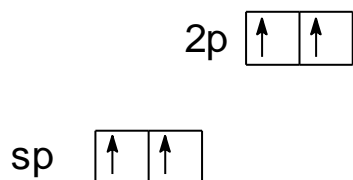


Sono possibili altre ibridazioni tra orbitali s e p:

Ibridazione sp^2 : combinazione di un orbitale s e due orbitali p (resta un orbitale p invariato) con formazione di tre orbitali ibridi diretti verso i vertici di un triangolo equilatero.

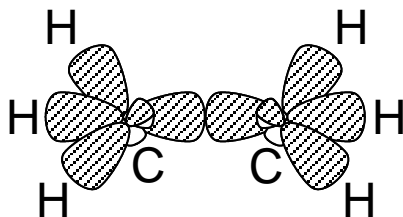


Ibridazione sp : combinazione di un orbitale s e un orbitale p (restano due orbitali p invariati) con formazione di due orbitali ibridi diretti lontano uno dall'altro con un angolo di 180° .

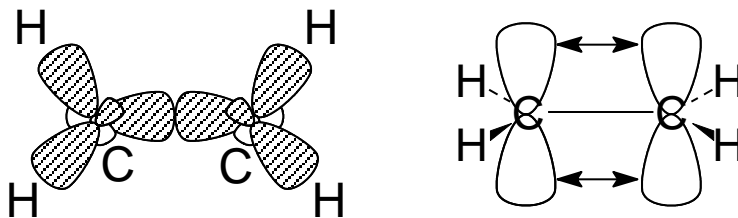


Sia negli orbitali sp^2 che in quelli sp gli orbitali p invariati possiedono un'energia di poco superiore agli ibridi giustificando l'applicazione della regola di Hund.

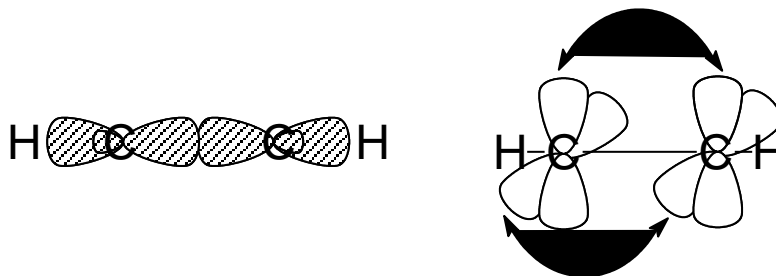
Se due atomi di carbonio si avvicinano, la sovrapposizione "testa a testa" di due ibridi sp^3 di ciascun atomo darà origine ad un legame σ . Gli altri tre ibridi sp^3 potranno interagire con altrettanti orbitali s di atomi di idrogeno per dare la tipica struttura degli **alcani**.



Se i due atomi di carbonio sovrappongono due ibridi sp^2 in un legame σ ed i due orbitali p puri si avrà la formazione di un legame doppio (**alcheni**).



Se i due atomi di carbonio sovrappongono un ibridi sp in un legame σ e due coppie di orbitali p puri si avrà la formazione di un legame triplo (**alchini**).

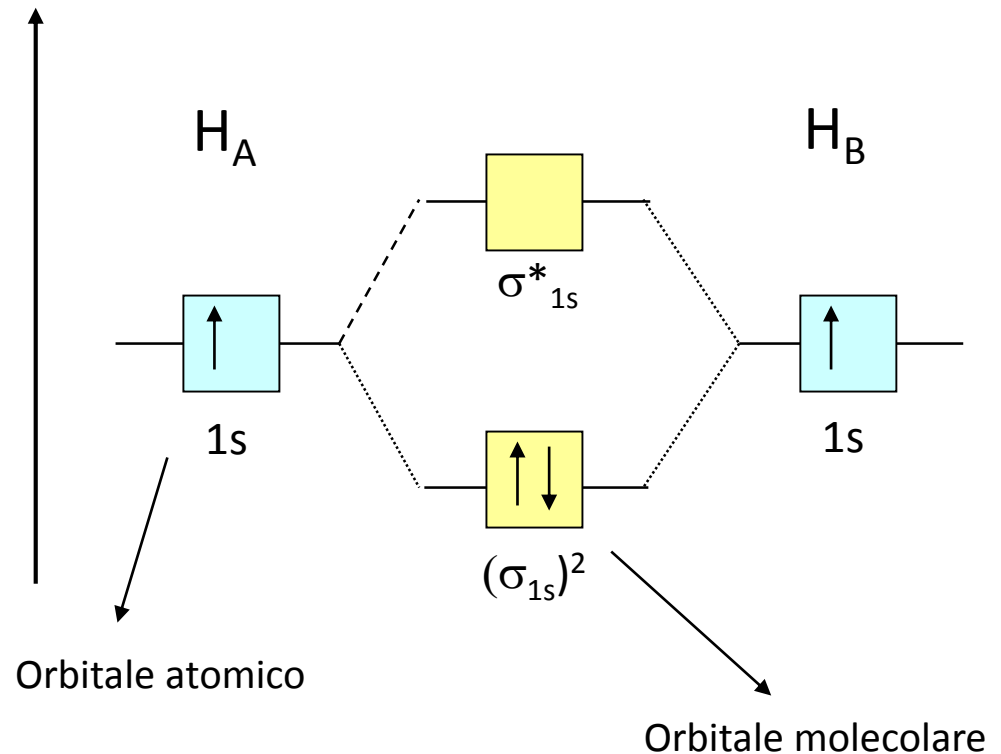


Teoria degli Orbitali Molecolari

Questa teoria ha una validità molto più generale rispetto alla teoria VB, nonostante non si interessi di giustificare la forma tridimensionale delle molecole. Il suo principale vantaggio risiede nella capacità di giustificare diverse importanti proprietà delle molecole come quelle magnetiche e ottiche. La sua complessità fa sì che solo le molecole biatomiche omonucleari possano essere descritte in termini semplici.

Secondo questa teoria il legame covalente si forma tra due o più atomi attraverso la formazione di nuovi orbitali molecolari che appartengono a tutta la molecola e che derivano dalla combinazione matematica lineare di tutti gli orbitali atomici degli atomi coinvolti.

ESEMPIO: MOLECOLA DELL' H_2 .



$\sigma_{1s} \Rightarrow$ orbitale legante; possiede energia inferiore agli orbitali atomici da cui deriva e promuove la formazione della molecola. In questo orbitale la densità elettronica è concentrata tra i due nuclei degli atomi coinvolti.

$\sigma^*_{1s} \Rightarrow$ orbitale antilegante; possiede energia superiore agli orbitali atomici da cui deriva e si oppone alla formazione della molecola. In questo orbitale esiste un piano nodale tra i due nuclei degli atomi coinvolti.

Per capire se la molecola H_2 è stabile si può determinare il suo ordine di legame utilizzando la seguente relazione:

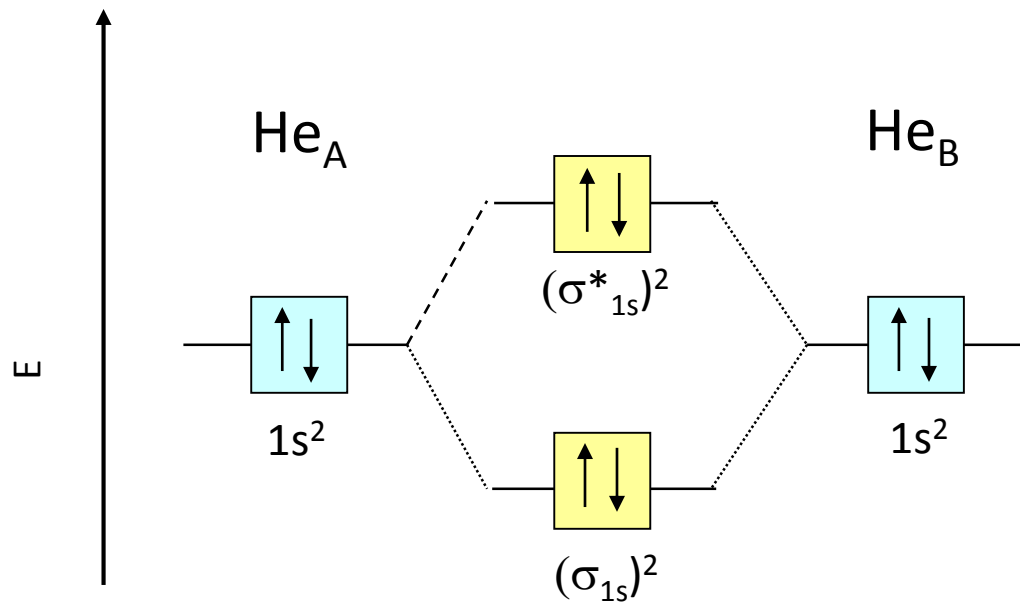
$$\text{Ordine di legame} = \frac{(\text{n}^\circ \text{ di elettroni negli orbitali leganti}) - (\text{n}^\circ \text{ di elettroni negli orbitali antileganti})}{2}$$

Nel caso di H_2 il risultato è

$$((2-0)/2) = 1$$

per cui la molecola si forma.

Per esempio per la molecola di He_2 :



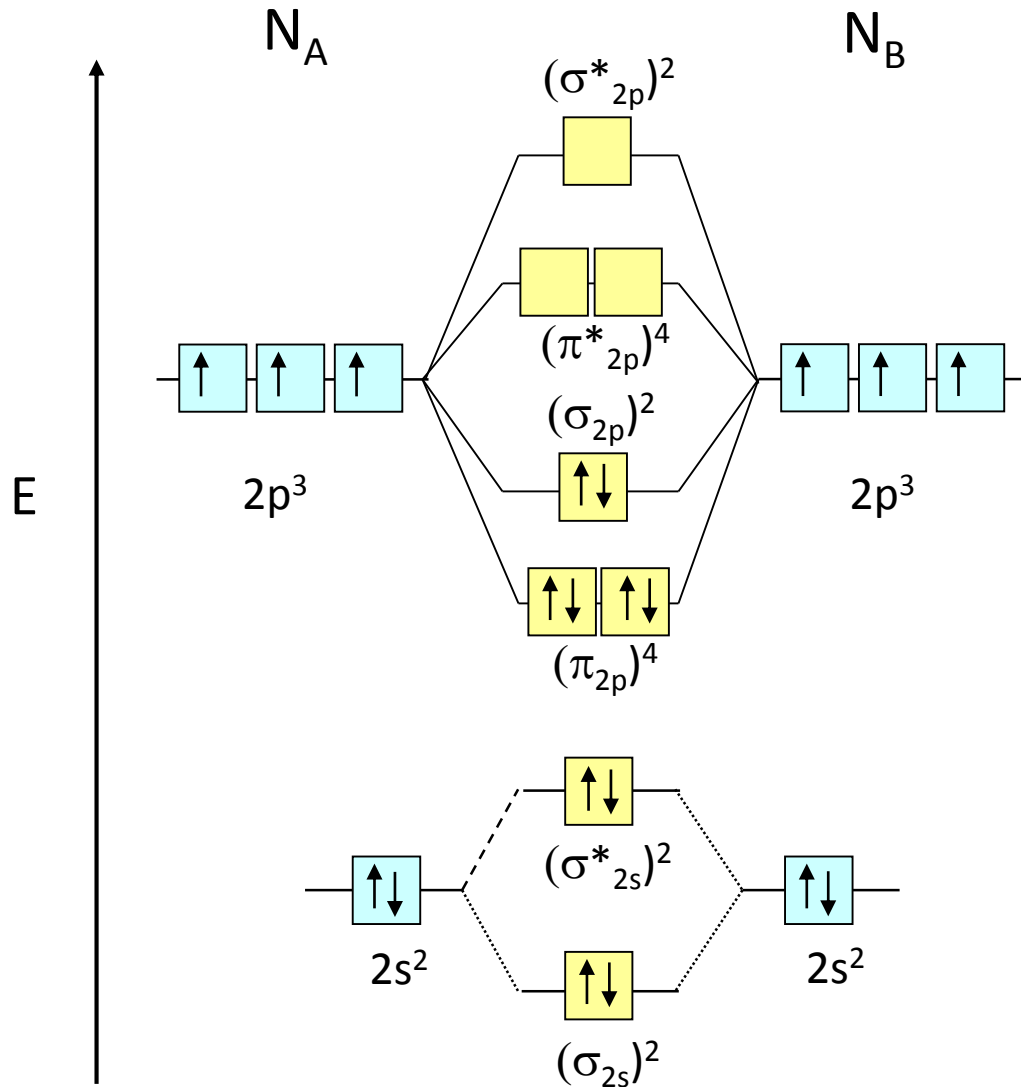
In questo caso l'ordine di legame è

$$2 - 2/2 = 0$$

la molecola He_2 non si forma

Che cosa succede alle molecole biatomiche omonucleari del blocco p ?

In questo caso gli orbitali molecolari coinvolgeranno anche gli orbitali atomici p.

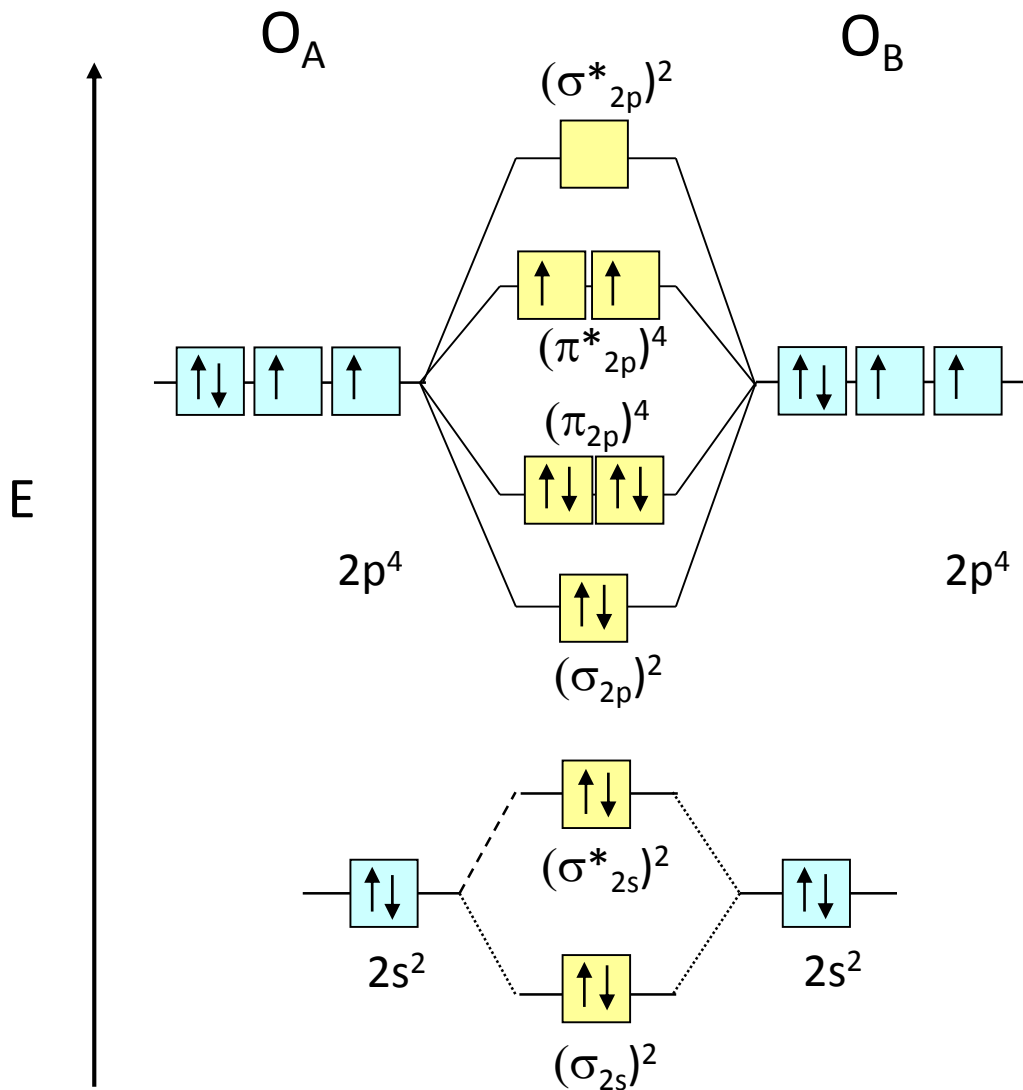


Ordine di legame = 3

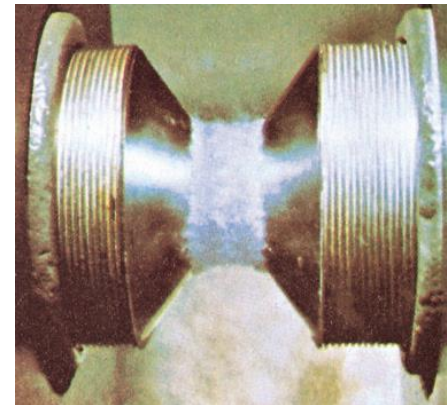
Molecola diamagnetica (cioè viene respinta da un campo magnetico) vista l'assenza di elettroni spaiati.

In analogia con la teoria VB, gli orbitali molecolari π concentrano la densità elettronica tra i due nuclei, ma su di un piano parallelo alla loro congiungente.

La combinazione di due dei sei orbitali atomici p porta alla formazione di un legame σ (orbitale σ_{2p}).



Ordine di legame: 2
 Due elettroni spaiati =>
 comportamento **paramagnetico**
 (cioè viene attirata da un campo
 magnetico) confermato
 sperimentalmente con l' O_2 liquido.



Nell' O_2 a causa del numero
 superiore di elettroni si invertono le
 energie degli orbitali leganti σ_{2p} e
 π_{2p}^* .
 La teoria degli Orbitali Molecolari è
 stata anche utilizzata per descrivere
 il *legame metallico* e giustificare la
 conducibilità elettrica dei materiali.

Legame metallico

E' presente in tutti i metalli che possono essere considerati solidi cristallini. Gli atomi del metallo mostrano una struttura ordinata e regolare il cui legame può essere considerato come se il metallo fosse una gigantesca molecola fatta da miliardi di atomi.

In altre parole, secondo questo modello, gli elettroni di valenza degli atomi metallici non appartengono al singolo atomo ma vengono messi in compartecipazione con tutti gli atomi presenti.

Per questo motivo, il metallo viene spesso indicato come un materiale costituito dai nuclei metallici immersi in un *mare* di elettroni che funge da collante.

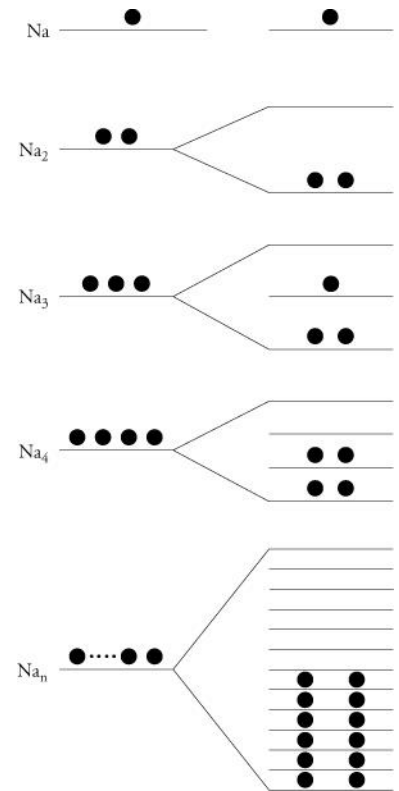
Questi elettroni occupano degli orbitali molecolari ad energia così simile da formare delle *bande di orbitali*.

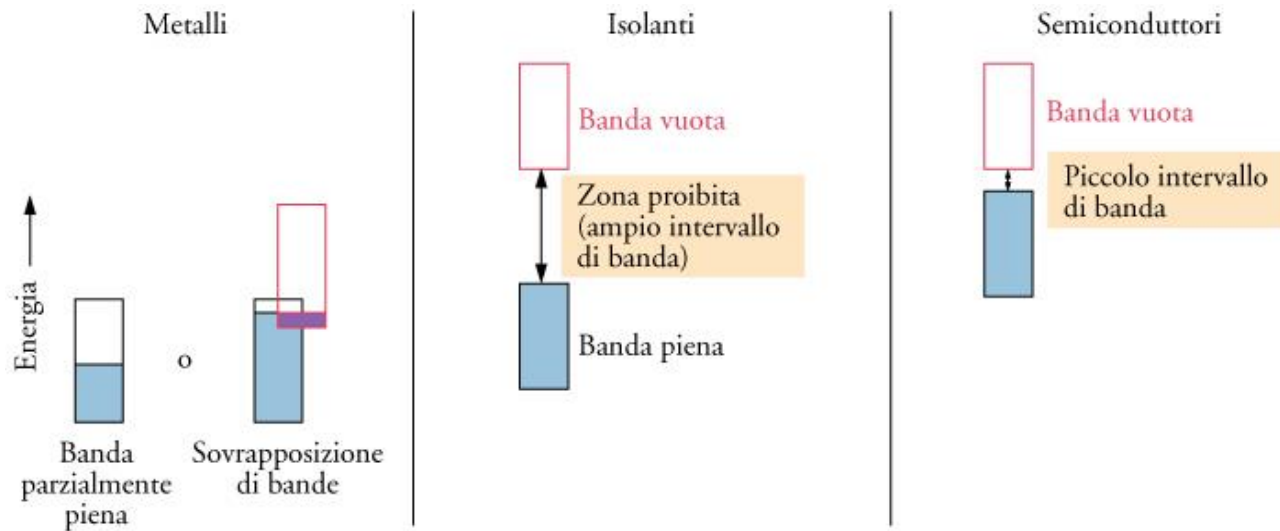
Per es. se consideriamo un numero via via crescente di atomi di un metallo avremo un numero altrettanto elevato di orbitali all'interno della banda.

Riconosciamo diversi tipi di bande di orbitali.

Quella che contiene gli elettroni di valenza viene chiamata banda di valenza e a seconda della configurazione elettronica del metallo potrà essere *parzialmente* o *completamente* riempita. Gli orbitali di antilegame daranno luogo ad una loro banda la cui energia rispetto a quella di valenza potrà essere più o meno elevata.

La conducibilità elettrica di un metallo, e più in generale di un materiale, può essere giustificata proprio valutando la struttura di queste bande.





Di norma nei materiali semi-conduttori (per es. il Si o il Ge ampiamente utilizzati in elettronica) la differenza di energia tra la banda di valenza e quella di conduzione viene ridotta attraverso piccole aggiunte di altri elementi più (es. As) o meno (es. B) ricchi di elettroni di valenza.