

## IL LEGAME CHIMICO

Gli elementi si possono combinare tra loro per dare le molecole, Ovvero sostanze nuove costituite da più atomi.

Gli atomi si combinano insieme per formare i

### **Legami chimici**

I legami chimici sono quindi costituiti da quelle forze che tengono insieme atomi di elementi uguali o diversi tra loro per formare le varie specie chimiche (sostanze)

#### **Legami ionici**

Forze di tipo elettrostatico  
Tra ioni di segno opposto



#### **Legami Covalenti**

Dovuti alla messa in comune di due elettroni per legame  
Forze di attrazione tra elettrone di un atomo e nucleo dell'altro



## Legami Covalenti

Messa in comune di due elettroni per ogni legame

### **Legami Covalenti Apolari**

Sono solo quelli tra due atomi dello stesso elemento



### **Legami Covalenti Polari**

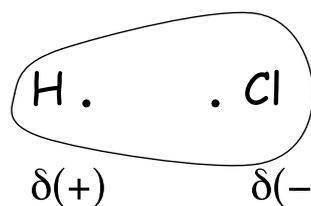
Tra due atomi di elementi diversi si crea un dipolo con il polo negativo dalla parte dell'atomo più elettronegativo

Legame Covalente Apolare



Legame Covalente Polare

Legame Ionico

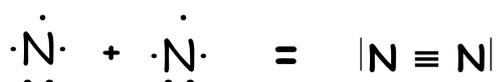
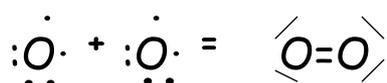
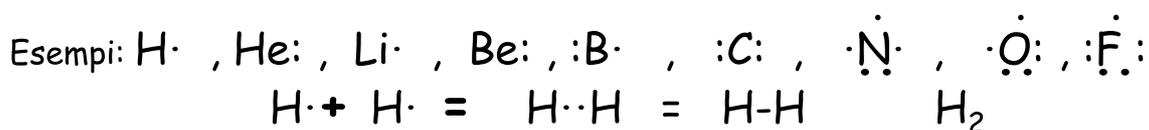


Se la differenza di elettronegatività è tanto grande, l'atomo più elettronegativo acquista l'elettrone ed il legame diventa ionico

## STRUTTURE DI LEWIS

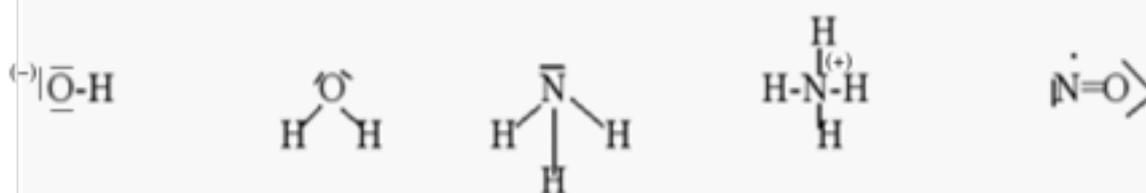
Costituiscono un metodo molto comodo di raffigurare la posizione degli elettroni di legame e le coppie di non legame intorno agli atomi nella molecola, in modo da disegnare tutti gli elettroni del guscio di valenza di tutti gli atomi che formano la molecola ( il numero totale di elettroni descritti deve essere la somma degli elettroni di valenza di tutti gli atomi costituenti la molecola)

Perché la molecola disegnata possa esistere, gli elettroni devono assumere una posizione per cui attorno ad ogni atomo deve esserci un numero di elettroni tale da raggiungere la configurazione di guscio completo (per gli elementi rappresentativi gli elettroni intorno ad ogni atomo devono essere otto (**regola dell'ottetto**))

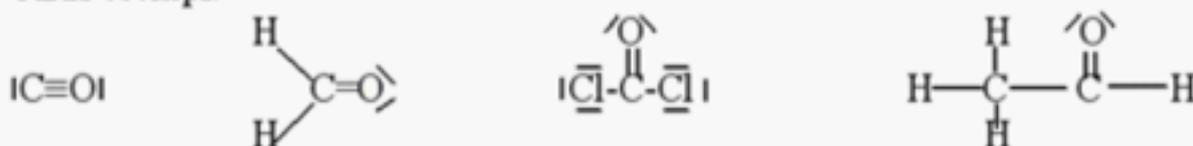


## ESEMPI STRUTTURE di LEWIS

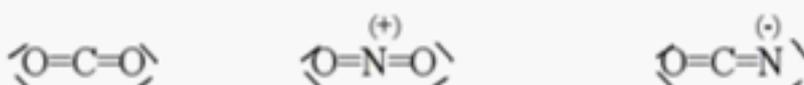
Le strutture di Lewis per le specie  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}$  sono:



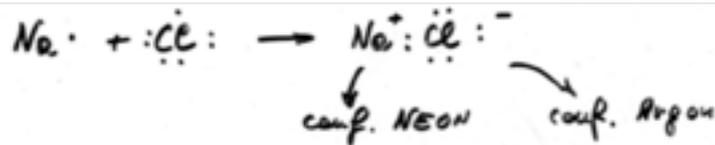
Altri esempi:



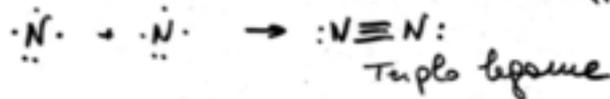
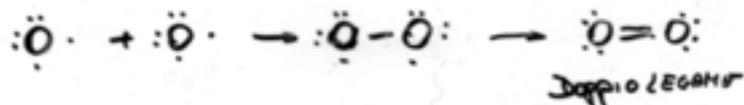
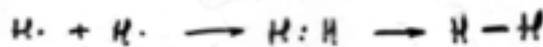
Specie isoelettroniche:



## ESEMPI STRUTTURE di LEWIS



2 due punti indicanti due elettroni di legame  
 si possono indicare con una linea -



CO<sub>2</sub>



CO



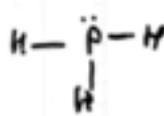
CN



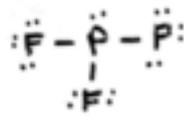
## Atomi Pesanti

(dal 3° periodo in poi)

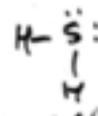
E' possibile l'espansione dell'ottetto, ovvero possono esistere molecole in cui l'atomo centrale forma più di quattro legami



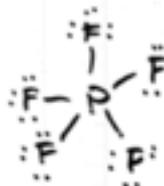
fosfina



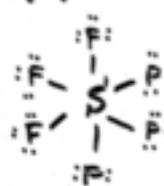
trifluoruro di fosforo



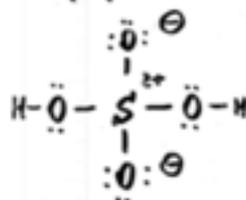
solfuro di idrogeno



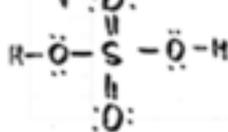
Pentafluoruro di fosforo



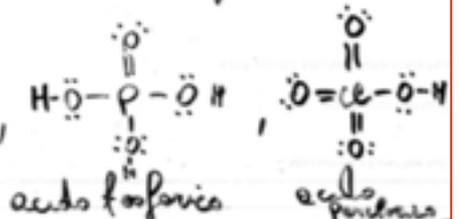
esatfluoruro di zolfo



meglio

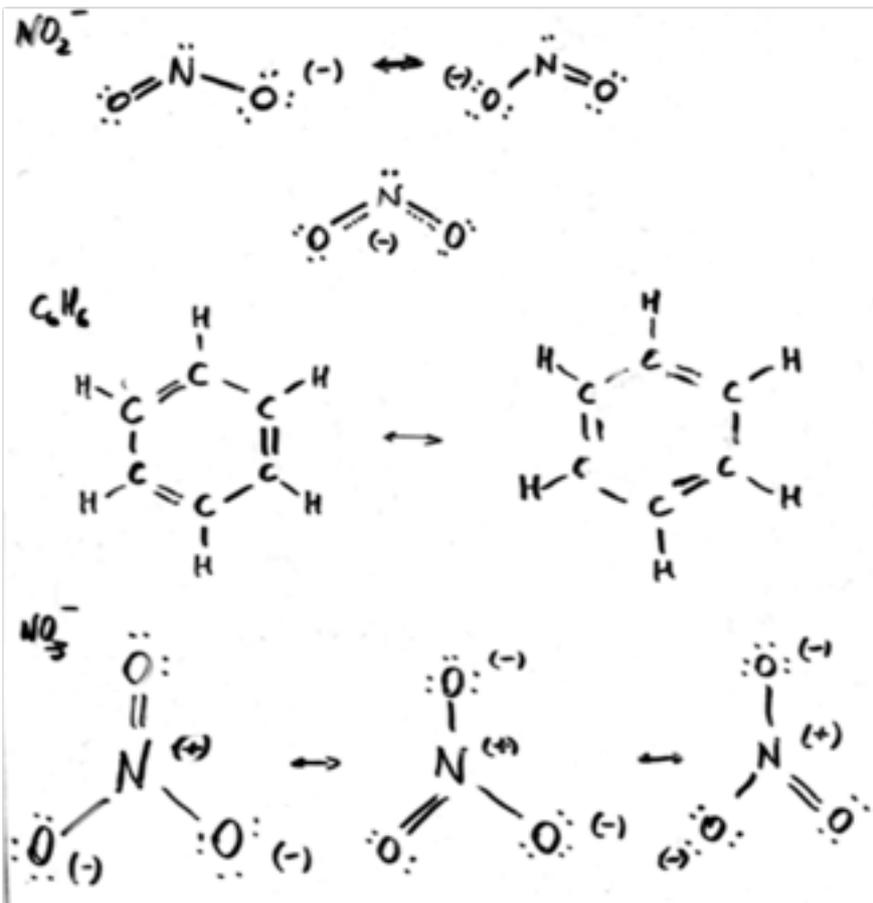


Formula dell'acido solforico che rispetta Lewis, ma che non rispetta la realtà

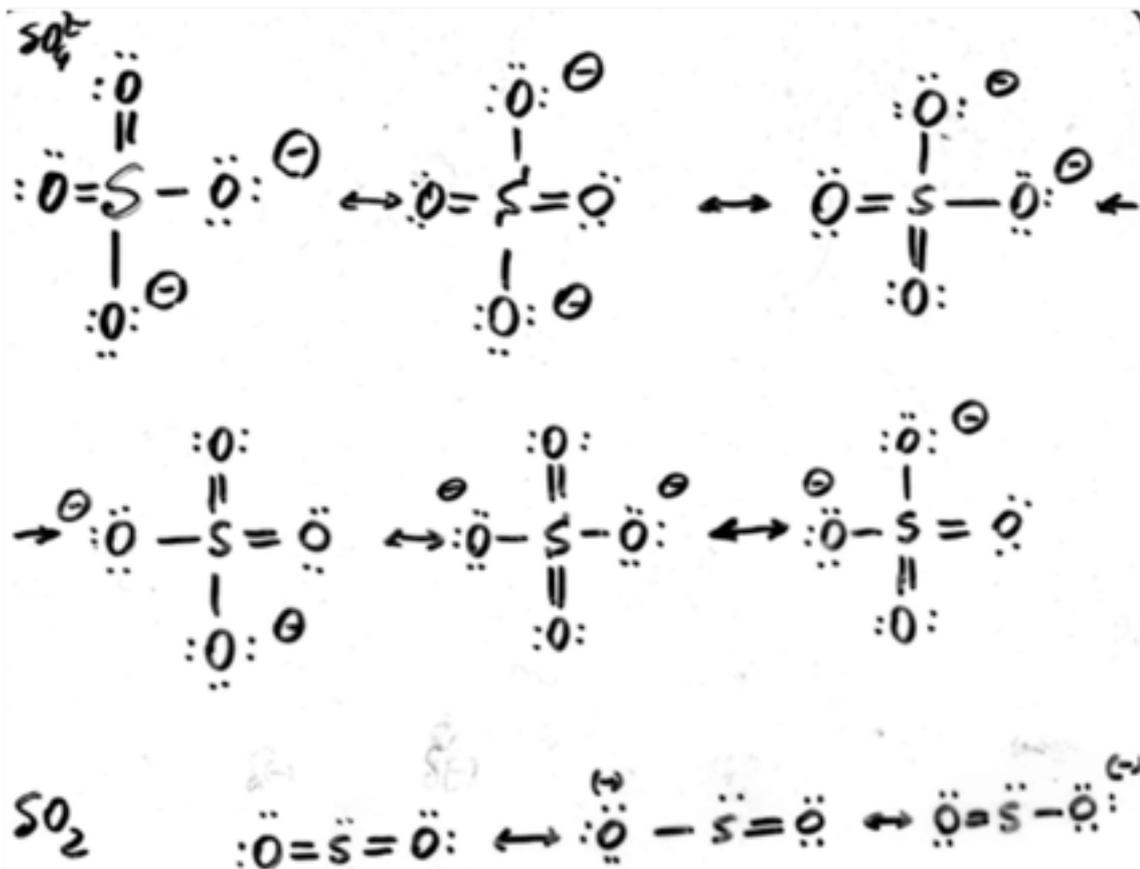


# STRUTTURE RISONANTI

Insieme mostrano la struttura reale della molecola

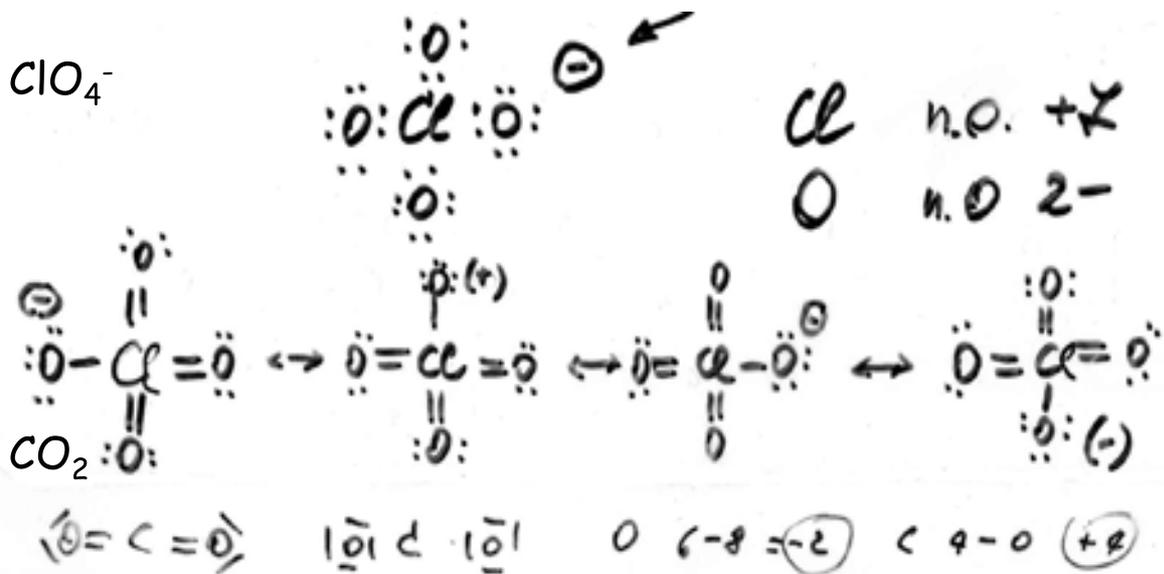


# FORMULE di Risonanza di $SO_4^{2-}$ ed $SO_2$



## Numeri di ossidazione calcolati sulle formule di Lewis.

Per calcolarlo bisogna attribuire gli elettroni dei legami all'atomo più elettronegativo dei due che formano il legame



## POSIZIONE SPAZIALE DEGLI ATOMI NELLA MOLECOLA

### Metodo V.S.E.P.R. (Valence-Shell Electron-Pair Repulsion)

-Metodo della repulsione delle coppie elettroniche di valenza -

-Le coppie elettroniche di legame e le coppie solitarie di un atomo si dispongono nello spazio intorno in modo da minimizzare la loro repulsione reciproca

**Numero Sterico (NS)** = numero di coppie solitarie e numero di atomi intorno all'atomo centrale

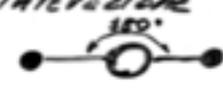
La geometria spaziale, ovvero la posizione di minor energia per gli elettroni, è dettata dal numero sterico:

NS = 2	geometria	lineare
NS = 3	"	trigonale planare
NS = 4	"	tetraedrica
NS = 5	"	bipiramide trigonale
NS = 6	"	Ottaedrica            ecc.

Geometrie:  
Solidi  
geometrici

**GEOMETRIE SPAZIALI**  
di MINOR INTERAZIONE

**LINEARE**  
NS = 2



**Trigonale**  
NS = 3



**Tetraedrica**  
NS = 4



**Bipiramide Trigonale**  
NS = 5



**Ottaedrica**  
NS = 6



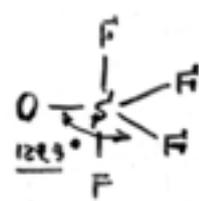
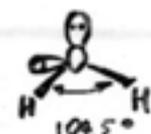
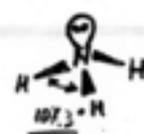
con  $NS > 6$  le geometrie sono quelle dei solidi geometrici regolari con 7, 8, 9, 10... vertici.

ESEMPI  
molecole

Es.  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$   
Stesso  $NS = 4$  perché le formule di Lewis sono  $H-C(H)_4$ ,  $H-N(H)_3$ ,  $H-O(H)_2$   
si ha struttura tetraedrica



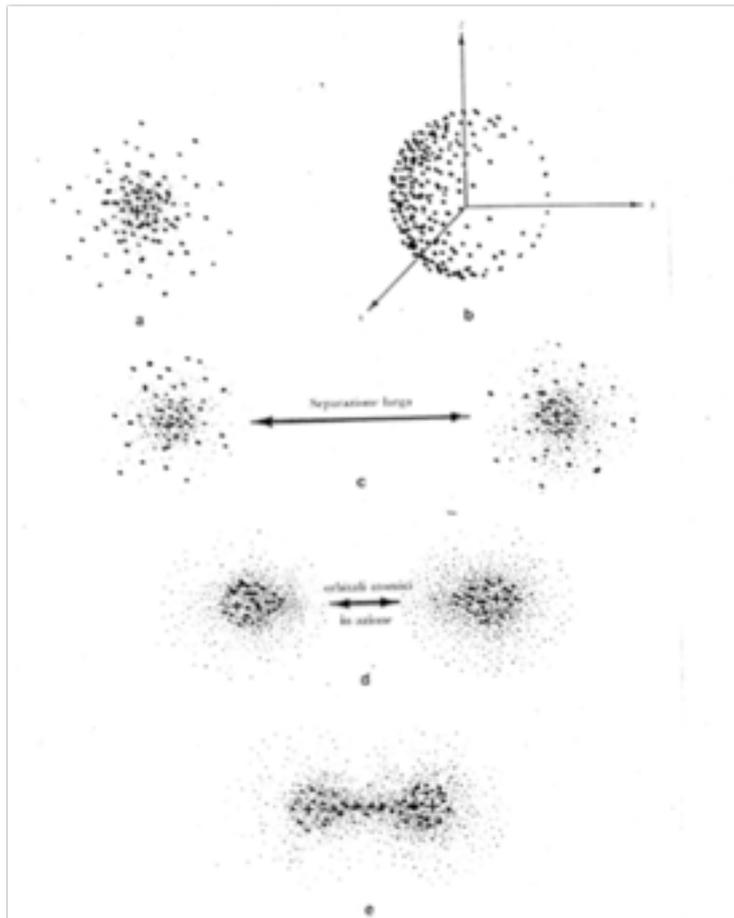
$NH_4^+$   
109.5°



Audamento della repulsione  
coppia solitaria / coppia solitaria  
coppia solitaria / coppia di legame  
coppia di legame / coppia di legame

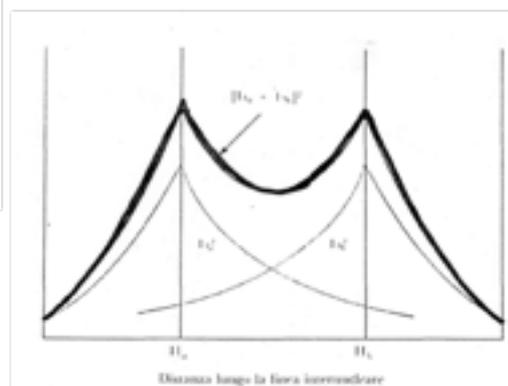
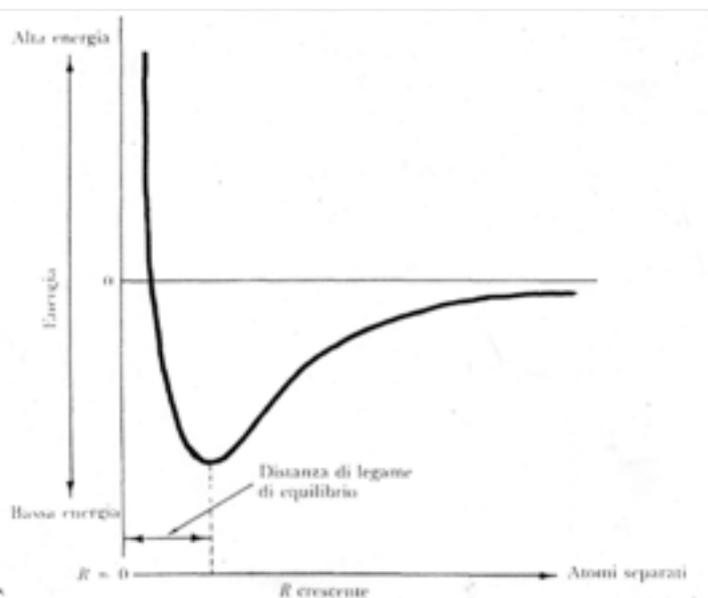
- la repulsione è maggiore per il legame con due meno elettronegativi

# TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI



Legame H - H

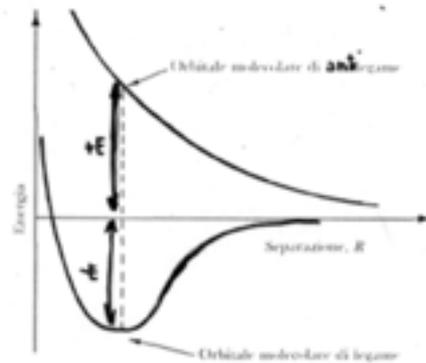
## Energia Potenziale nella formazione del legame H-H



## ORBITALI DI LEGAME E DI ANTILEGAME

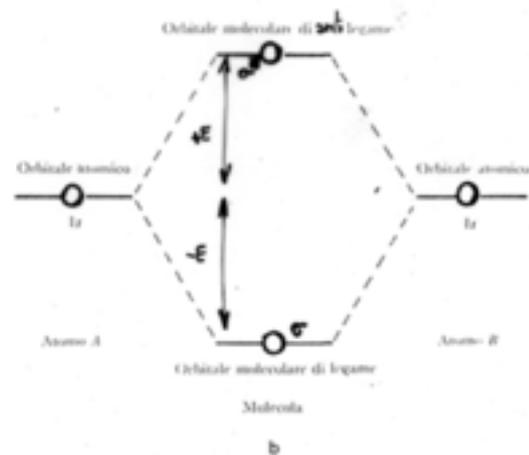
### Orbitali di legame

Orbitali con densità elettronica nello spazio internucleare. Gli elettroni hanno energia inferiore a quella che avevano prima della formazione del legame.



### Orbitali di antilegame

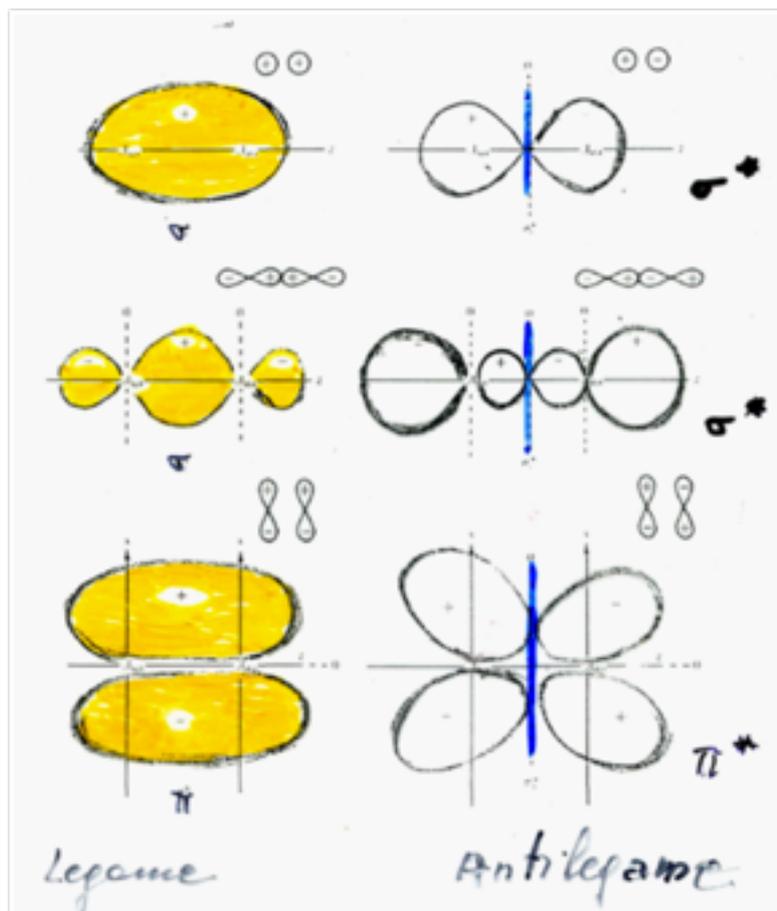
Orbitali con densità elettronica in posizioni opposte a quelle della congiungente i due nuclei. Gli elettroni hanno energia superiore a quella che avevano prima della formazione del legame.



### Esempi

**Orbitali  $\sigma$ :** Orbitali la cui simmetria è tale per cui ruotando su un asse congiungente i due nuclei non cambia né la forma né il segno dell'orbitale - la densità elettronica è lungo la congiungente i due nuclei

**Orbitali  $\pi$ :** orbitali la cui densità elettronica si trova concentrata in due regioni separate: o sopra e sotto o davanti e di dietro la congiungente i due nuclei





# Ordine di Legame

nella teoria degli orbitali molecolari:

L'ordine di legame è dato da:

numero degli elettroni negli orbitali molecolari di legame - (meno)  
numero degli elettroni negli orbitali molecolari di antilegame :(diviso)  
due

$$\text{Ordine di legame} = \frac{n_{e^-}(\text{legame}) - n_{e^-}(\text{antilegame})}{2}$$

# Magnetismo

Le sostanze risentono l'influsso del campo magnetico:

**Sostanze paramagnetiche:** Sostanze attratte dal campo magnetico

**Sostanze diamagnetiche:** Sostanze che sono insensibili o respinte dal campo magnetico

L'effetto paramagnetico è dovuto alla presenza di elettroni spaiati nelle molecole ovvero al momento magnetico di spin che possiedono gli elettroni che non si annulla, come nel caso in cui gli elettroni sono accoppiati negli orbitali.

La teoria degli orbitali molecolari spiega il paramagnetismo delle sostanze e questo fatto è il maggior supporto alla teoria stessa.

**Esempio:**  $B_2$  e  $O_2$  sono molecole paramagnetiche perché la teoria degli orbitali molecolari dimostra la presenza di due elettroni spaiati negli orbitali molecolari.

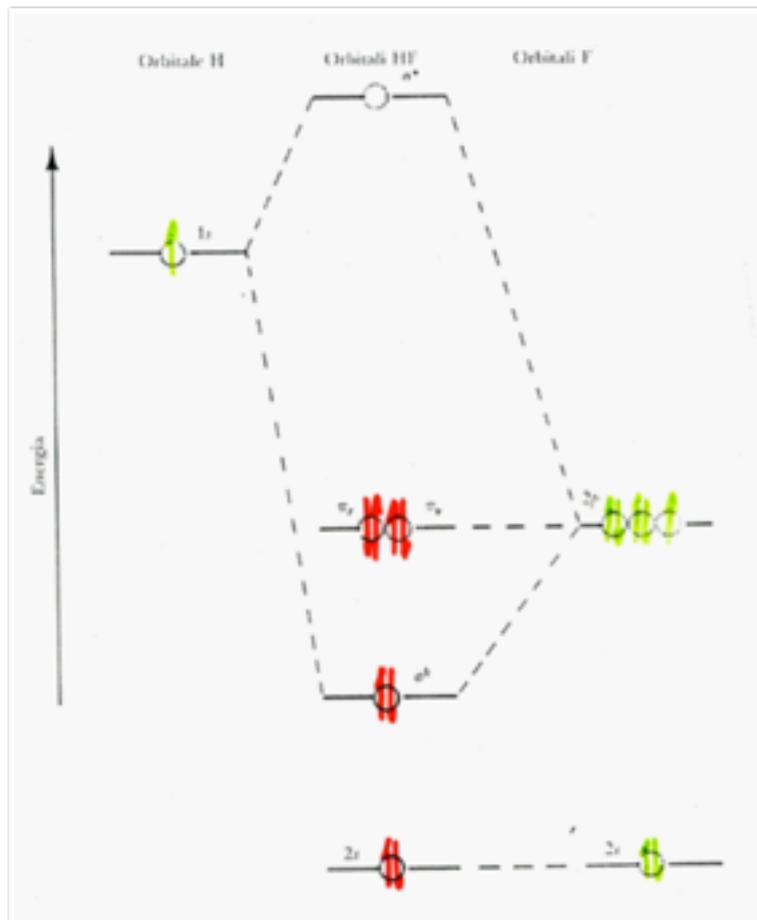
# Molecole asimmetriche

Acido  
Fluoridrico

H-F

H =  $1s^1$

F =  $2s^2 2p^5$



## TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA (VB)

Il legame si forma per sovrapposizione di due orbitali atomici, ognuno appartenente ad un atomo, che possiedono giusta simmetria ed energia paragonabile.

Il legame si forma se i due atomi possono mettere nel legame due elettroni

Il numero totale di legami porta alla situazione di guscio completo.

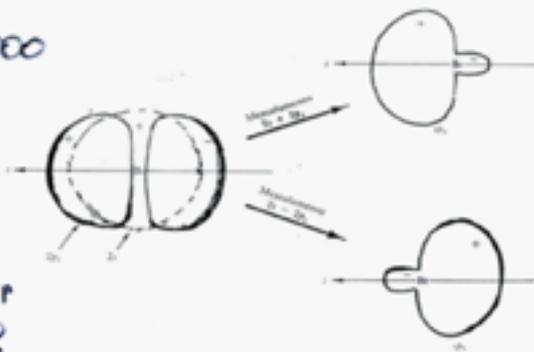
Per poter aumentare il numero di legami (la valenza) e/o per aumentare la sovrapposizione e quindi diminuire l'energia degli elettroni, la teoria del VB introduce gli **orbitali ibridi**

Gli **orbitali ibridi** sono **orbitali atomici** derivati dalle combinazioni tra orbitali atomici di energia paragonabile.

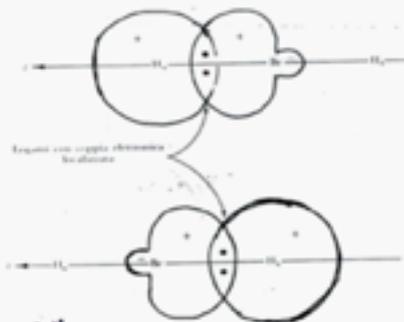
Le combinazioni portano alla formazione di un numero di orbitali ibridi pari a quello degli orbitali atomici utilizzati, i quali hanno la stessa forma, la stessa energia e si differenziano per l'orientazione nello spazio intorno all'atomo centrale

# Orbitali Ibridi sp

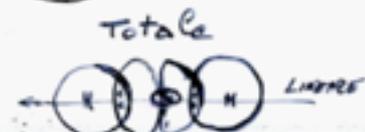
Es.  $\text{BeH}_2$   
Be  $\uparrow$   $\uparrow\uparrow$



Ibridizzazione sp  
 $2s$   $\uparrow$   $\uparrow\uparrow$   $2p$   
 $sp$   $\uparrow\uparrow$   $sp$   $\uparrow\uparrow$   $2p$

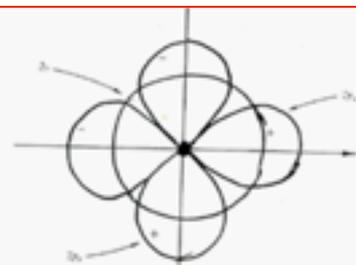


sp  $\uparrow\uparrow$  +  $2H$   $\uparrow$   $\uparrow$   
 molecola  $\text{BeH}_2$   $\uparrow\uparrow$   $sp$

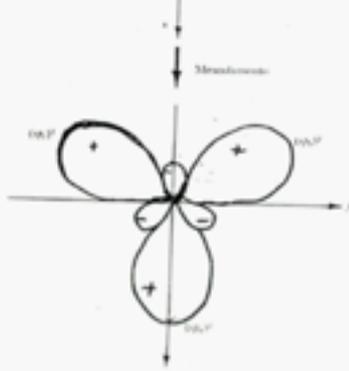


# Orbitali Ibridi sp<sup>2</sup>

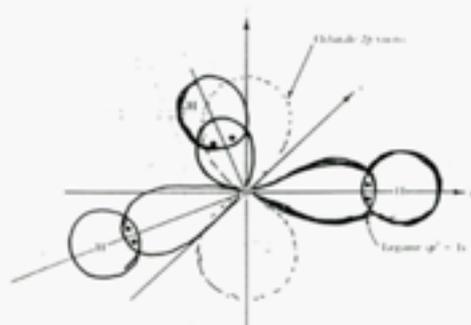
Es.  $\text{BH}_3$   
B  $\uparrow$   $\uparrow\uparrow$



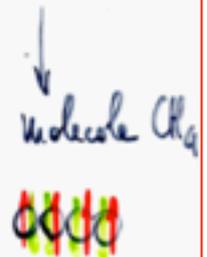
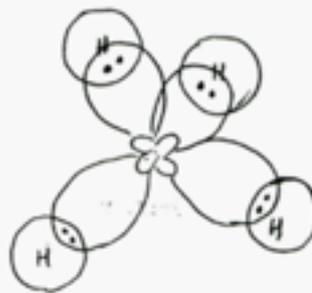
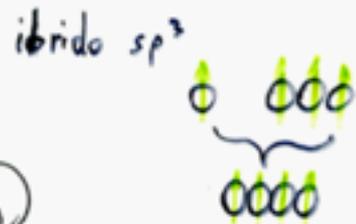
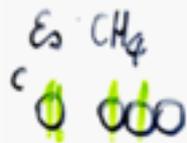
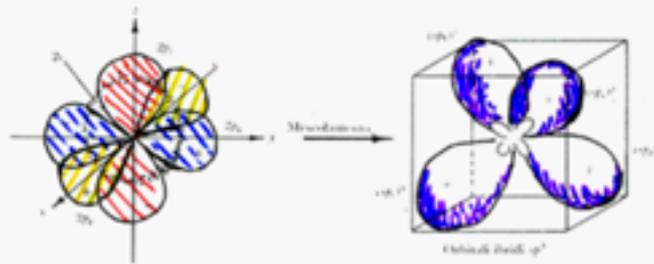
Ibridizzazione sp<sup>2</sup>  
 $2s$   $\uparrow$   $\uparrow\uparrow$   $2p$   
 $sp^2$   $\uparrow\uparrow\uparrow$   $2p$



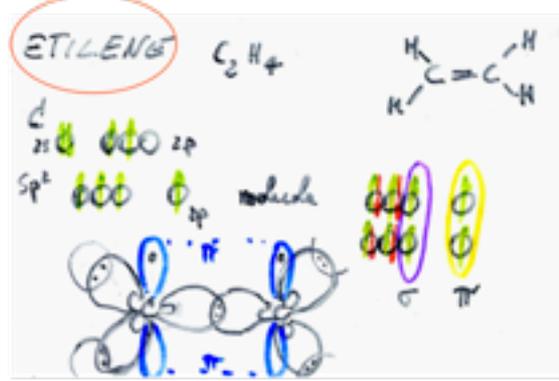
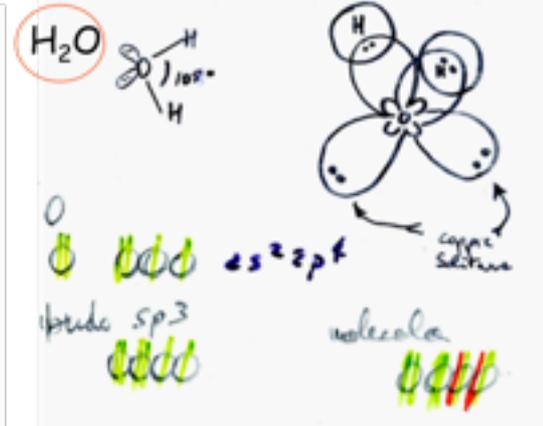
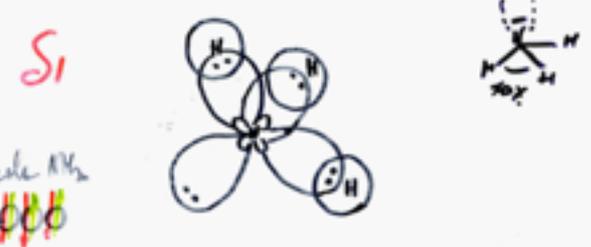
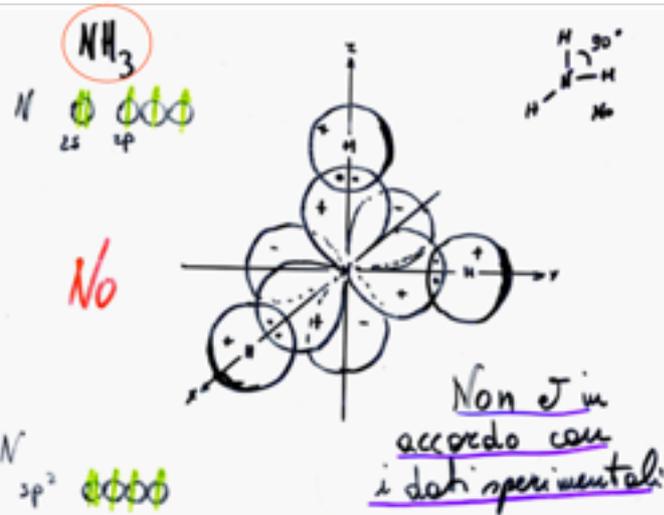
molecole  $\text{BH}_3$   
 $\uparrow\uparrow\uparrow$   $\uparrow$



# Orbitali Ibridi $sp^3$



# Esempi orbitali ibridi



## Angoli di Legame

Angoli di Legame in molecole  
tipo  $\text{NH}_3$  e tipo  $\text{H}_2\text{O}$

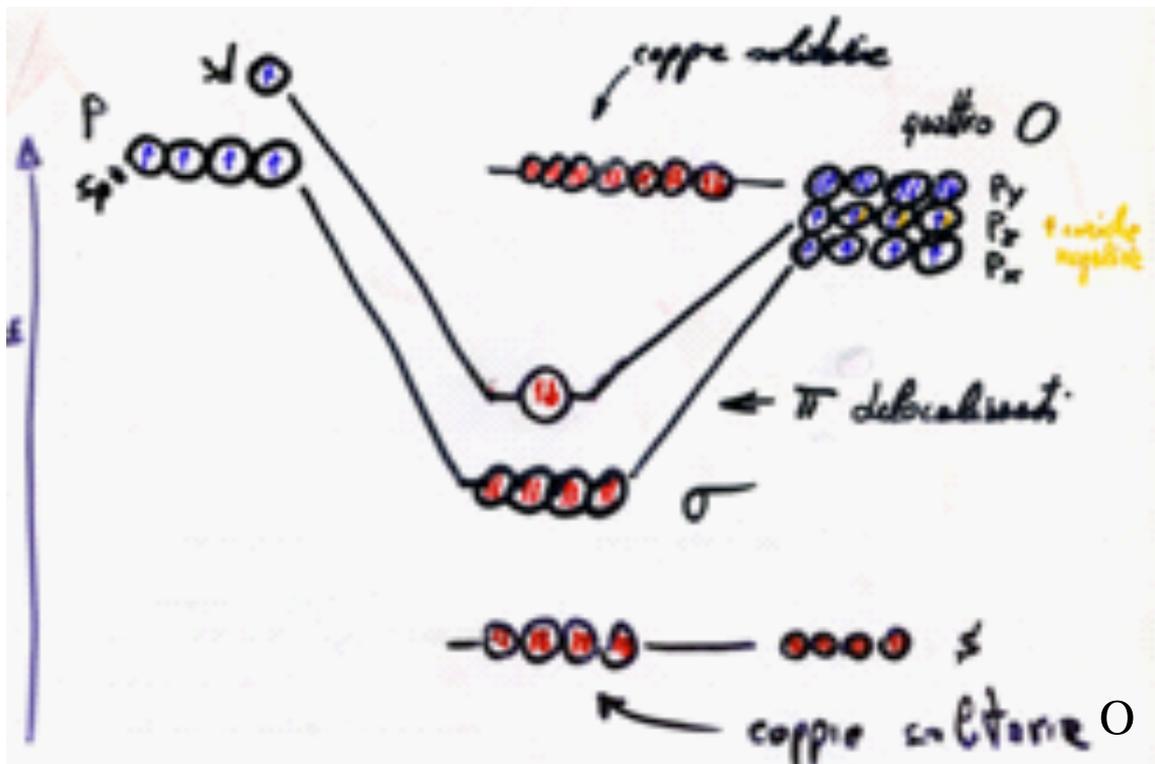


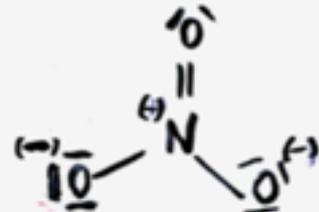
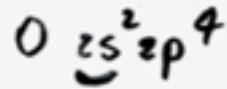
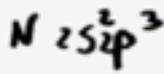
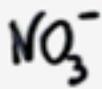
Molecola	Angolo $\alpha$	Molecola	Angolo $\alpha$
$\text{NH}_3$	107	$\text{H}_2\text{O}$	104
$\text{NF}_3$	102	$\text{F}_2\text{O}$	103
$\text{PH}_3$	93	$\text{H}_2\text{S}$	92
$\text{PI}_3$	102	$\text{SO}_2$	100
$\text{PBr}_3$	101	$\text{SF}_2$	98
$\text{PO}_3$	100		
$\text{PF}_3$	97		

I dati sperimentali indicano gli orbitali utilizzati dagli atomi centrali nelle molecole!!!

Lo zolfo in  $\text{H}_2\text{S}$  e l'ossigeno in  $\text{H}_2\text{O}$  ad esempio possono entrambe utilizzare gli orbitali ibridi  $\text{sp}^3$  ma lo zolfo utilizza i due orbitali  $\text{p}$  perché l'angolo è vicino a  $90^\circ$ !!

## Ione fosfato: $\text{PO}_4^{3-}$

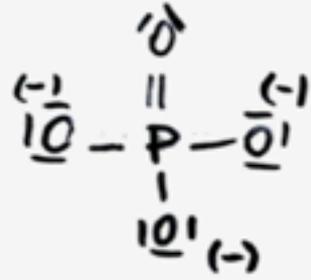
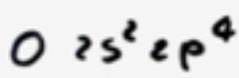
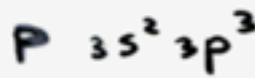
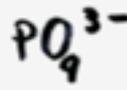




3 orbitali deibridati:  
π contenenti  $6e^-$

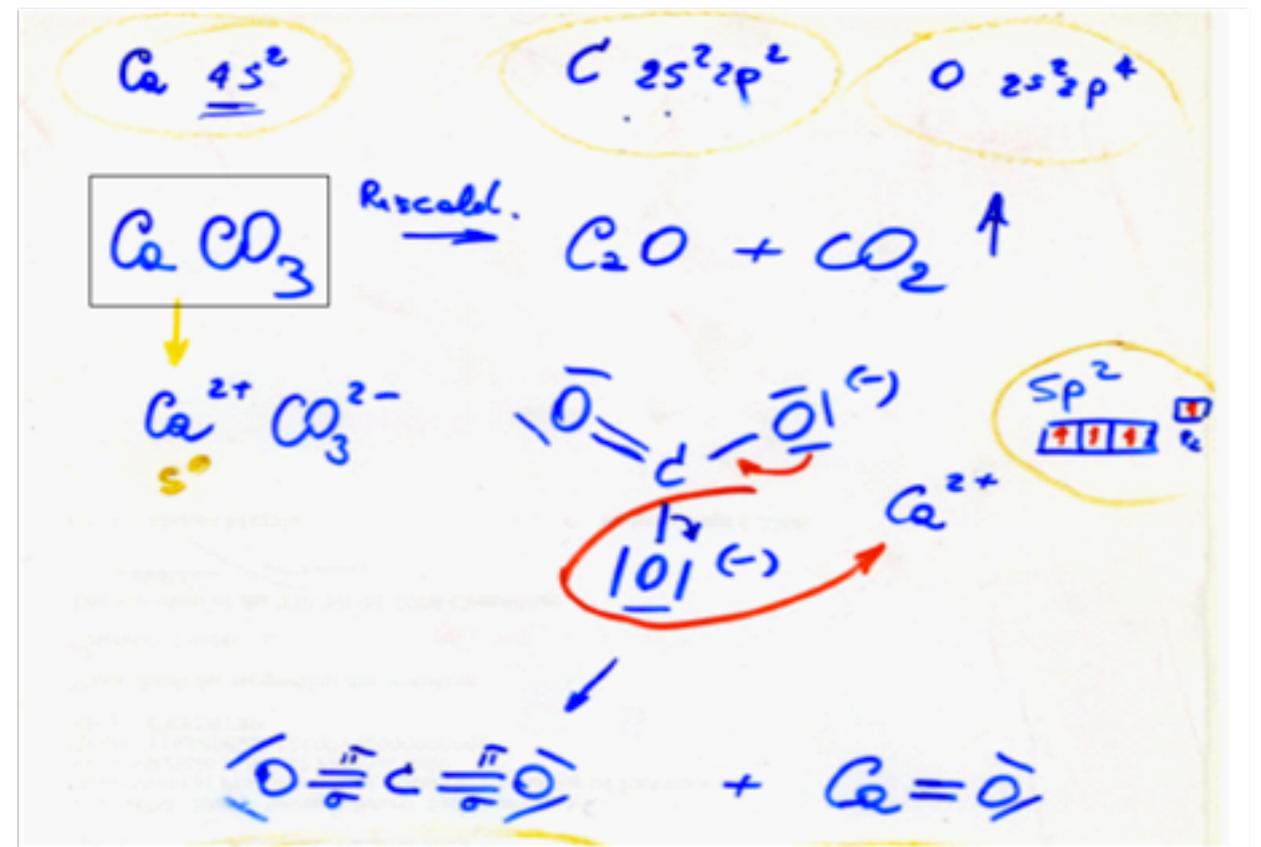
Trigonale  
planare

ibrido  $sp^2$

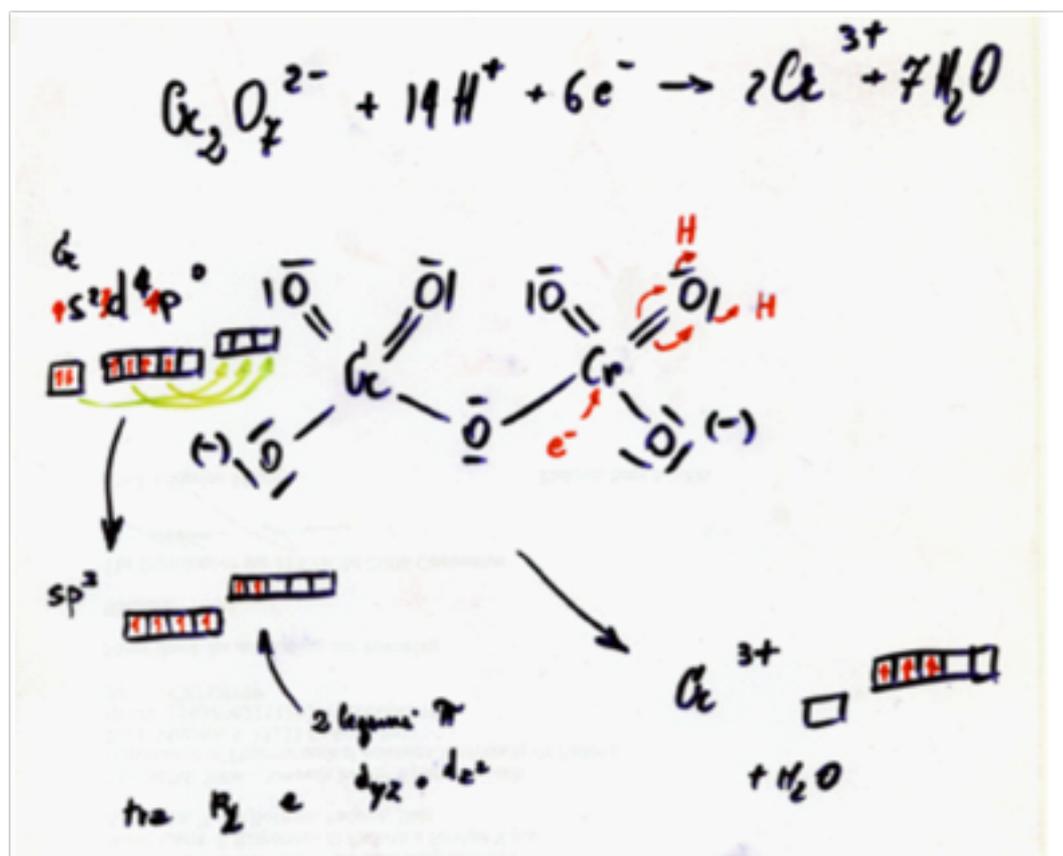


$sp^3$

## Decomposizione del Calcare (Carbonato di Calcio)



## Riduzione dello ione Bicromato a $\text{Cr}^{3+}$



# Numero e posizione degli elettroni

