

# Il legame chimico

- Solo raramente si trovano in natura sostanze costituite da atomi isolati. In genere gli atomi si trovano combinati fra loro in composti molecolari, ionici o metallici.
- Fra le poche eccezioni notiamo i gas nobili che sono particolarmente stabili e non reattivi.
- Ad esempio l'idrogeno in natura esiste come molecole biatomiche in cui due atomi sono legati fra di loro:



# Il legame chimico

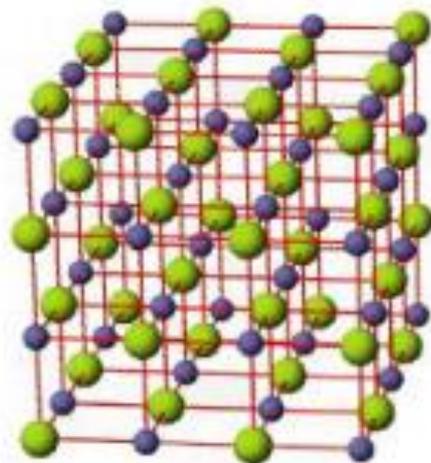
Si possono distinguere tre tipi di legame con caratteristiche notevolmente diverse:

- **legame ionico:** nasce dalle forze elettrostatiche attrattive che si esercitano fra ioni di carica opposta in un solido ionico quale NaCl che è costituito da un reticolo di ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$
- **legame covalente:** è basato sulla condivisione degli elettroni di valenza da parte di due atomi. La forza di attrazione fra i due atomi deriva dalla attrazione di entrambi i nuclei degli elettroni condivisi. Un esempio è la molecola di  $\text{H}_2$  (o  $\text{Cl}_2$ ) in cui due atomi di H (o Cl) condividono i loro due elettroni.
- **legame metallico:** è basato sulla forza di coesione esercitata dagli elettroni di valenza liberi di muoversi attraverso un reticolo di cationi. Ad esempio in un solido metallico quale Na gli elettroni di valenza (uno per atomo) si muovono attraverso l'intero solido nel campo elettrostatico dei cationi  $\text{Na}^+$

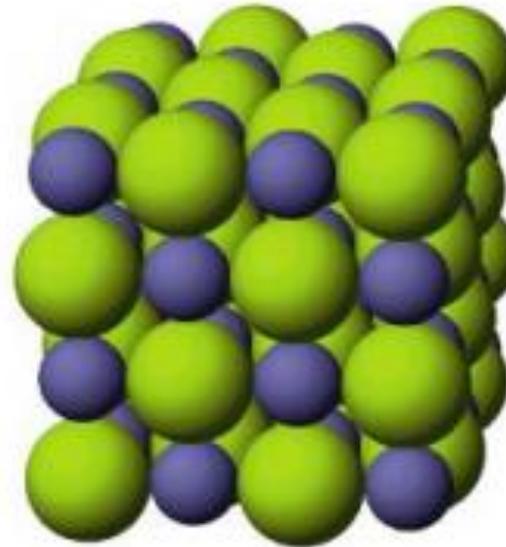
# Legame ionico

- Sono i legami tipici dei sali: solidi cristallini, fondono ad alte temperature, dopo la fusione conducono corrente elettrica, si sciolgono in acqua e le soluzioni conducono la corrente.
- Il legame ionico è dovuto all'attrazione elettrostatica fra ioni positivi e ioni negativi.
- La sua formazione da due atomi richiede preliminarmente il trasferimento di uno o più elettroni da un atomo all'altro con formazione di un catione e un anione.

- Una volta formati, il catione e l'anione si attraggono elettrostaticamente.
- Nel solido tali ioni si dispongono secondo un reticolo cristallino ordinato che permette di rendere massima l'attrazione tra le particelle di carica opposta e minima la repulsione tra quelle della stessa carica.
- Ad esempio nel reticolo cubico del NaCl ogni catione  $\text{Na}^+$  è circondato da sei anioni  $\text{Cl}^-$  e viceversa.



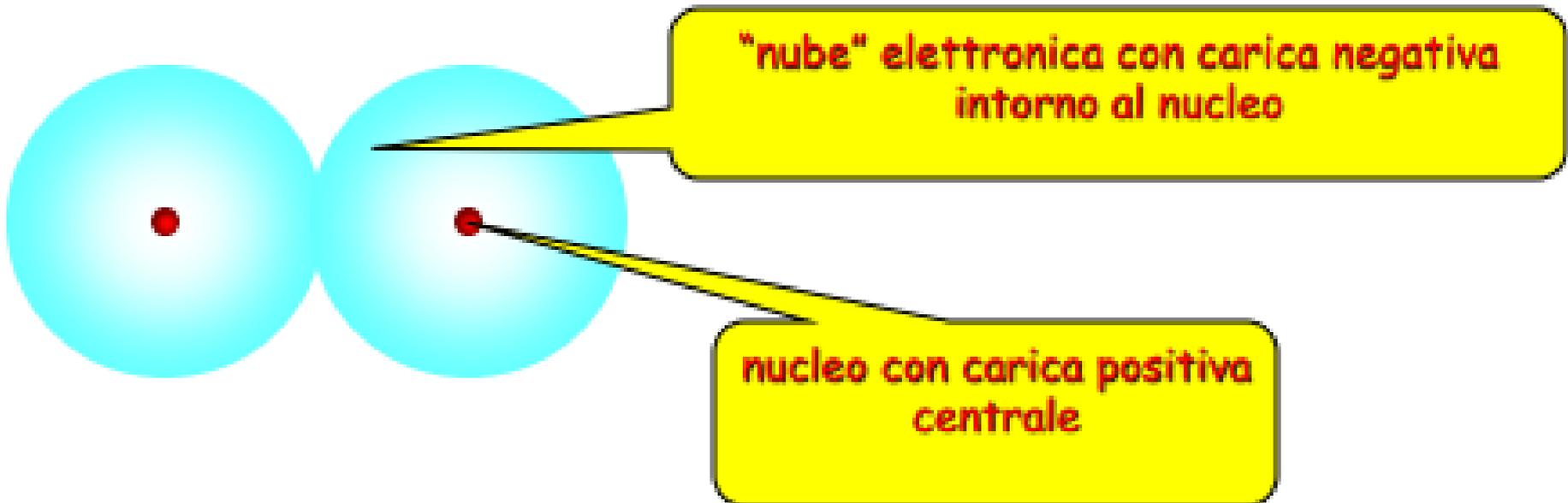
(a)



(b)

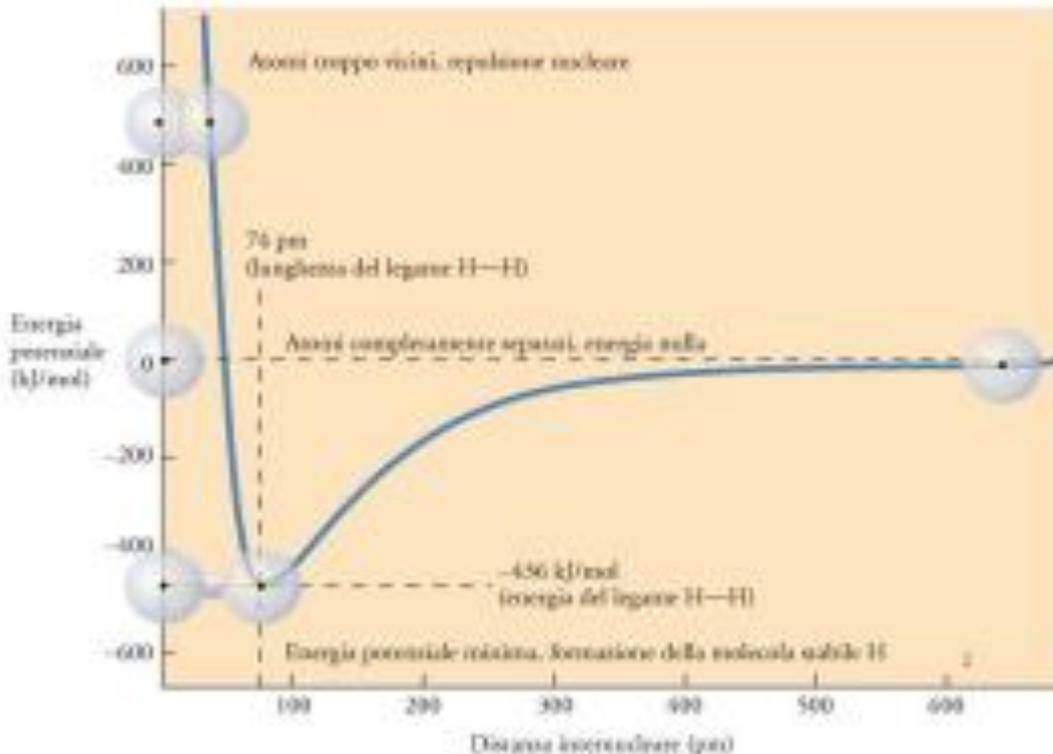
# Legame covalente

- Si riscontra in composti molecolari i cui atomi costituenti sono uguali o per i quali non si può avere trasferimento elettronico.
- In un legame covalente due atomi condividono gli elettroni di valenza o alcuni di essi.
- I due atomi risultano legati perché i due nuclei attraggono simultaneamente gli elettroni condivisi.



# Il legame covalente

- L'approccio corretto per descrivere il legame covalente è basato sulla meccanica quantistica (Heitler-London 1926).
- E' interessante considerare come varia l'energia potenziale di una molecola biatomica in funzione della distanza fra gli atomi.

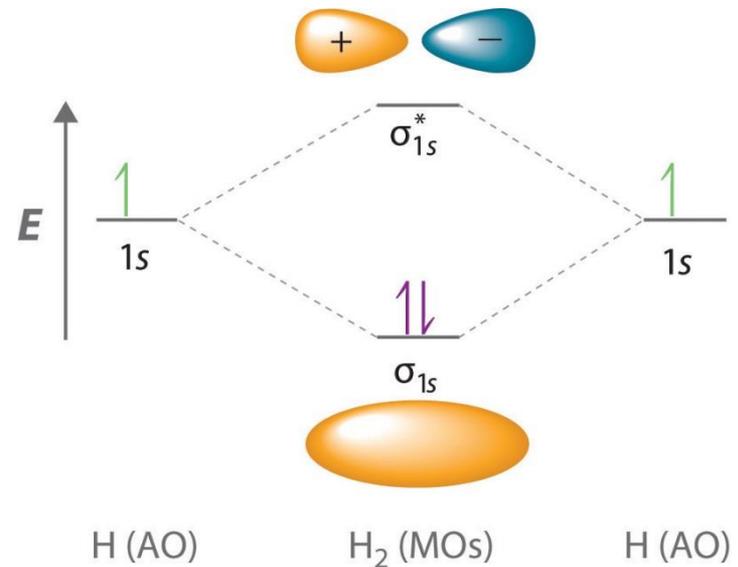
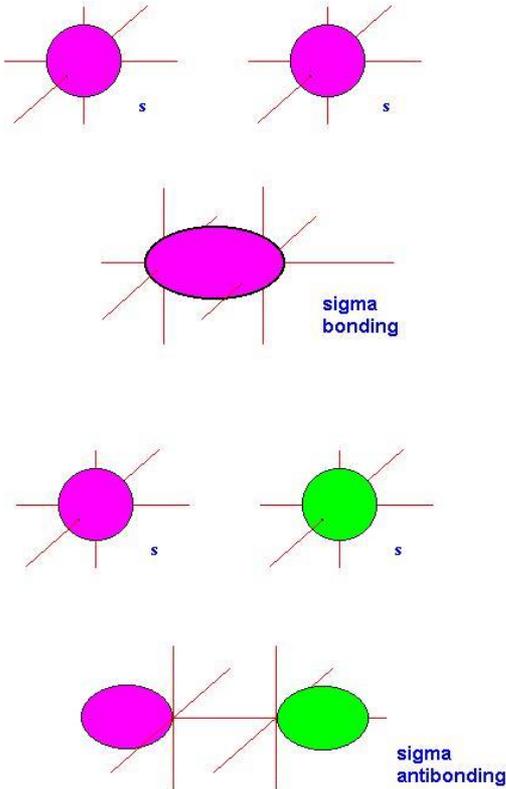


L'energia potenziale è nulla quando gli atomi sono ben separati cioè all'estrema destra del diagramma, e si abbassa progressivamente quando gli atomi sono avvicinati.

Questo abbassamento corrisponde alla formazione del legame

# Orbitali molecolari (LCAO)

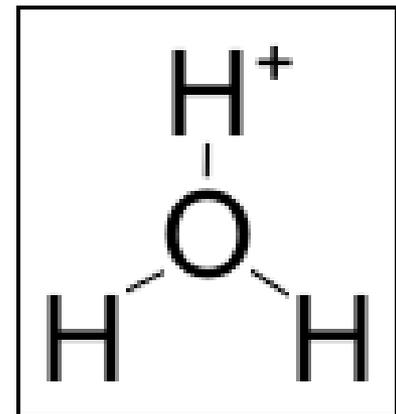
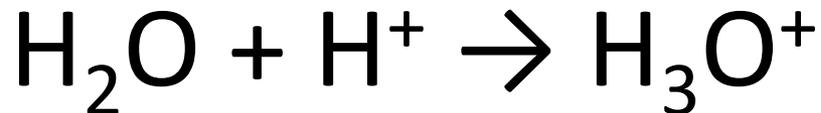
Molecular Orbitals resulting from overlap of s orbitals



- Nella molecola gli elettroni dei gusci esterni vengono condivisi tra gli atomi che la compongono

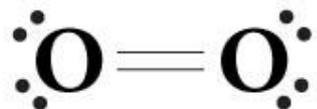
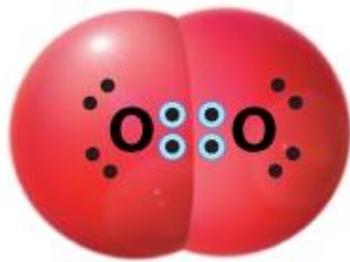
# Legame covalente dativo

- Molti composti presentano un particolare tipo di legame covalente nel quale la coppia elettronica di legame viene fornita da un solo atomo chiamato donatore o datore; questa coppia di elettroni viene condivisa con l'altro atomo (accettore) che pertanto deve avere un orbitale vuoto nel quale accogliere la coppia di elettroni.
- Tale legame è detto legame covalente dativo ed una volta formatosi non è distinguibile da un normale legame covalente.

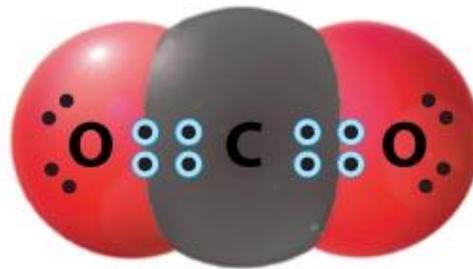


# Legami multipli

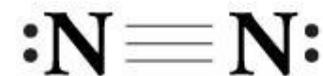
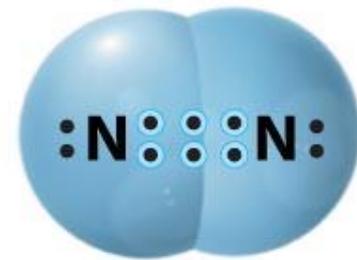
- E' possibile che due atomi condividano due o tre coppie di elettroni. In questo caso si parla di legame doppio o di legame triplo rispettivamente.



Oxygen, O<sub>2</sub>



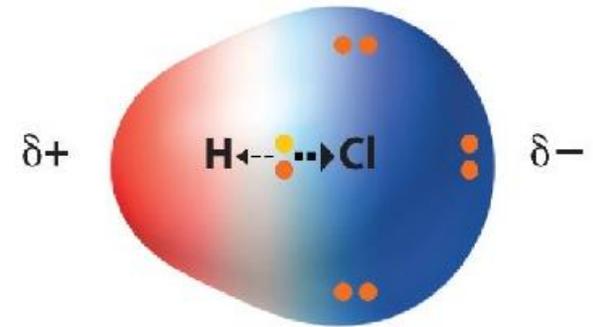
Carbon dioxide, CO<sub>2</sub>



Nitrogen, N<sub>2</sub>

# Legame covalente polare

- Nel caso di un legame covalente fra due atomi uguali come in  $H_2$  o  $Cl_2$  gli elettroni di legame sono equamente condivisi. Vale a dire gli elettroni hanno la stessa probabilità di trovarsi su ciascuno dei due atomi.
- Quando invece i due atomi sono diversi, come in  $HCl$ , gli elettroni di legame hanno maggiore probabilità di trovarsi in prossimità di un atomo piuttosto che dell'altro, e si parla di legame covalente polare. Infatti la tendenza di attirare o donare elettroni è diversa per i vari atomi.
- Ad esempio per  $HCl$  gli elettroni sono maggiormente distribuiti attorno al  $Cl$  che acquista una parziale carica negativa ( $\delta^-$ )



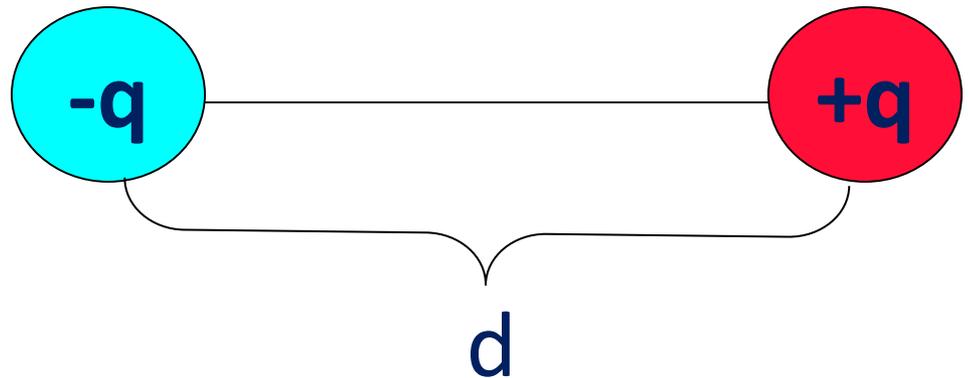
## Polar covalent bond

Bonding electrons shared unequally between two atoms. Partial charges on atoms.

# Momento di dipolo

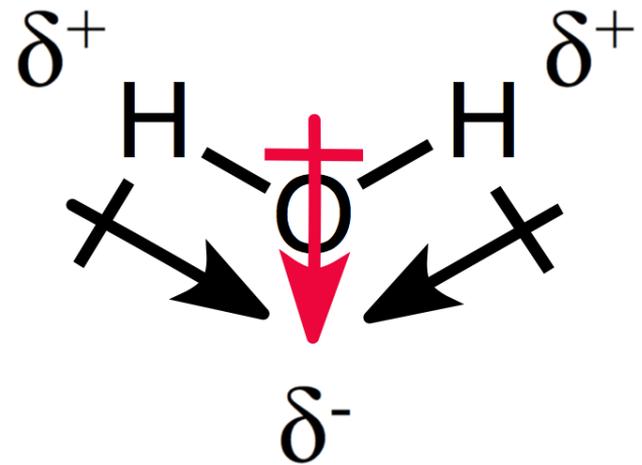
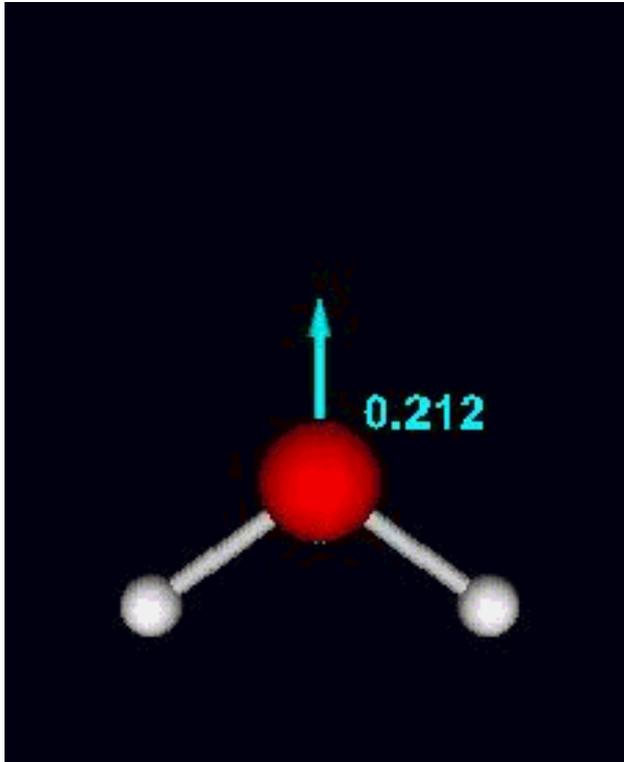
- Il momento di dipolo,  $\mu$ , è dato da:
  - La carica elettrica,  $q$
  - La distanza che separa,  $d$

$$\mu = q \cdot d$$



Il momento di dipolo è misurato in Debye  
dove  $1 \text{ D} = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

# Momento di dipolo nelle molecole

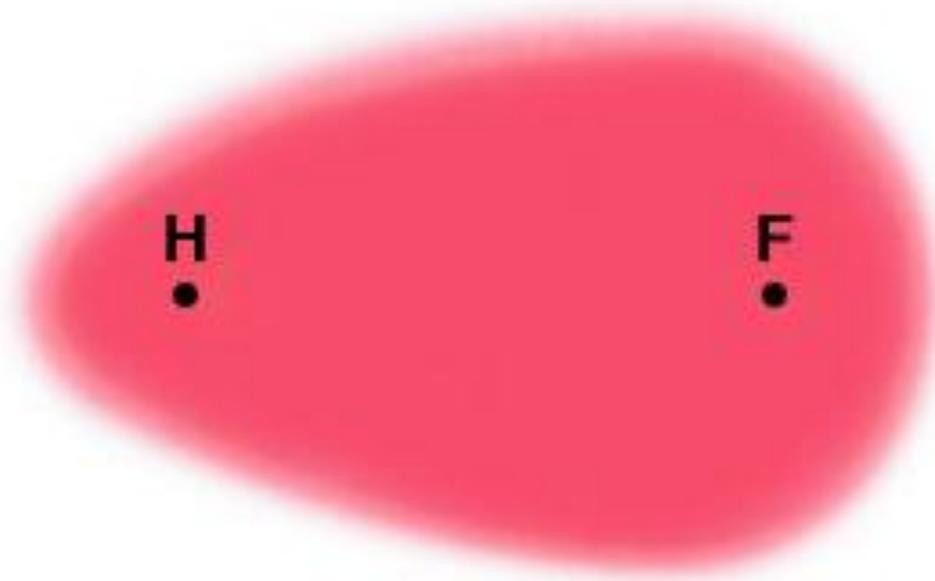


$$\mu + \mu = 0$$

# L'elettronegatività

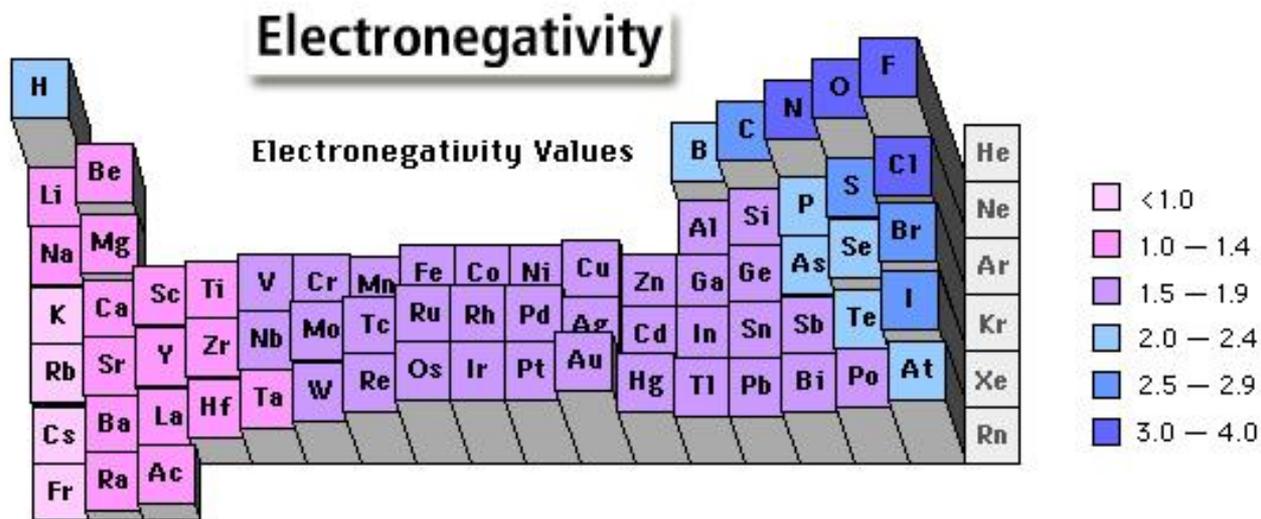
- L'elettronegatività è una misura relativa della capacità di un atomo di attrarre elettroni quando prende parte a un legame chimico.

Electron Density Distribution

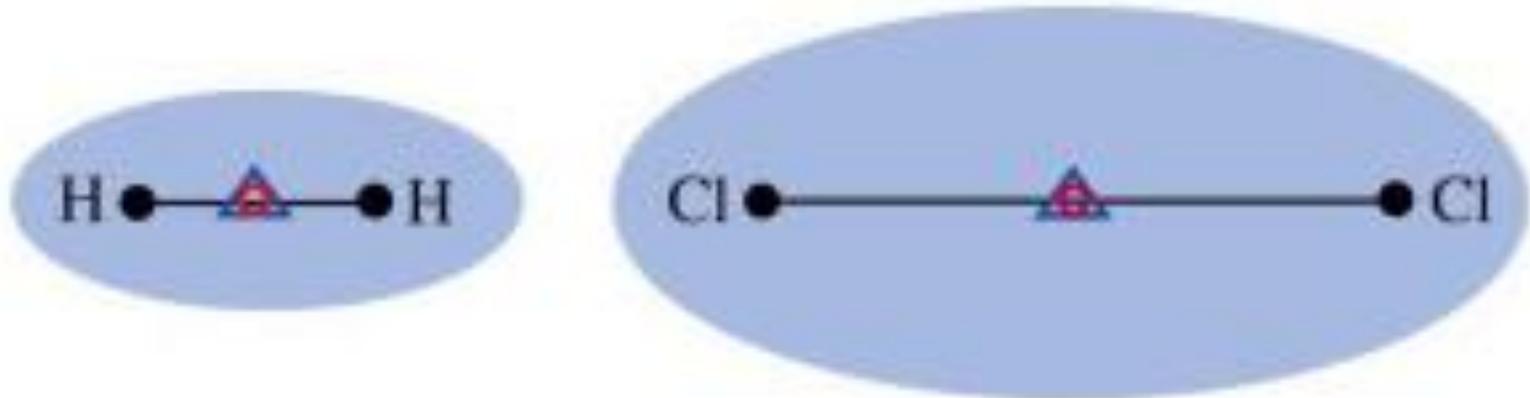


# Elettronegatività

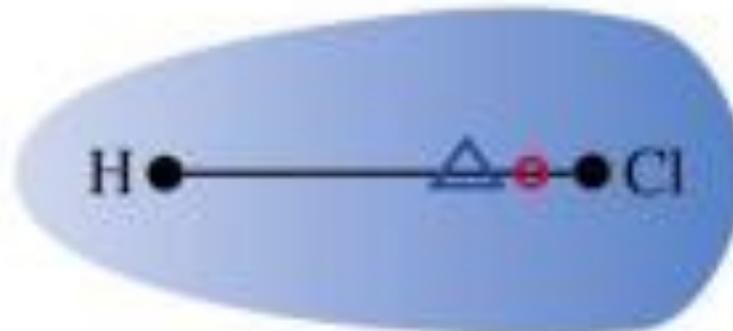
- Nella scala di Mulliken l'elettronegatività,  $\chi$ , di un atomo è:
  - maggiore all'aumentare dell'energia di ionizzazione (cioè tanto più difficilmente tende a perdere i suoi elettroni)
  - maggiore all'aumentare dell'affinità elettronica (tanto più facilmente tende a acquistare elettroni)



# Polarità dei legami



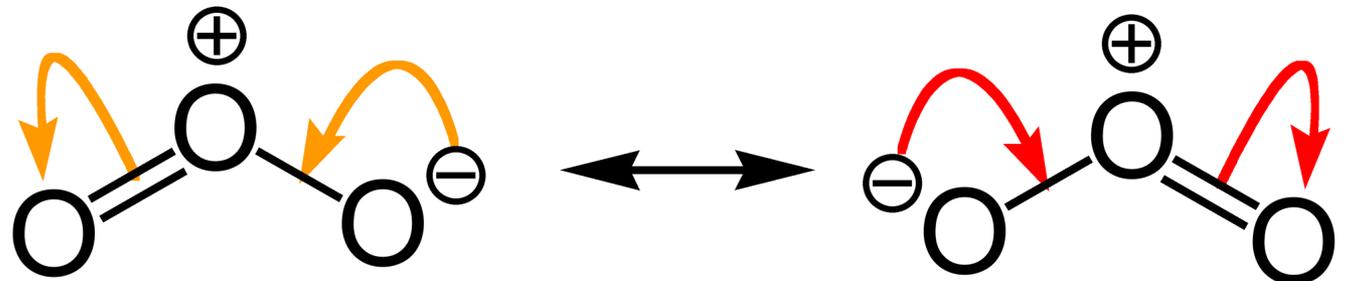
(a) Nonpolar covalent bonds



(b) Polar covalent bond

# Risonanza

- Abbiamo finora assunto che gli elettroni di legame siano localizzati tra due atomi.
- In alcuni casi ciò non è però possibile. Ad esempio, per l'ozono si possono scrivere due formule di Lewis del tutto equivalenti.
- Sperimentalmente si trova che i due legami O-O sono identici per cui né la formula A né la B sono corrette.



# Risonanza

- Secondo la teoria quantistica una delle coppie di legame dell'ozono è uniformemente distribuita fra i due atomi di ossigeno invece di rimanere localizzata su uno dei due legami O-O.



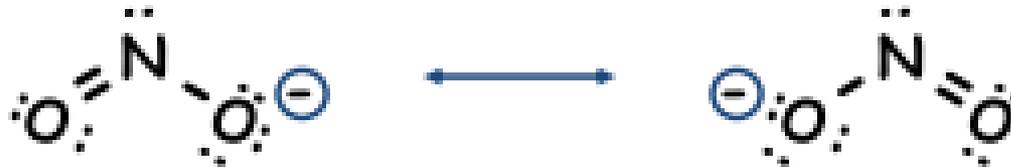
- Quando, come in questo caso, una singola struttura di Lewis non riesce a descrivere adeguatamente il legame si fa uso di una descrizione di risonanza in cui sono rappresentate tutte le possibili formule di Lewis.



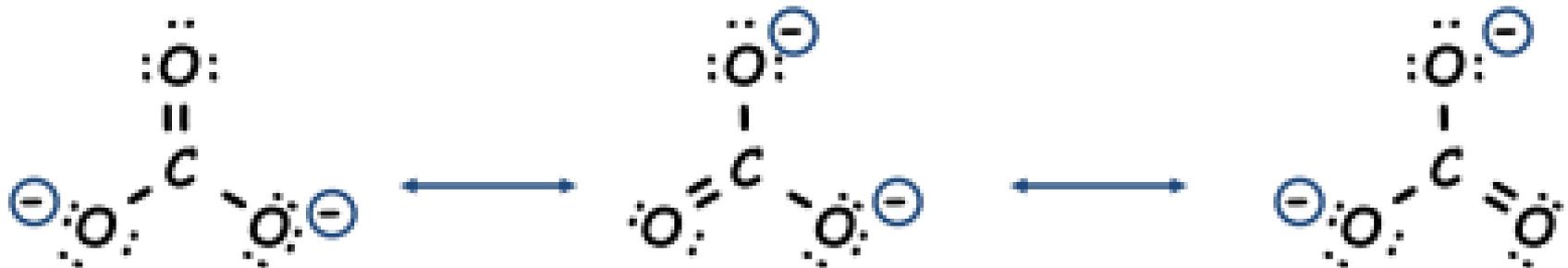
- Queste formule vengono chiamate formule di risonanza o ibridi di risonanza e separate da doppie frecce. Nessuna di esse ha però significato fisico reale da sola

# Risonanza

Ione nitrito  $\text{NO}_2^-$

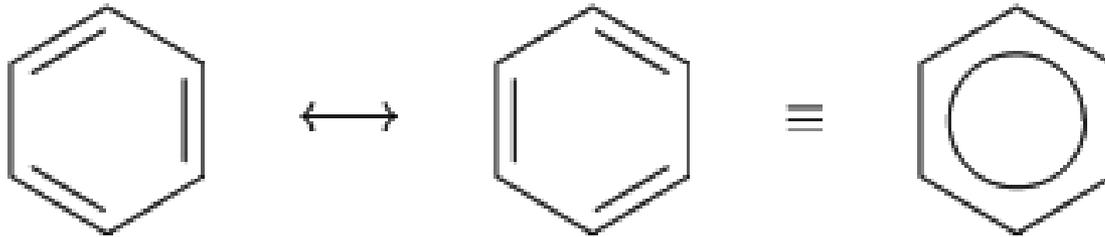


Ione carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$



# Il benzene

- L'esempio più classico di risonanza è quello che descrive la struttura del benzene e (più in generale) dei composti aromatici.



- La struttura del benzene non è infatti quella di un ipotetico "cicloesatriene" con singoli e doppi legami alternati lungo l'anello. L'anello del benzene ha la forma di un esagono regolare e distanze di legame intermedie tra quelle tipiche di un legame singolo C-C ed un legame doppio C=C che non oscillano nel tempo.
- La vera struttura del benzene si pone a metà strada tra le due possibili formule cicliche a legami singoli e doppi alternati; si dice pertanto che è un **ibrido di risonanza** tra le due formule limite.

# Distanza di legame

- E' la distanza tra i nuclei di due atomi legati
- Valori assegnati ad ogni atomo in modo tale che in una molecola A-B la distanza tra A e B sia data dalla somma dei raggi covalenti di A e di B.
- Tali valori sono stimati in genere come metà della distanza di molecole omonucleari.

$$R^{\text{cov}}_{\text{H}}=0,74/2=0,37 \text{ \AA} \quad R^{\text{cov}}_{\text{Cl}}=1,98/2=0,99 \text{ \AA} \quad R^{\text{cov}}_{\text{C}}=0,77 \text{ \AA}$$

$$R(\text{C-Cl})= R^{\text{cov}}_{\text{C}} + R^{\text{cov}}_{\text{Cl}} =0,77+0,99= 1,76 \text{ \AA} \quad 1,78 \text{ \AA}$$

$$R(\text{H-Cl})= R^{\text{cov}}_{\text{H}} + R^{\text{cov}}_{\text{Cl}} =0,37+0,99= 1,36 \text{ \AA} \quad 1,29 \text{ \AA}$$

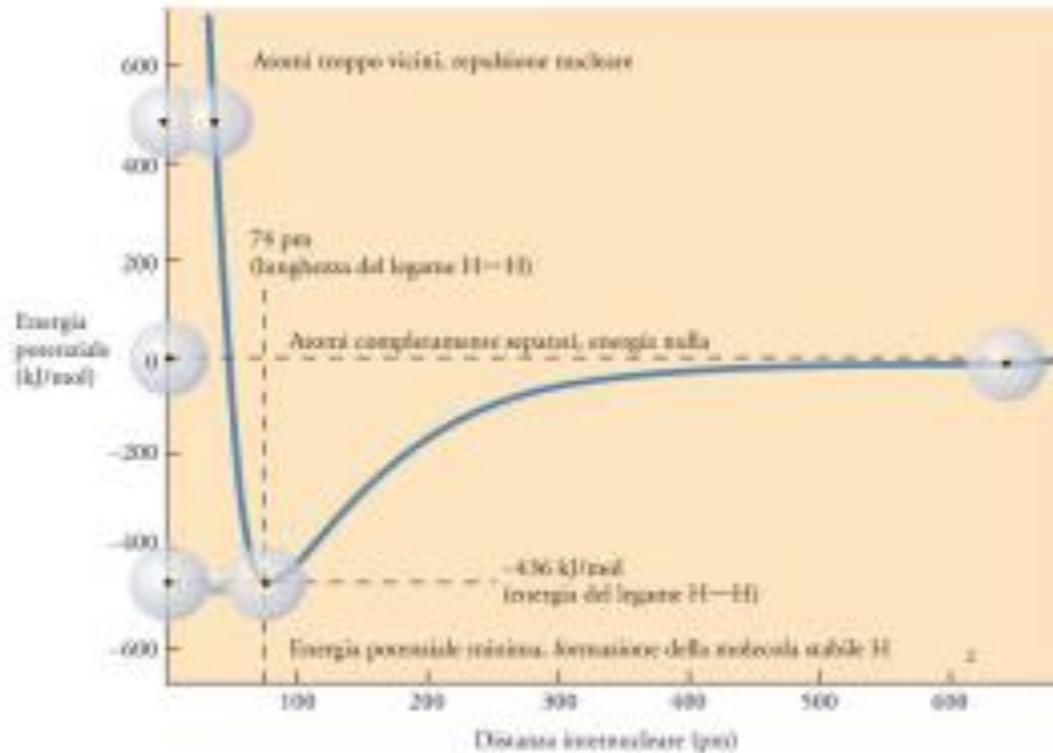
# Ordine di legame

- E' uguale al numero di coppie di elettroni di legame condivise fra due atomi.

$C - C$	Legame singolo	1,54 Å
$C = C$	Legame doppio	1,34 Å
$C \equiv C$	Legame triplo	1,20 Å

- La distanza di legame in genere diminuisce all'aumentare dell'ordine di legame

# Energia di legame

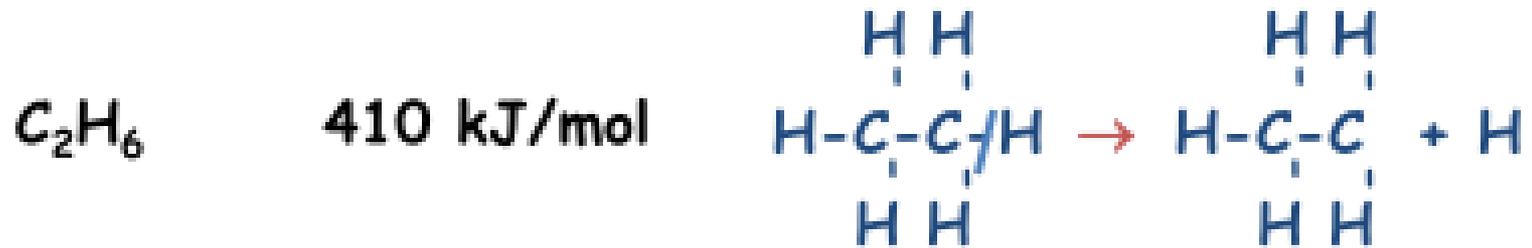


- L'energia di dissociazione di un legame è una misura della forza di un particolare legame e, riferito ad una mole, è essenzialmente il  $\Delta H$  della reazione in fase gassosa di rottura del legame.
- Per H<sub>2</sub>



$$\Delta H = 436 \text{ kJ/mol}$$

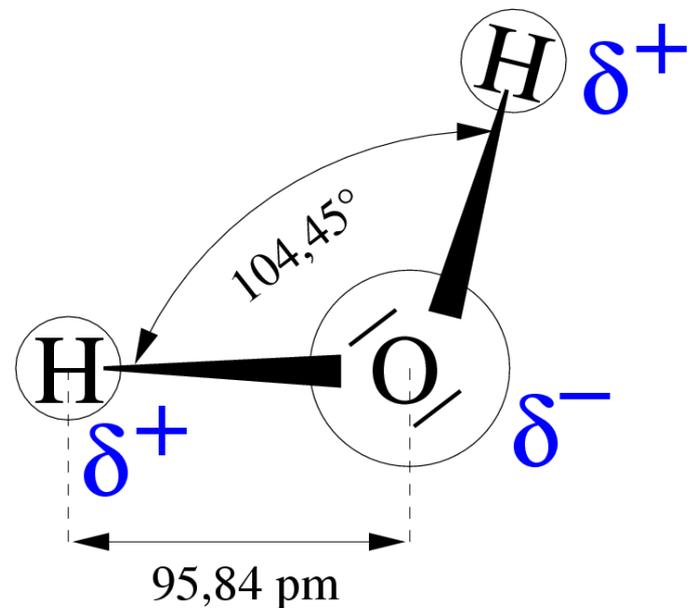
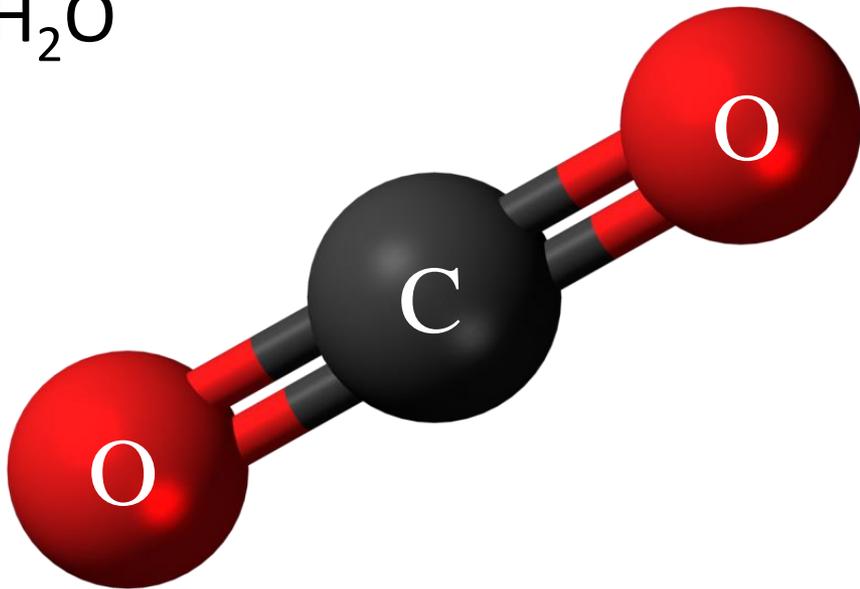
- L'analisi di numerosi dati sperimentali ha portato a concludere che il  $\Delta H$  della reazione di rottura di un certo tipo di legame in varie molecole non dipende molto dalla particolare molecola considerata.
- Ad esempio la rottura del legame C-H



- Si definisce quindi energia di legame A-B indicata con  $BE(A-B)$  la variazione di entalpia media per la rottura di un legame A-B in una molecola in fase gassosa.

# Geometria molecolare

- Le molecole hanno geometrie spaziali ben definite caratterizzate da distanze di legame ed angoli di legame. Questi possono essere determinati sperimentalmente (es. raggi X).
- Si vede che molecole con formula simile possono avere geometrie totalmente diverse, come ad esempio  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$



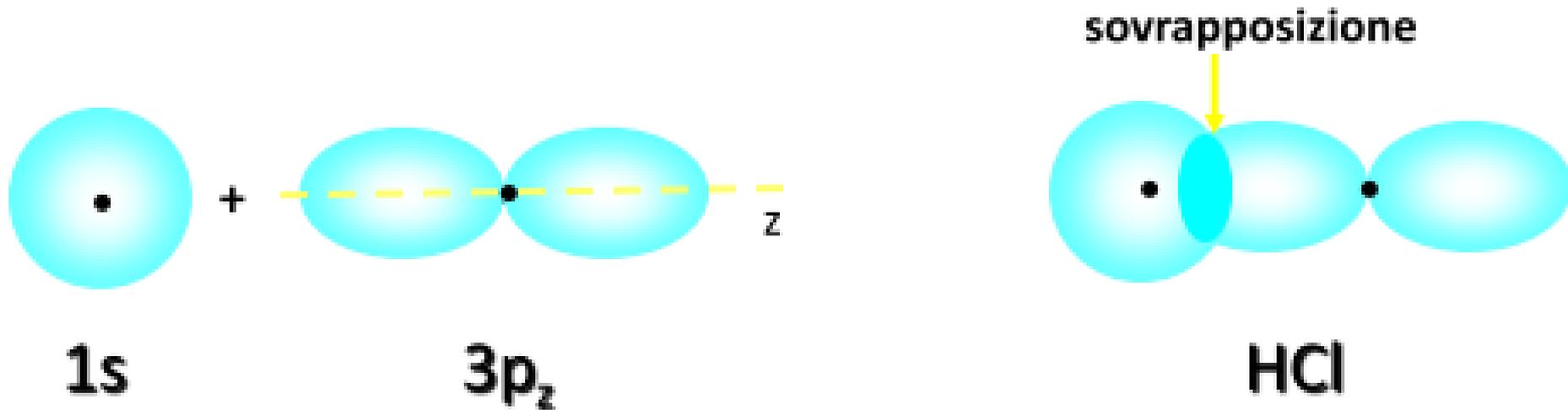
# Metodi basati sulla meccanica quantistica

- La descrizione più corretta della struttura elettronica delle molecole, come quella degli atomi, è basata sulla meccanica quantistica.
- Esistono due principali teorie semplificate basate sulla meccanica quantistica e che differiscono per le approssimazioni usate:
  - teoria del legame di valenza (o VB)
  - teoria degli orbitali molecolari (o MO)

# Teoria del legame di valenza

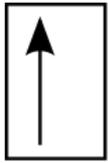
- Permette di tradurre le formule nello schema della meccanica quantistica. Nell'approccio di Lewis il legame covalente è dovuto alla condivisione di una coppia di elettroni da parte di due atomi. Anche nella teoria VB si considera la condivisione di una coppia di elettroni ma, facendo uso dei concetti della meccanica quantistica, si considera esplicitamente che questi elettroni sono delocalizzati e occupano orbitali atomici.
- Secondo la teoria VB un legame tra due atomi si forma se sono verificate le seguenti condizioni:
  1. Un orbitale di un atomo ed un orbitale dell'altro atomo si sovrappongono cioè parte delle densità elettroniche dei due orbitali occupano la stessa regione dello spazio
  2. Il numero complessivo di elettroni contenuti nei due orbitali sovrapposti non è maggiore di due
- La forza del legame dipende dal grado di sovrapposizione, maggiore è la sovrapposizione e più forte è il legame

- Nell'HCl la sovrapposizione avviene non in una direzione qualsiasi, ma lungo quella direzione che consente la massima sovrapposizione, cioè esattamente lungo l'asse dell'orbitale  $3p_z$ , cioè l'asse z



- Si noti che nei due esempi considerati gli orbitali che si sovrappongono contengono entrambi un elettrone spaiato

# Idrogeno



1s

# Cloro

3s



2s



1s



3p



2p



- L'idrogeno ed il cloro reagiscono per formare acido cloridrico HCl
- Sulla base di questa osservazione sembrerebbe che un atomo possa formare un numero di legami pari al numero di elettroni spaiati che possiede. Nei due casi precedenti è questa la situazione: gli atomi H e Cl hanno un solo elettrone spaiato e formano un solo legame.

- Gli atomi O e N hanno due e tre elettroni spaiati e possono formare due e tre legami covalenti come in  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_3$ .

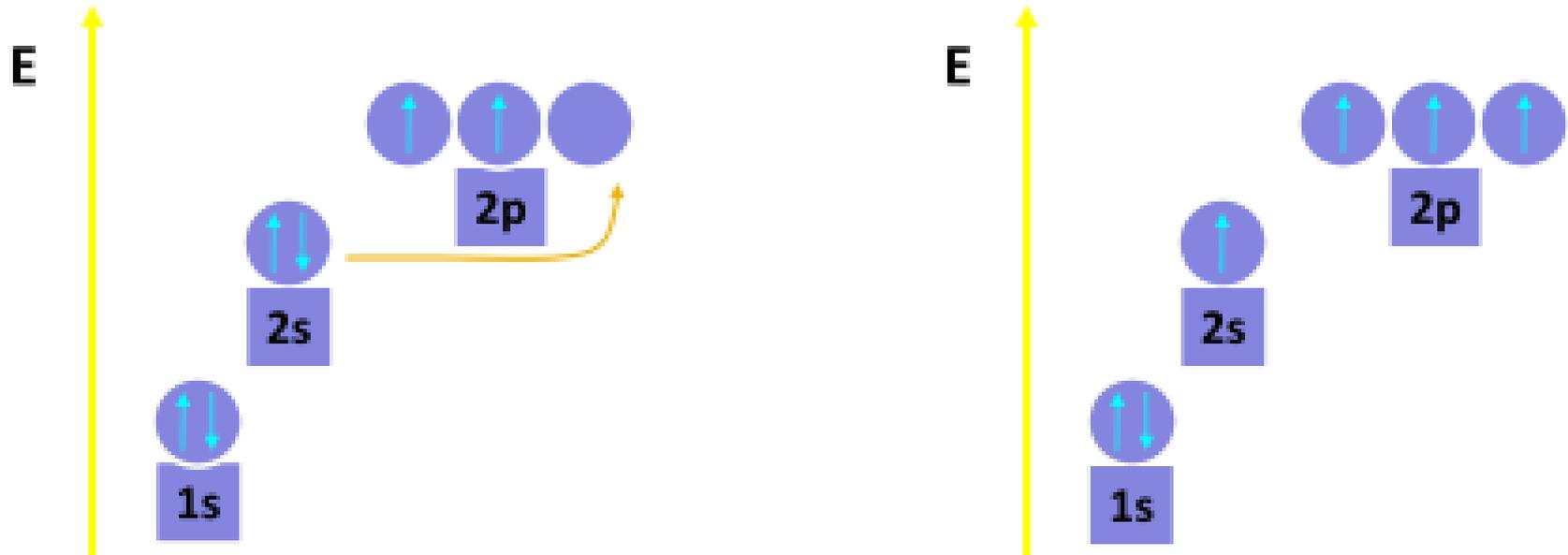


**due elettroni spaiati**  
 ↓  
**due legami**



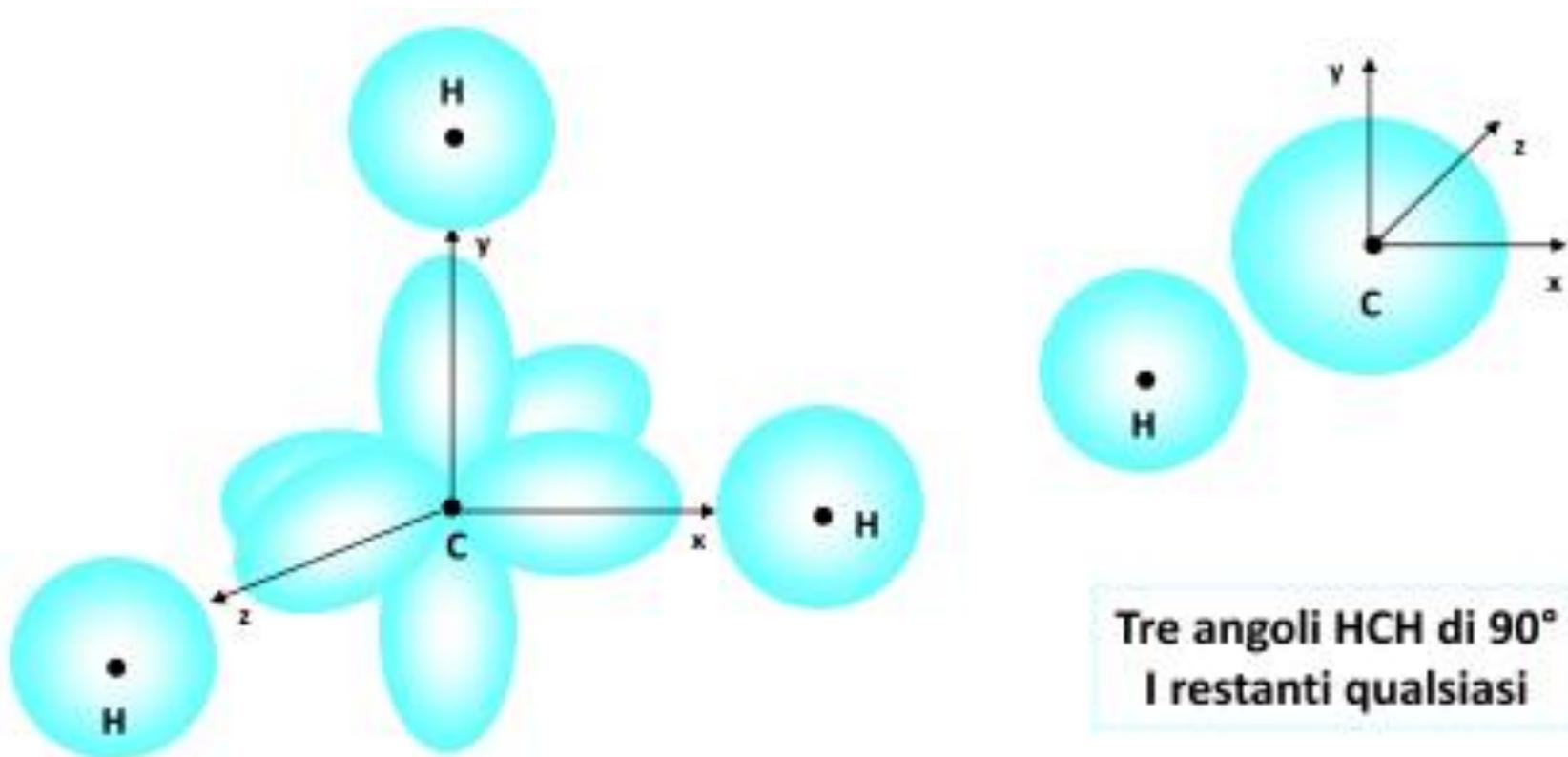
**tre elettroni spaiati**  
 ↓  
**tre legami**

- Invece, per esempio il carbonio può utilizzare la configurazione in cui un elettrone 2s viene eccitato e va ad occupare l'orbitale 2p vuoto



- Tale eccitazione richiede energia che però è più che compensata dall'energia che si guadagna in seguito alla formazione di due legami addizionali che il carbonio può ora formare (quattro invece di due)

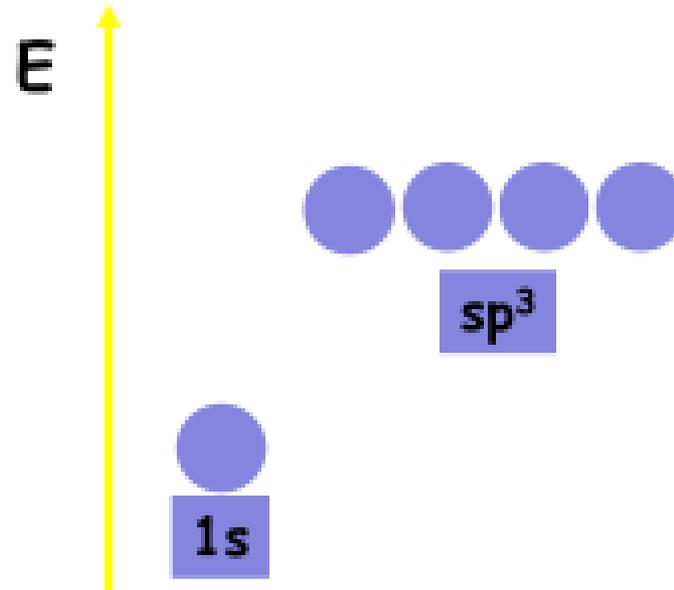
- In realtà la semplice eccitazione non riesce a spiegare completamente le proprietà dei quattro legami. Infatti nella configurazione eccitata del carbonio i quattro orbitali spaiati non sono equivalenti (un  $2s$  e tre  $2p$ ) e i quattro legami deriverebbero dalla sovrapposizione degli orbitali  $1s$  di tre idrogeni con i tre orbitali  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  del carbonio e dell'orbitale  $1s$  del restante idrogeno con l'orbitale  $2s$  del carbonio:



# Ibridizzazione

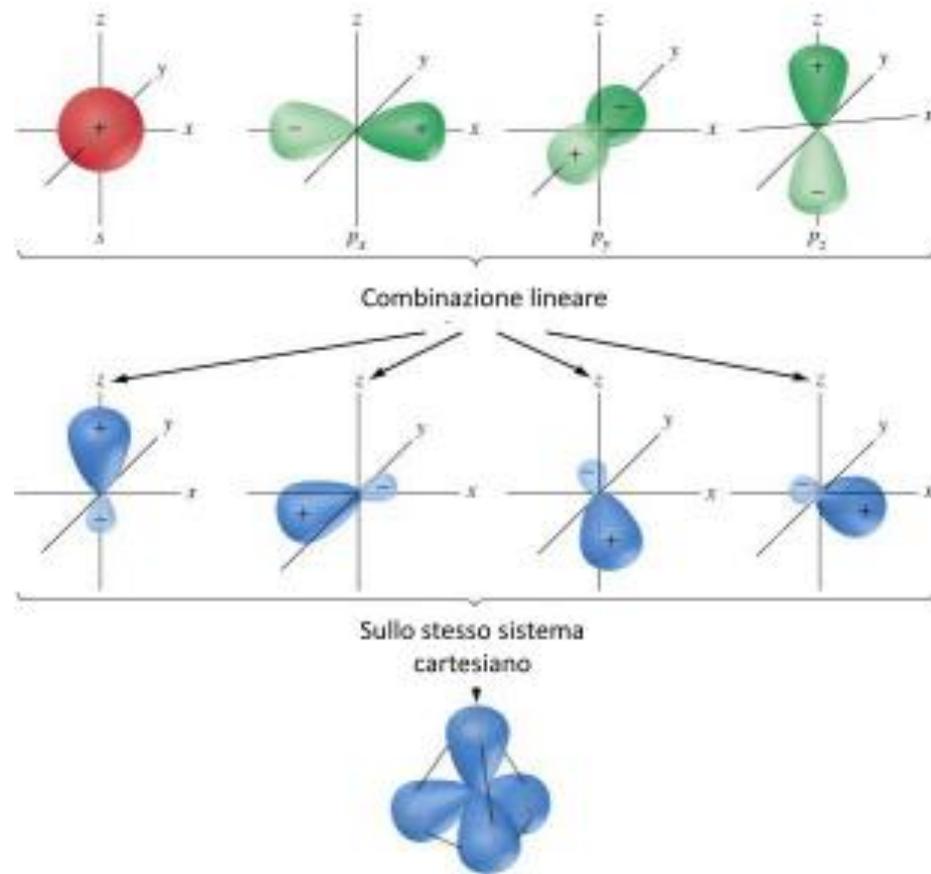
- Queste previsioni sono però in contrasto con i dati sperimentali secondo cui i quattro legami C-H del  $\text{CH}_4$  sono equivalenti. Il metano ha infatti una geometria tetraedrica con i quattro legami C-H tutti della stessa lunghezza e gli angoli H-C-H tutti uguali e pari a  $109.5^\circ$ .
- Nella teoria VB si assume che i quattro orbitali di valenza del carbonio si combinino fra di loro per dare quattro nuovi orbitali equivalenti e isoenergetici detti orbitali ibridi.
- In generale un orbitale ibrido è una combinazione lineare di orbitali atomici di uno stesso atomo.
- Nel caso del carbonio in  $\text{CH}_4$  si ottengono quattro orbitali ibridi, chiamati  $sp^3$  perchè derivano dalla combinazione di un orbitale s e tre orbitali p.

- I nuovi quattro orbitali ibridi sono isoenergetici e vanno riempiti in accordo con la regola di Hund:



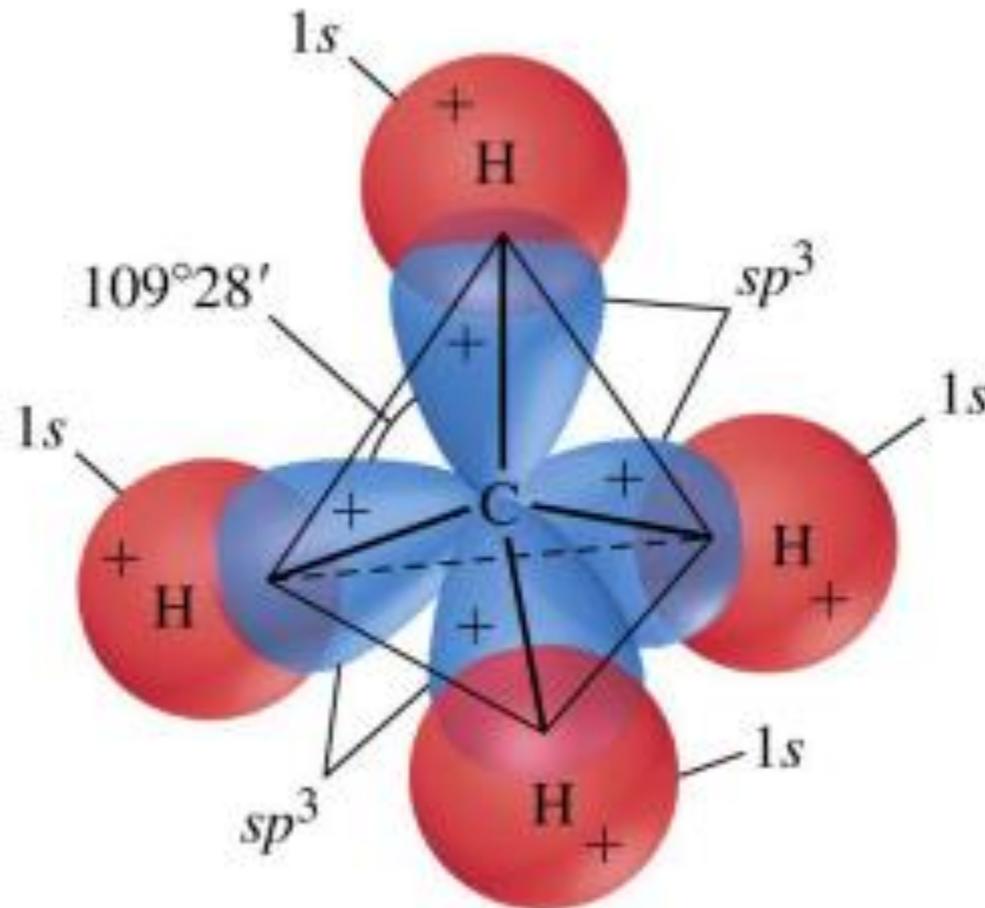
- Calcoli teorici mostrano che i quattro orbitali ibridi sono bilobati ma con un lobo molto maggiore dell'altro e sono diretti dal centro verso i quattro vertici del tetraedro.

# Orbitali ibridi



- i quattro orbitali ibridi hanno un lobo molto maggiore dell'altro e sono diretti dal centro verso i quattro vertici del tetraedro.

- I quattro legami C-H si formano in seguito alla sovrapposizione di ciascuno dei quattro orbitali ibridi  $sp^3$  dell'atomo di carbonio con l'orbitale  $1s$  di un atomo di idrogeno.



- Si possono ottenere diversi tipi di orbitali ibridi combinando linearmente diversi tipi e numeri di orbitali atomici. Il numero di orbitali ibridi ottenuti è uguale al numero totale di orbitali atomici combinati e il simbolo per indicarli usa il numero dei vari orbitali combinati.
- Ad esempio gli orbitali ibridi  $sp^3$  si chiamano così perchè derivano dalla combinazione di un orbitale  $s$  e tre orbitali  $p$  e sono quattro perchè in tutto si combinano 4 orbitali.
- L'orbitale  $s$  può anche combinarsi con solo due o un orbitale  $p$  per dare orbitali ibridi di tipo:
  - 1 orbitale  $s$  + 2 orbitali  $p$   $\Rightarrow$  3 orbitali ibridi  $sp^2$
  - 1 orbitale  $s$  + 1 orbitale  $p$   $\Rightarrow$  2 orbitali ibridi  $sp$

# Orbitali ibridi $sp^2$

- Consideriamo la molecola  $BF_3$ : Il boro ha configurazione elettronica fondamentale  $1s^2 2s^2 2p^1$  con un solo elettrone spaiato e la formazione di tre legami covalenti con il fluoro in  $BF_3$  e la sua geometria trigonale planare vengono spiegate nella teoria VB con uno schema di eccitazione e ibridizzazione simile a quello visto per il carbonio.

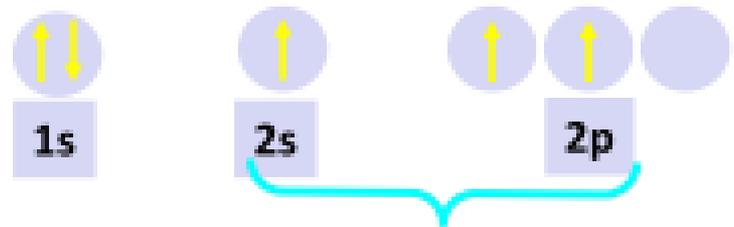
Atomo B

config. fondamentale



Atomo B

config. eccitata

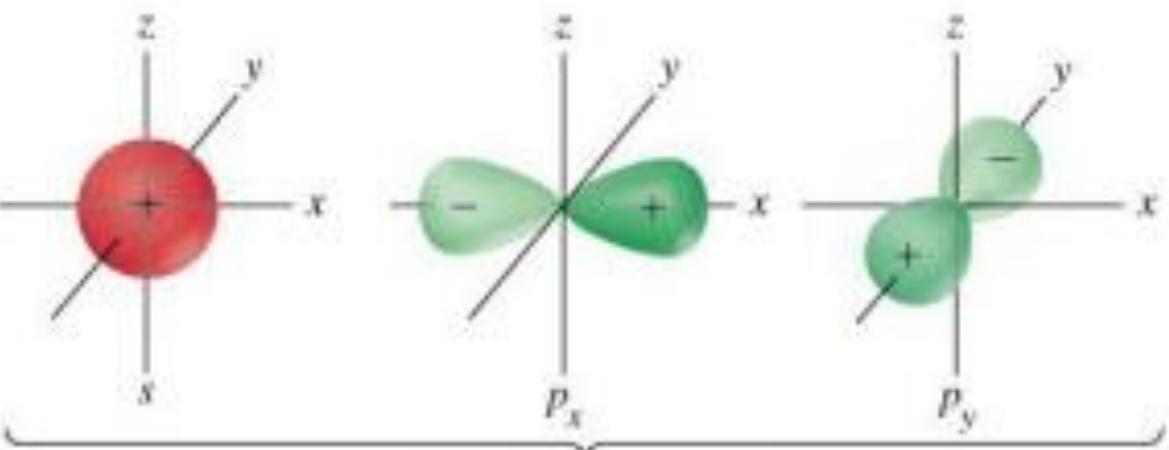


Atomo B

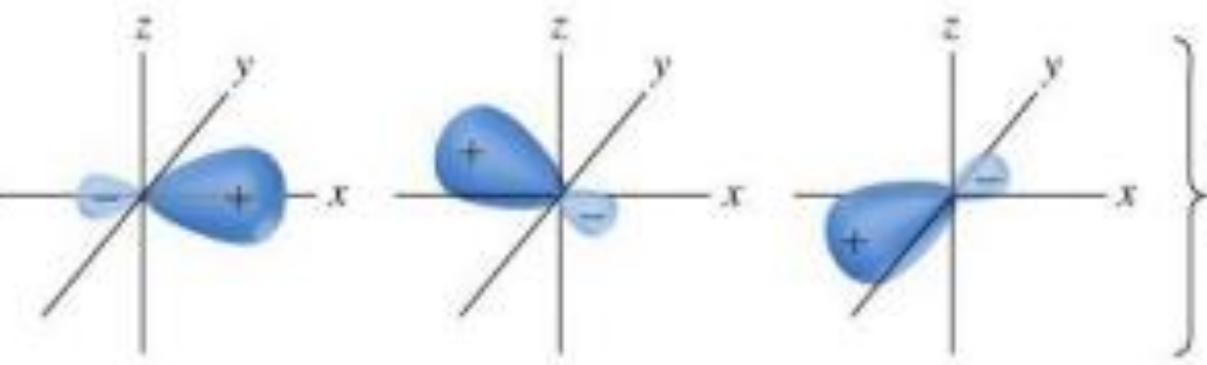
ibridizzato



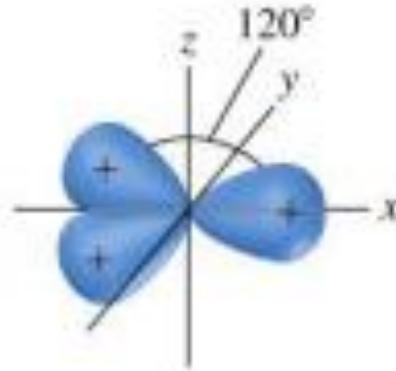
Un orbitale  $2s$  e due orbitali  $2p$  = tre orbitali ibridi  $sp^2$



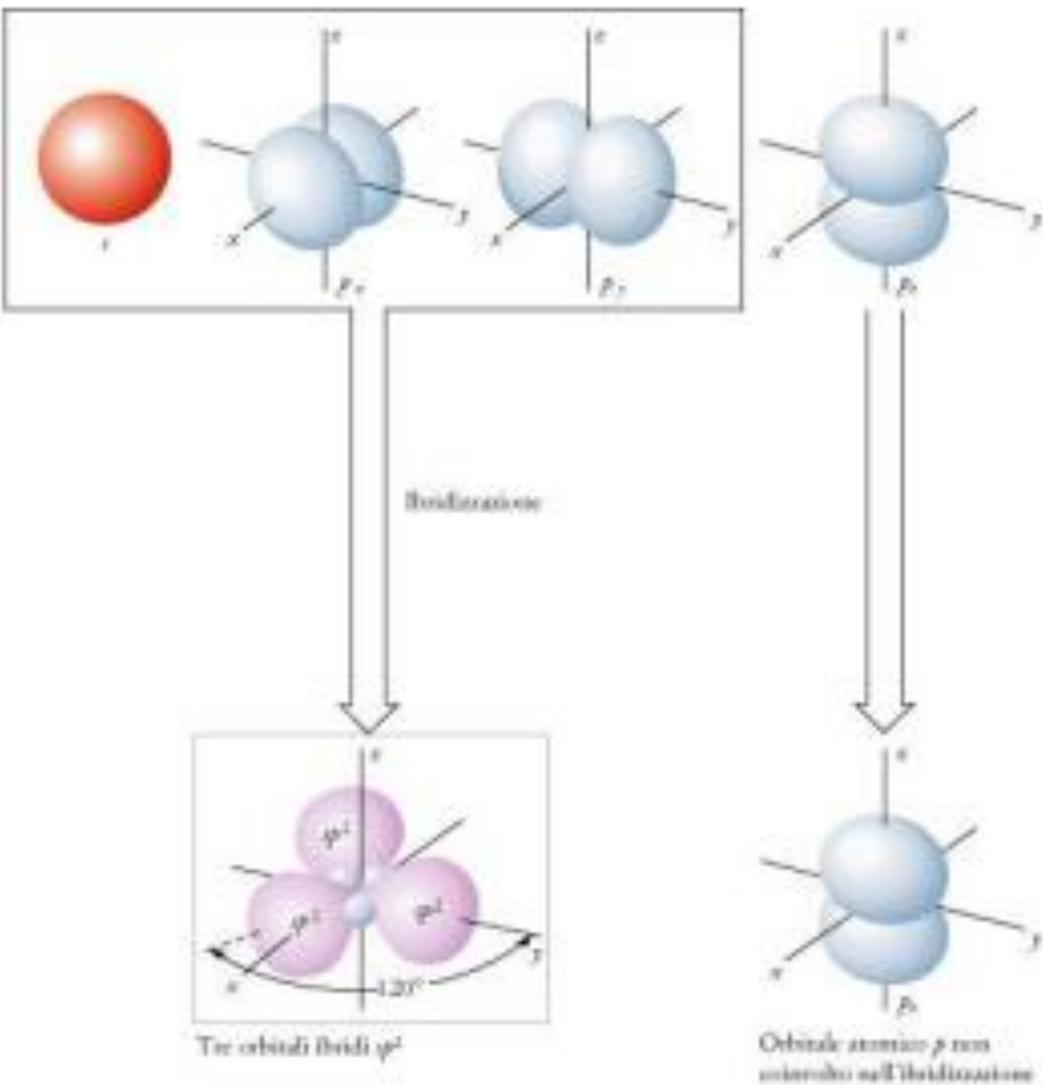
Combine to generate three  $sp^2$  orbitals



Which are represented as the set



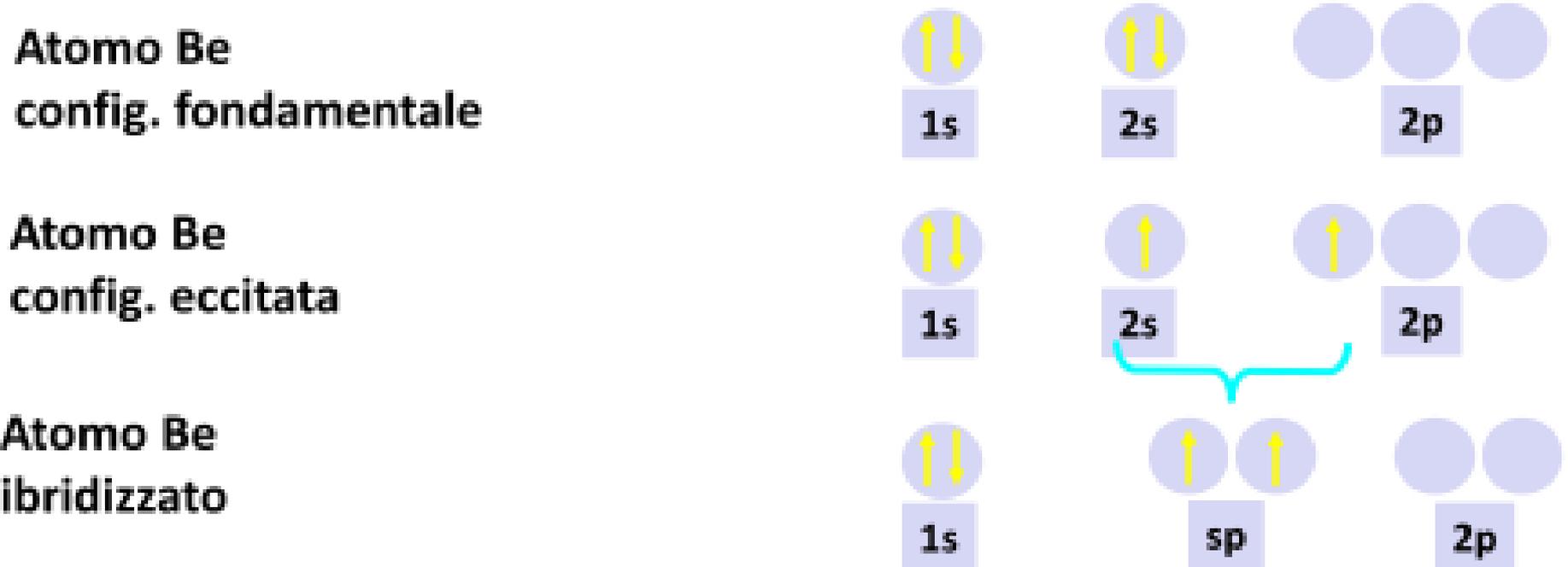
$$\Psi_{sp^2} = c_1 \Psi_{2s} + c_2 \Psi_{2p_x} + c_3 \Psi_{2p_y}$$



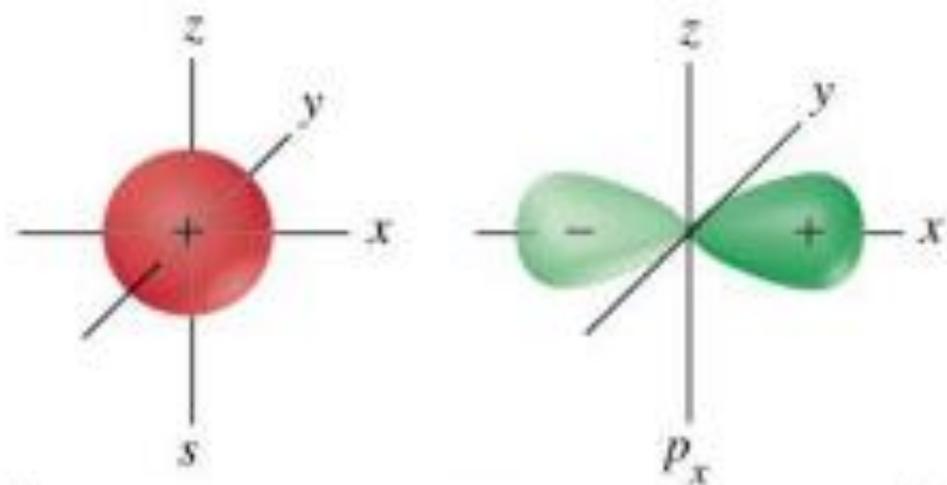
- Si noti che il boro conserva un orbitale 2p non ibridato, vuoto, perpendicolare al piano della molecola che ne determina importanti proprietà chimiche.
- Esso può formare ad esempio un legame dativo con una molecola che possiede una coppia solitaria.

# Orbitali ibridi sp

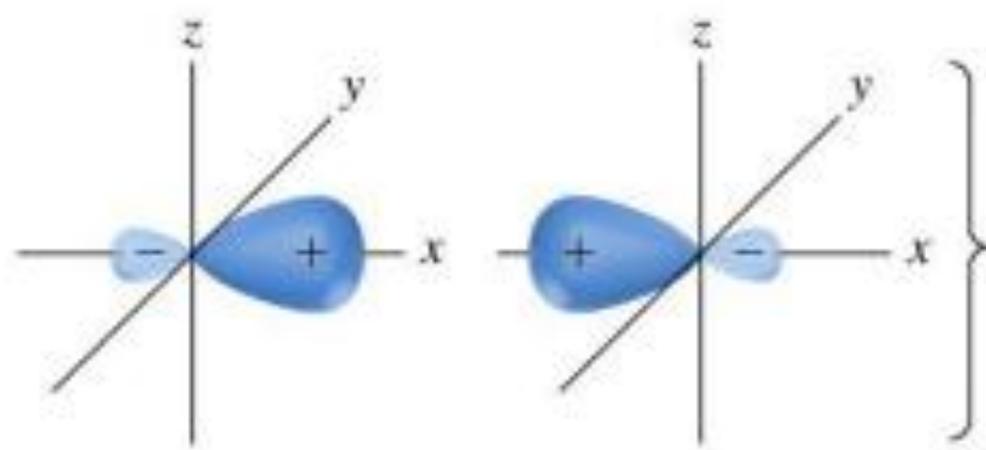
- Consideriamo la molecola  $\text{BeF}_2$ : Il berillio ha configurazione elettronica fondamentale  $1s^2 2s^2$  senza alcun elettrone spaiato e la formazione di due legami covalenti con il fluoro in  $\text{BeF}_2$  e la geometria lineare vengono spiegate nella teoria VB con il seguente schema di eccitazione e ibridizzazione:



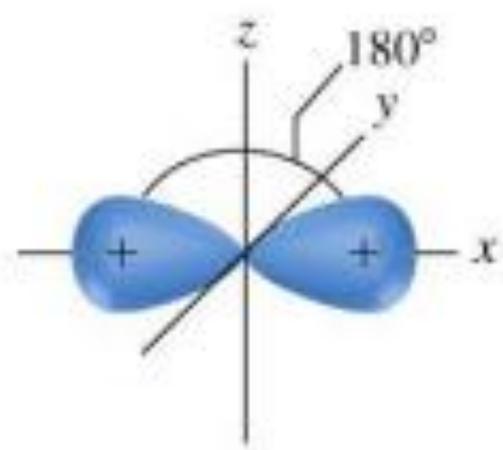
**Un orbitale 2s e un orbitale 2p = due orbitali ibridi sp**



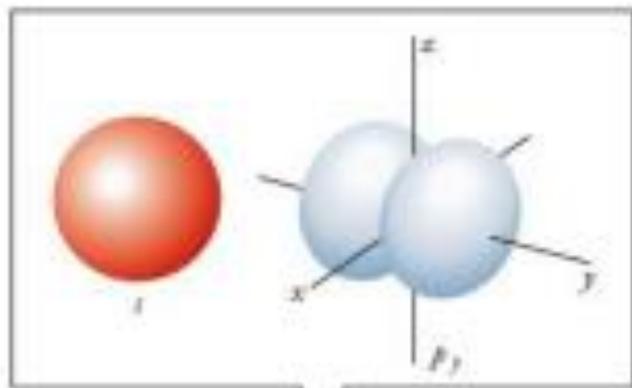
Combine to generate  
two  $sp$  orbitals



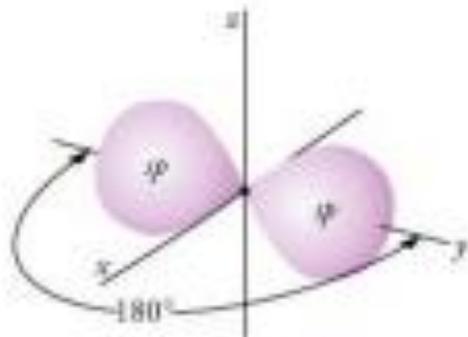
Which are  
represented  
as the set



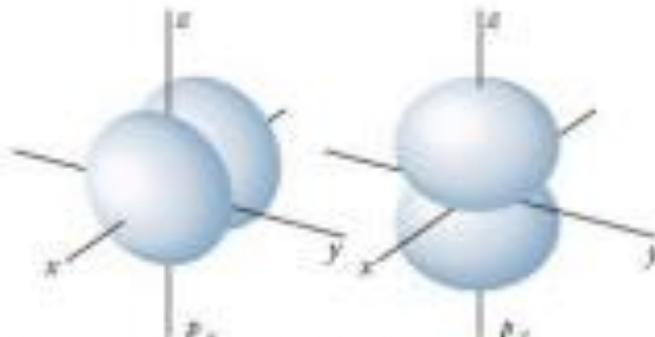
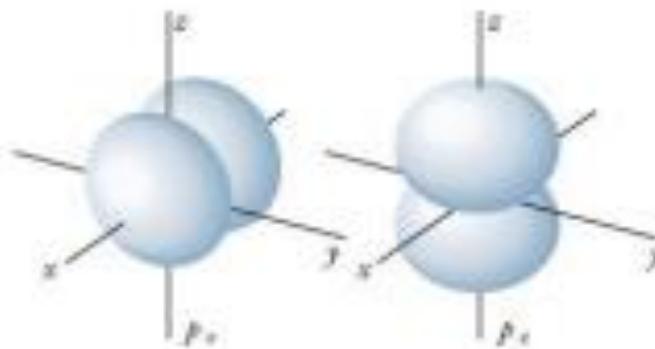
$$\Psi_{sp} = c_1 \Psi_{2s} + c_2 \Psi_{2p_x}$$



Ibridizzazione



Due orbitali ibridi  $sp$

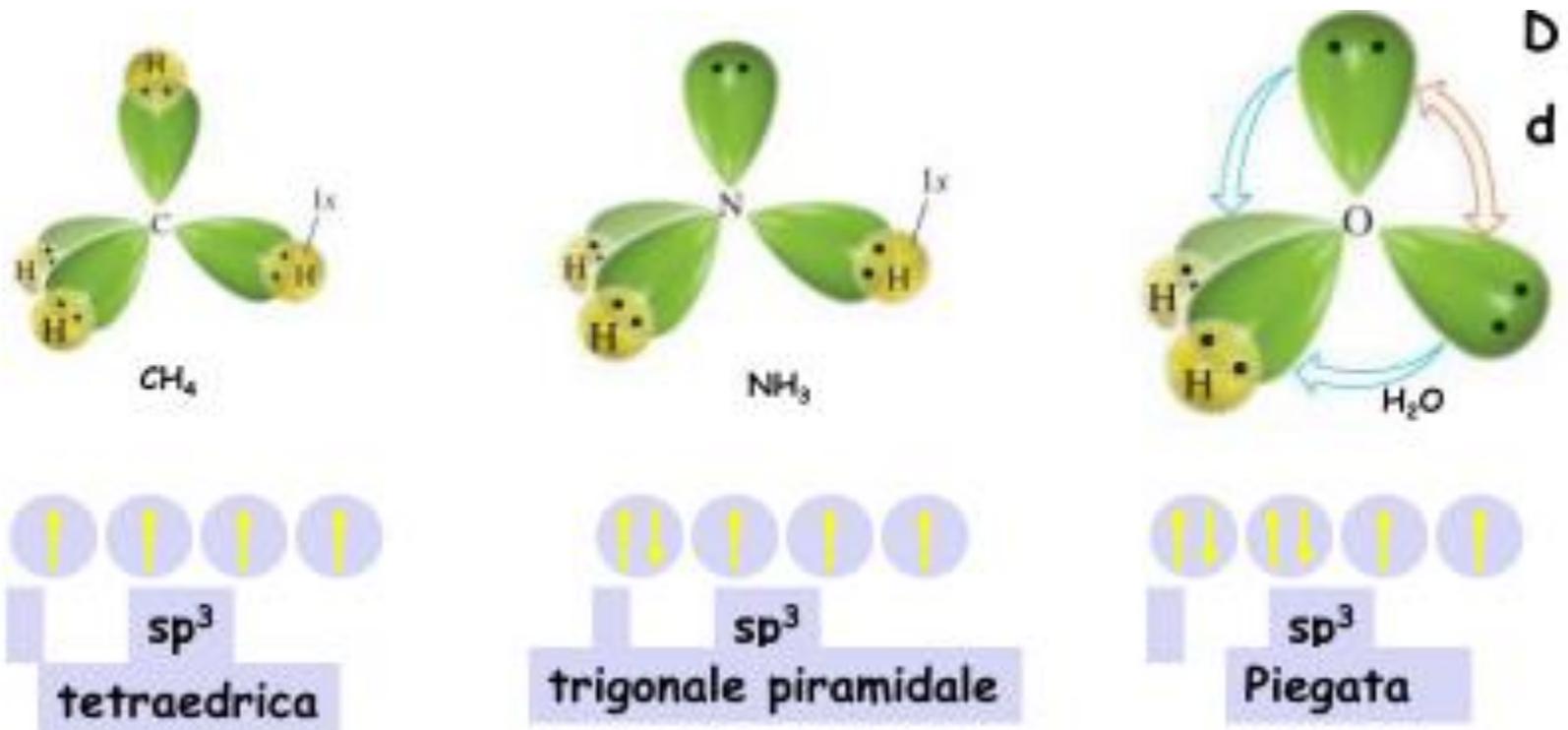


Orbitali atomici  $p$  non coinvolti nell'ibridizzazione

**Si noti che il berillio  
conserva due orbitali  
2p vuoti non  
ibridizzati**

- Va rimarcato che l'ibridizzazione è un modello, cioè non è un fenomeno fisico reale, ma una procedura matematica per ottenere funzioni d'onda, gli orbitali ibridi appunto, che spiegano la nuova conformazione e le proprietà della molecola (legami equivalenti in determinate direzioni dello spazio). Questi orbitali semplificano la descrizione della molecola.

- Nel caso in cui ci siano coppie non leganti queste occupano alcuni degli orbitali ibridi e solo gli orbitali ibridi con l'elettrone spaiato formano un legami per sovrapposizione con l'orbitale spaiato dell'atomo esterno. Ad esempio le seguenti molecole hanno tutte la stessa disposizione tetraedrica dei quattro orbitali ibridi  $sp^3$  ma geometrie molecolari diverse



# Legami multipli nella teoria VB

- Legami multipli (doppi e tripli) si possono formare quando si ha la sovrapposizione di più di due orbitali. Prima di vedere come si formano legami multipli consideriamo i modi in cui si possono sovrapporre i vari orbitali.

## Classificazione dei legami

### Orbitali s - s

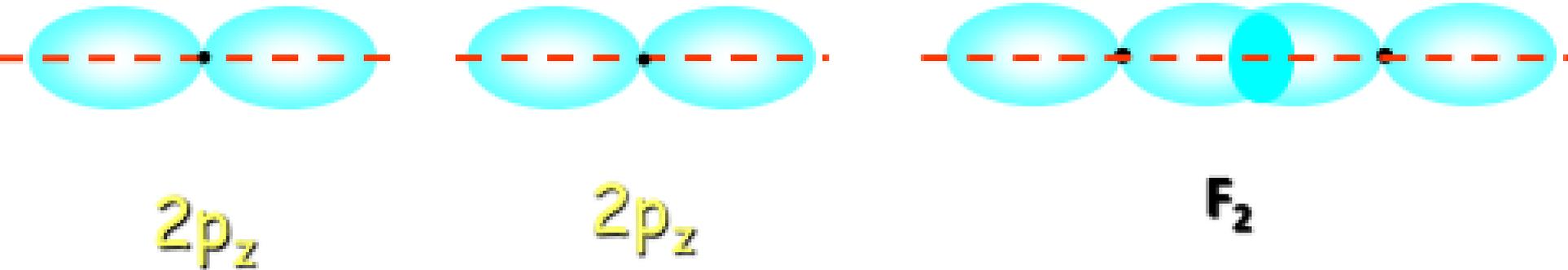


Simmetria cilindrica attorno all'asse internucleare

# Orbitali p - p

- Ci sono due modi in cui gli orbitali p si possono sovrapporre (es.  $F_2$  )

**F [He]  $3s^2 3p^5$**

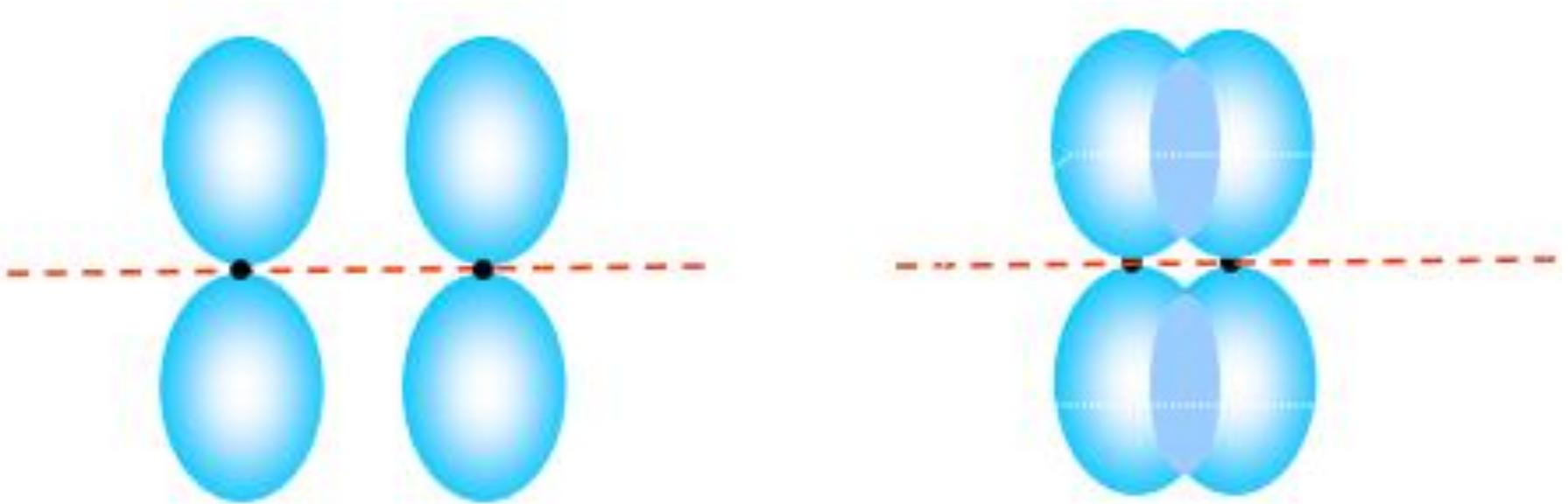


**Legame di tipo  $\sigma$**

**Simmetria cilindrica attorno all'asse internucleare**

# Orbitali p - p

- gli orbitali p si possono sovrapporre

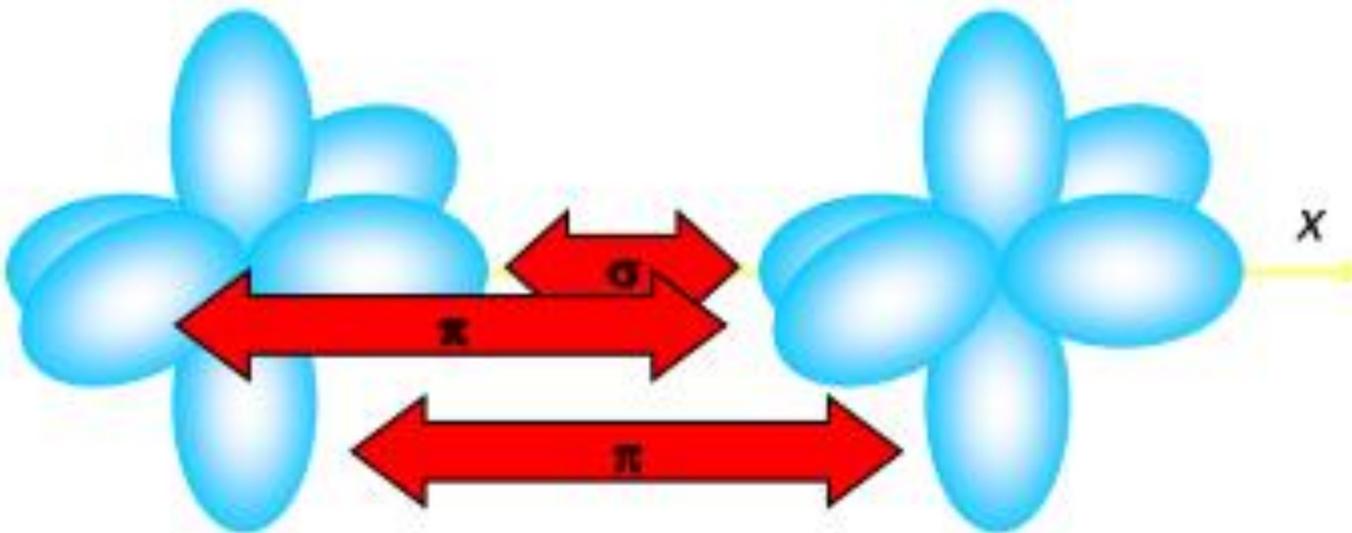


- Non c'è simmetria cilindrica attorno all'asse internucleare. Gli orbitali si sovrappongono "lateralmente". C'è un piano di densità elettronica nulla per l'asse internucleare.

Legame di tipo  $\pi$

# Molecola di N<sub>2</sub>

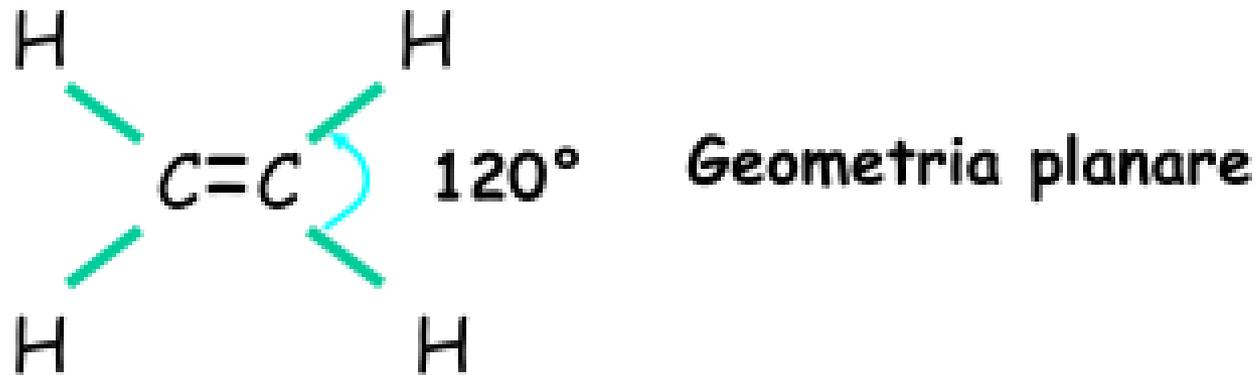
- ogni atomo di N ha una configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^3$



si formano un legame di tipo  $\sigma$  e  
due legami di tipo  $\pi$

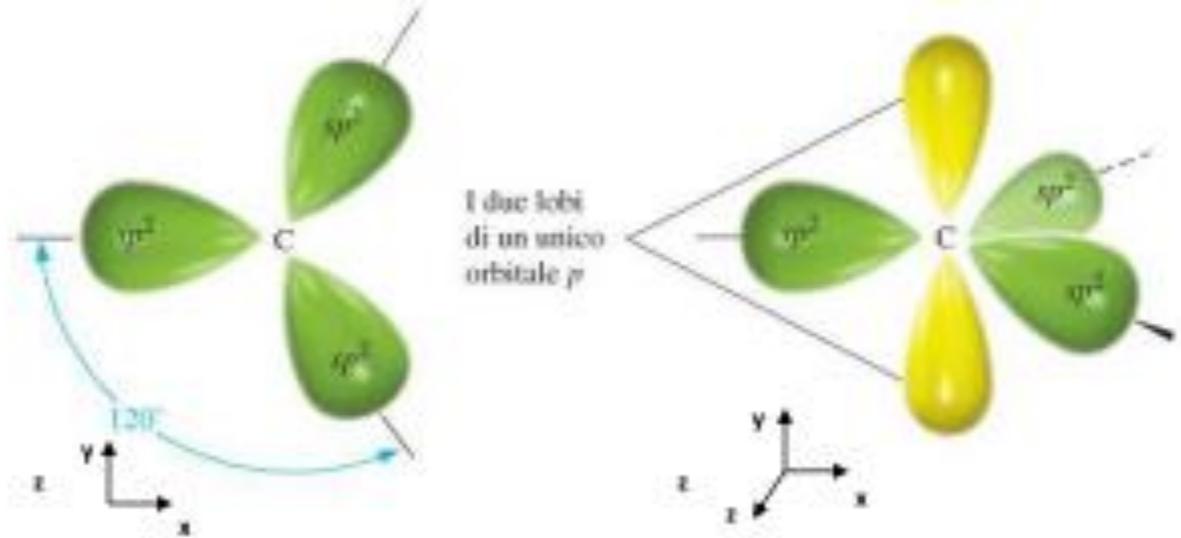
**Legame triplo**

# L' Etilene

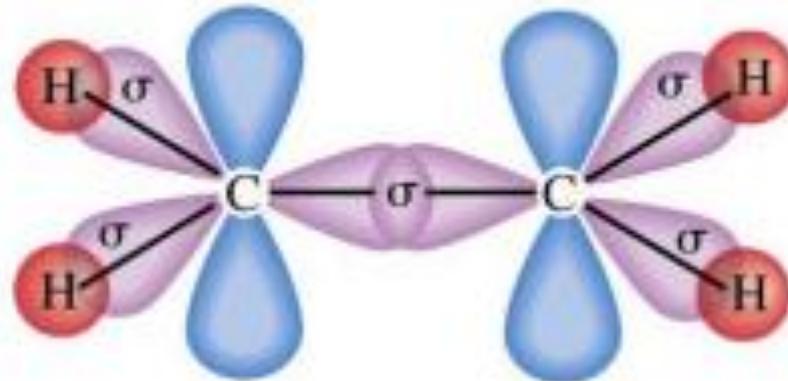


- L'angolo di 120° è compatibile con una ibridizzazione dei carboni di tipo  $sp^2$

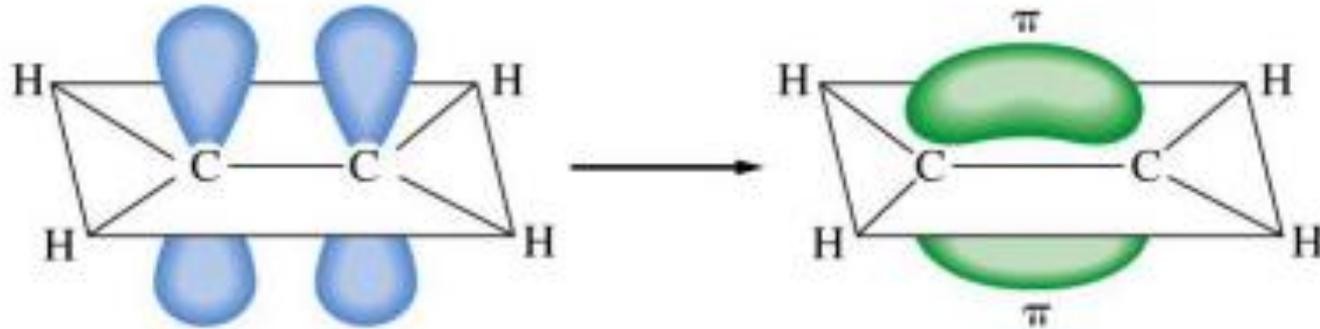
Ogni carbonio ha tre orbitali  $sp^2$  su un piano (es.  $xy$ ) e un orbitale  $p$  perpendicolare ( $p_z$ ) ognuno con un elettrone spaiato



- I tre orbitali  $sp^2$  si sovrappongono con un orbitale  $sp^2$  dell'altro carbonio e con gli orbitali  $1s$  degli idrogeni per formare 4 legami



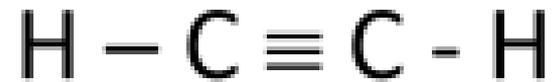
- Questi si sovrappongono per dare un legame  $\pi$  con densità elettronica sopra e sotto il piano  $xy$



Overlap of  $p$  orbitals leading to pi ( $\pi$ ) bond

- la forma della molecola è determinata solo dagli orbitali che formano legami  $\sigma$
- la rotazione attorno al doppio legame è fortemente impedita (si romperebbe il legame  $\pi$ )
- il legame  $\sigma$  ha una sovrapposizione più estesa del legame  $\pi$  quindi è un legame leggermente più forte

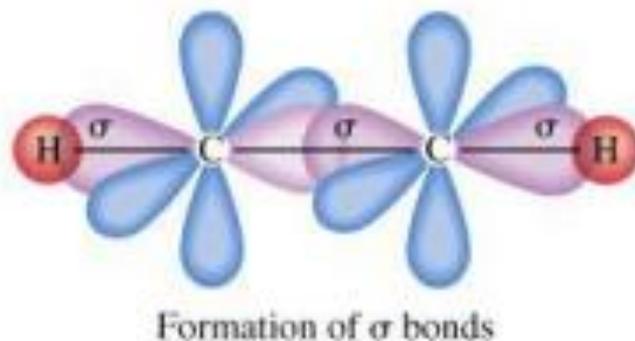
# L'acetilene



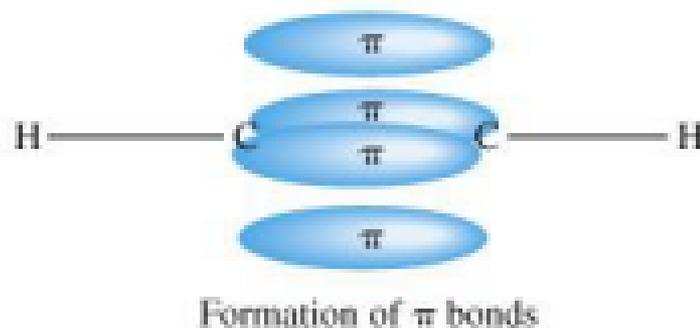
**Geometria lineare**

- L'angolo di  $180^\circ$  è compatibile con una ibridizzazione dei carboni di tipo **sp**

- I due orbitali **sp** si sovrappongono con un orbitale sp dell'altro carbonio e con gli orbitali 1s degli idrogeni per formare 3 legami  $\sigma$



- I due orbitali p con un elettrone spaiato si sovrappongono con quelli dell'altro carbonio per dare due legami  $\pi$



## HYBRID ORBITALS

A model of bonding used to explain the three dimensional placement of atoms in a molecule, which is critical to understanding the properties of molecules.



<https://youtu.be/DrGRTtdJgoo>

<https://youtu.be/vHXViZTxLXo>