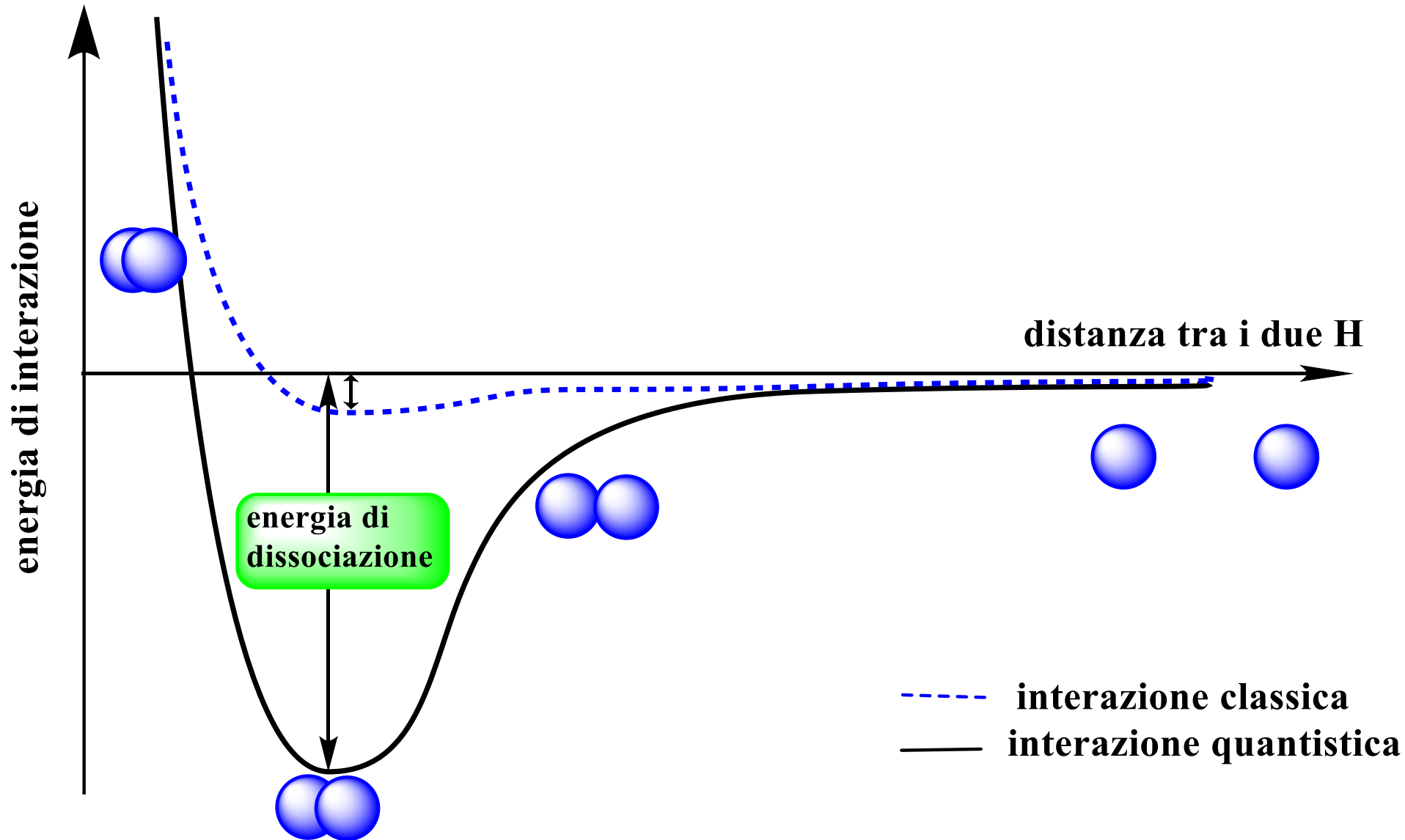
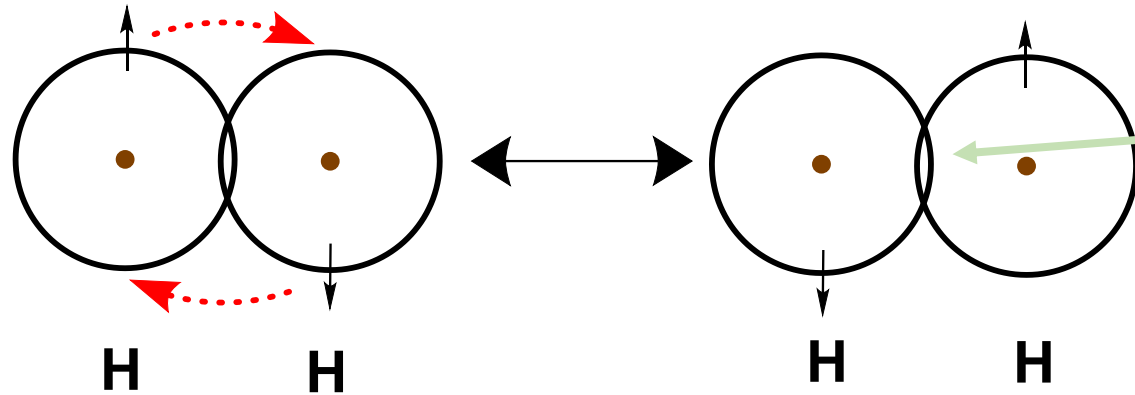


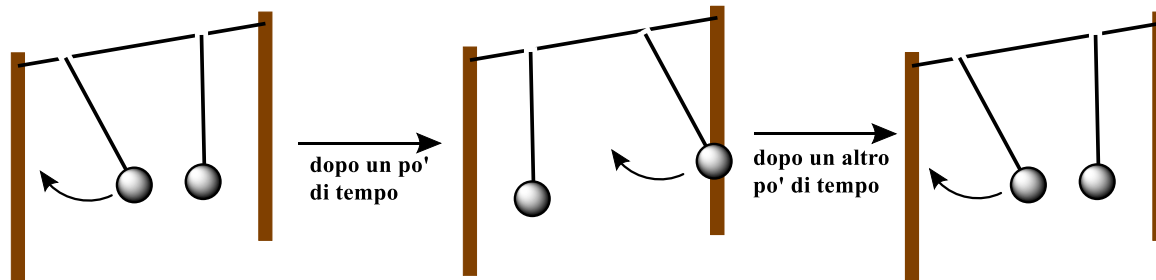
Molecola di idrogeno: legame a due elettroni



Effetti della risonanza



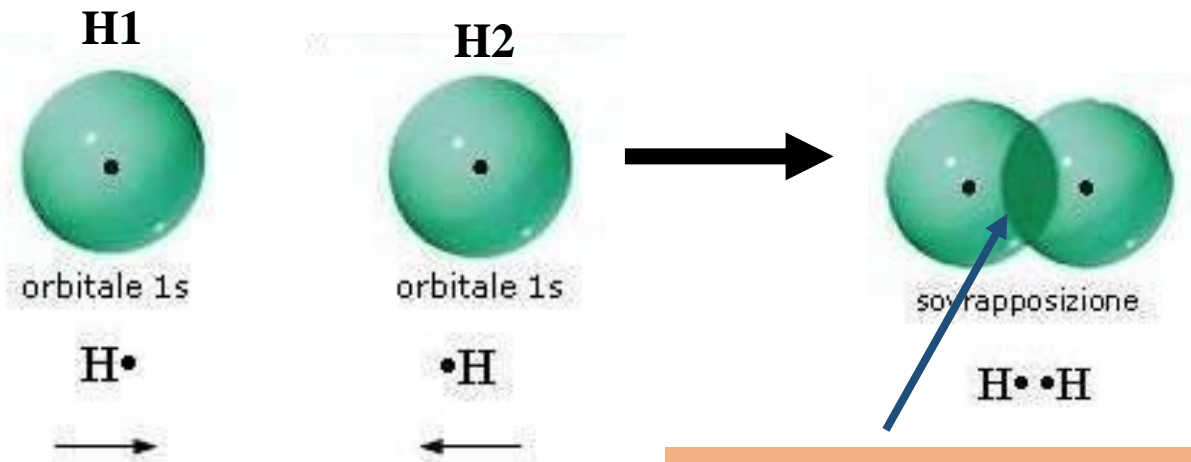
Quando la sovrapposizione tra gli orbitali non è più trascurabile si instaura una «comunicazione» tra essi (accoppiamento)



Ciascun elettrone (pendolo in oscillazione) si accoppia con un orbitale vuoto (pendolo fermo)

L'effetto di risonanza tra gli elettroni accoppiati induce un rilascio di energia chiamata **ENERGIA DI SCAMBIO** solo se gli elettroni hanno spin opposto. Se gli spin fossero uguali gli elettroni risentirebbero maggiormente della loro reciproca repulsione (repulsione di Pauli)

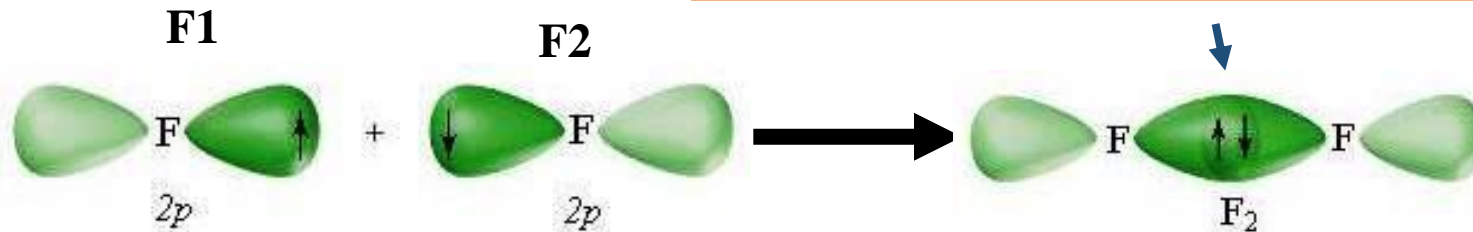
Molecola diatomica omonucleare: legame singolo



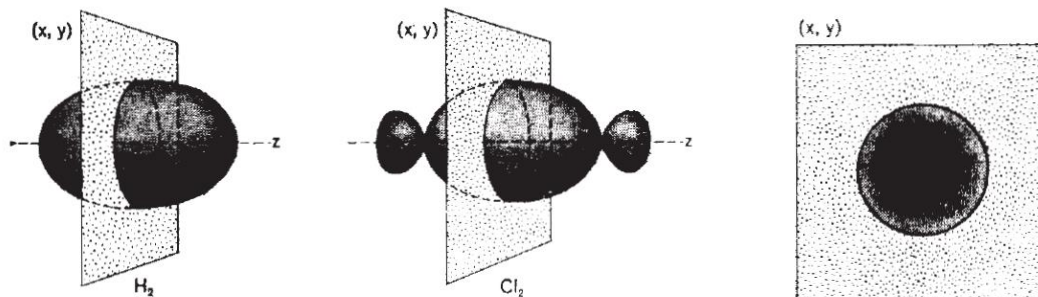
$$\psi(\sigma)_{\text{cov}} = 1s(\uparrow)_{\text{H1}} 1s(\downarrow)_{\text{H2}} + 1s(\downarrow)_{\text{H1}} 1s(\uparrow)_{\text{H2}}$$

La funzione d'onda che descrive il legame covalente deve tenere conto dello scambio (combinazione lineare delle due configurazioni possibili)

Sovrapposizione frontale (coassiale), in mezzo alla congiungente i nuclei

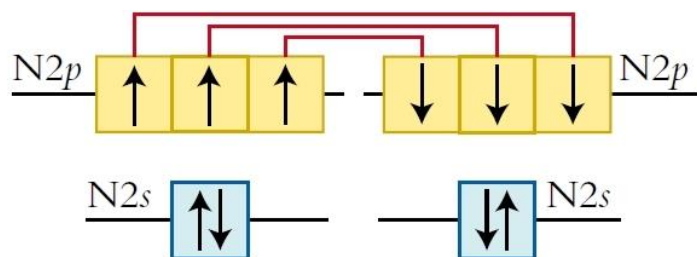


$$\psi(\sigma)_{\text{cov}} = 2p_z(\uparrow)_{\text{F1}} 2p_z(\downarrow)_{\text{F2}} + 2p_z(\downarrow)_{\text{F1}} 2p_z(\uparrow)_{\text{F2}}$$

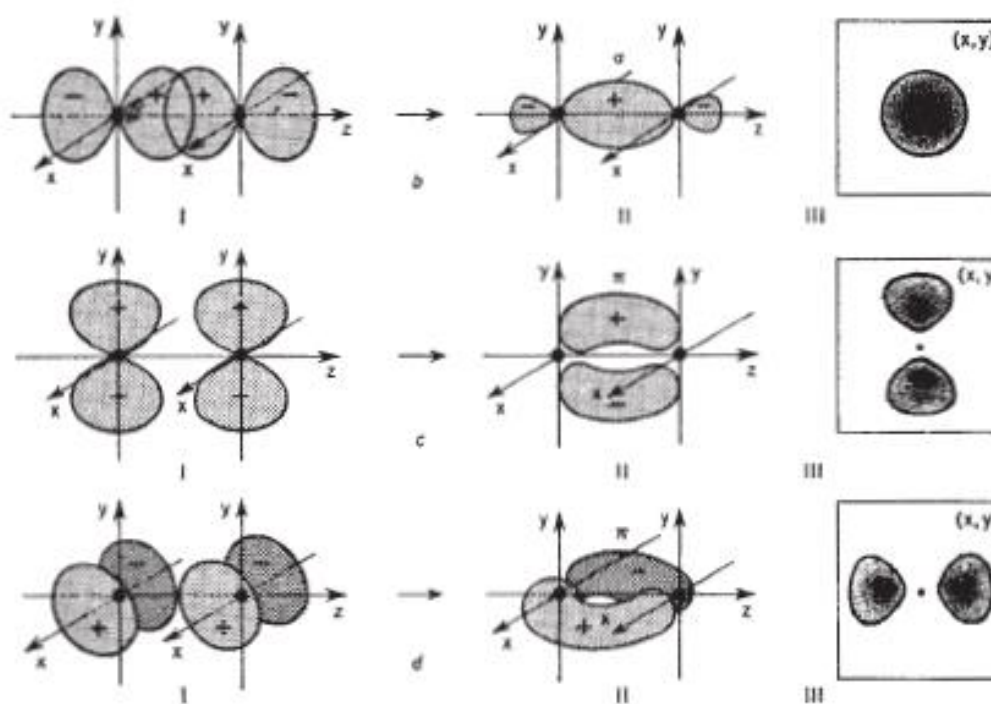
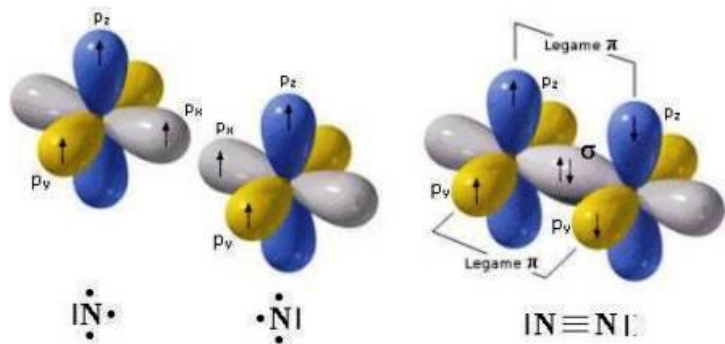


legame σ : simmetria coassiale rispetto all'asse internucleare

Molecola diatomica omonucleare: legame multiplo



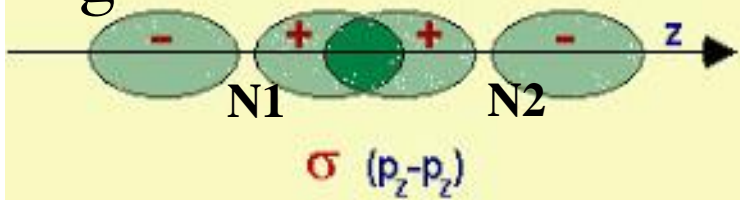
2 Azoto, N_2



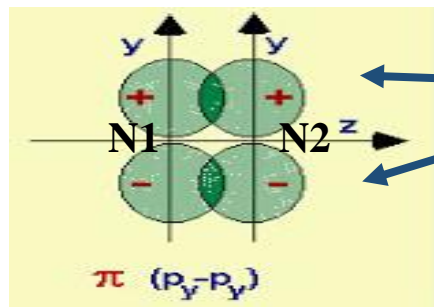
legame σ : simmetria coassiale rispetto all'asse internucleare

legame π : simmetria laterale rispetto all'asse internucleare

legame σ



$$\psi(\sigma)_{cov} = 2p_z(\uparrow)_{N1}2p_z(\downarrow)_{N2} + 2p_z(\downarrow)_{N1}2p_z(\uparrow)_{N2}$$



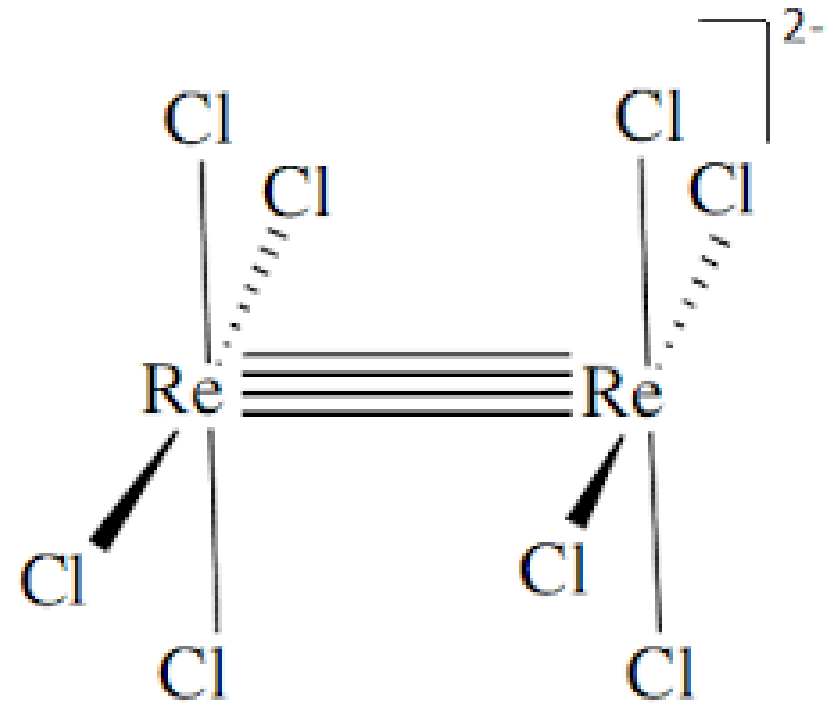
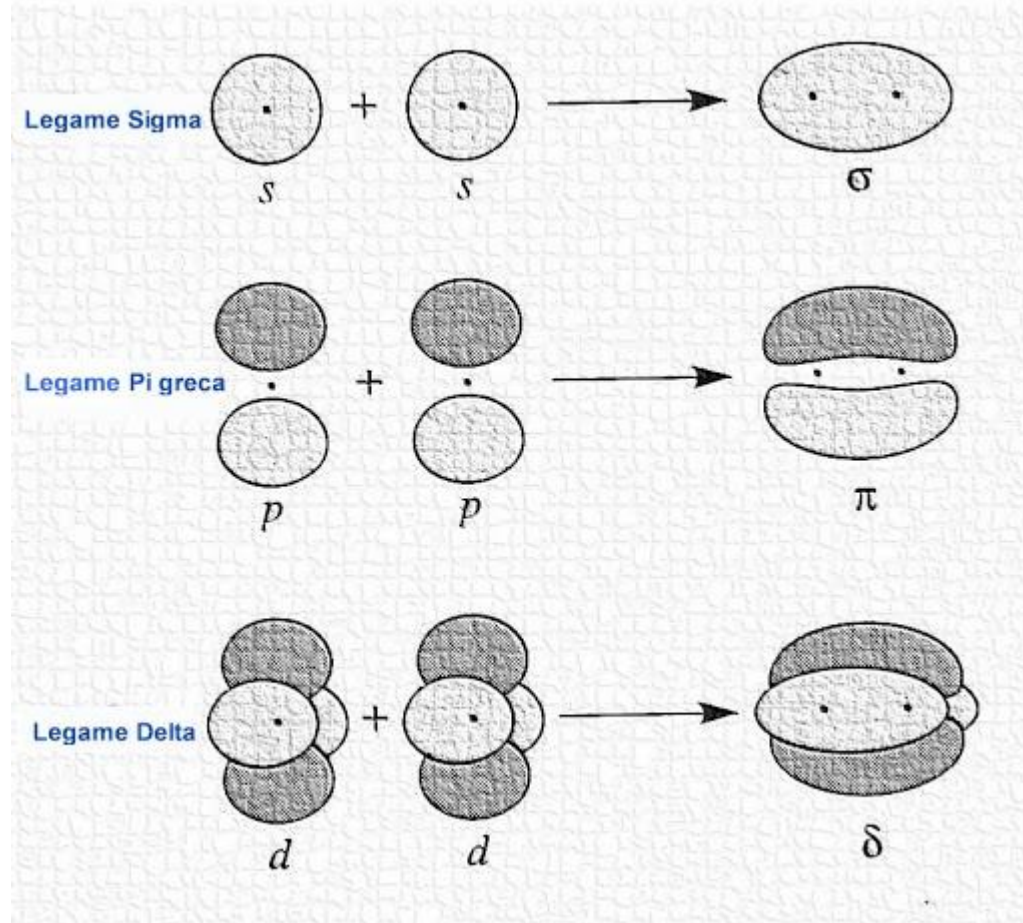
legame π

Sovrapposizione laterale, fuori dalla congiungente i nuclei dei due atomi

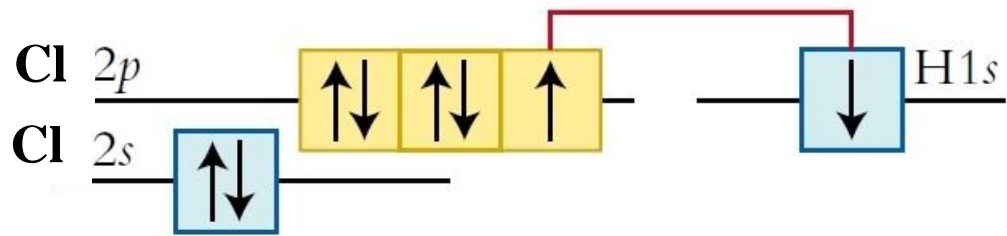
$$\psi(\pi)_{cov} = 2p_y(\uparrow)_{N1}2p_y(\downarrow)_{N2} + 2p_y(\downarrow)_{N1}2p_y(\uparrow)_{N2}$$

$$\psi(\pi)_{cov} = 2p_x(\uparrow)_{N1}2p_x(\downarrow)_{N2} + 2p_x(\downarrow)_{N1}2p_x(\uparrow)_{N2}$$

Legame quadruplo? Raro, solo tra atomi con orbitali *d*

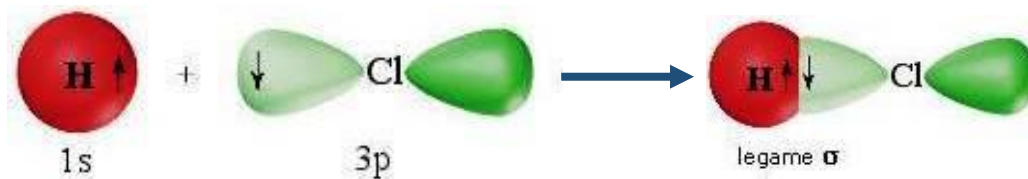


Molecola diatomica eteronucleare: acido cloridrico

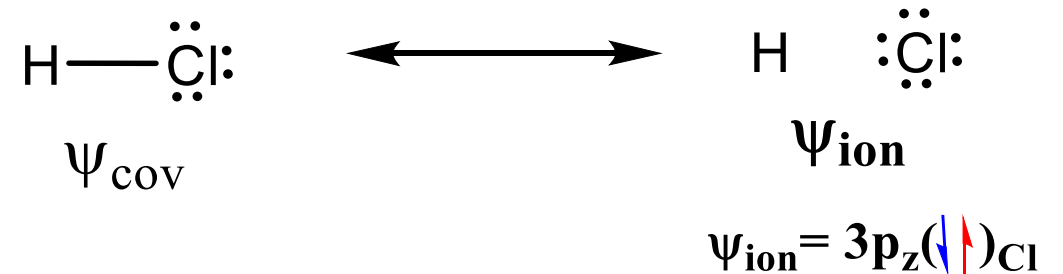
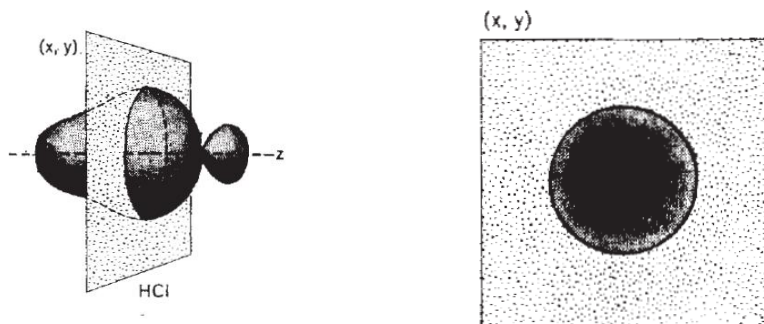


1 Cloruro di idrogeno, H Cl

Vista la differenza di elettronegatività, la configurazione elettronica con entrambi gli elettroni trasferiti sul cloro Ψ_{ion} può entrare in risonanza con la configurazione elettronica ad elettroni condivisi $\Psi(\sigma)_{cov}$ e contribuire a stabilizzare il legame



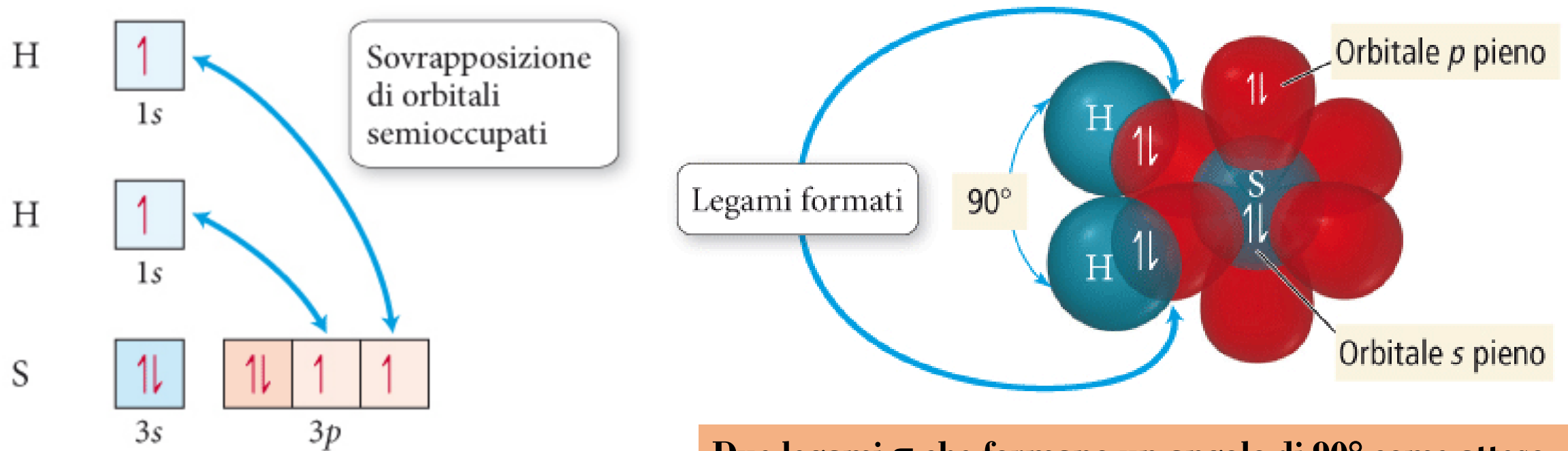
$$\psi(\sigma)_{cov} = 1s(\uparrow\downarrow)_H 3p_z(\downarrow\uparrow)_{Cl} + 1s(\downarrow\uparrow)_H 3p_z(\uparrow\downarrow)_{Cl}$$



$$\psi_{tot} = a\psi(\sigma)_{cov} + b\psi_{ion}$$

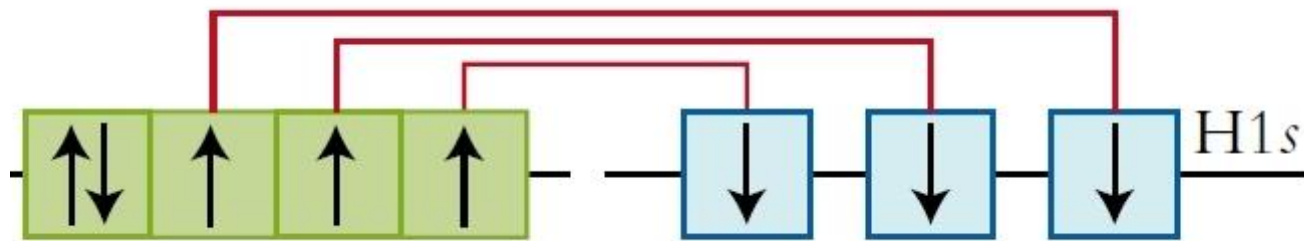
Il peso delle due configurazioni (valori di a e b) determina il carattere ionico e la polarità del legame

Molecola triatomica eteronucleare: acido solfidrico

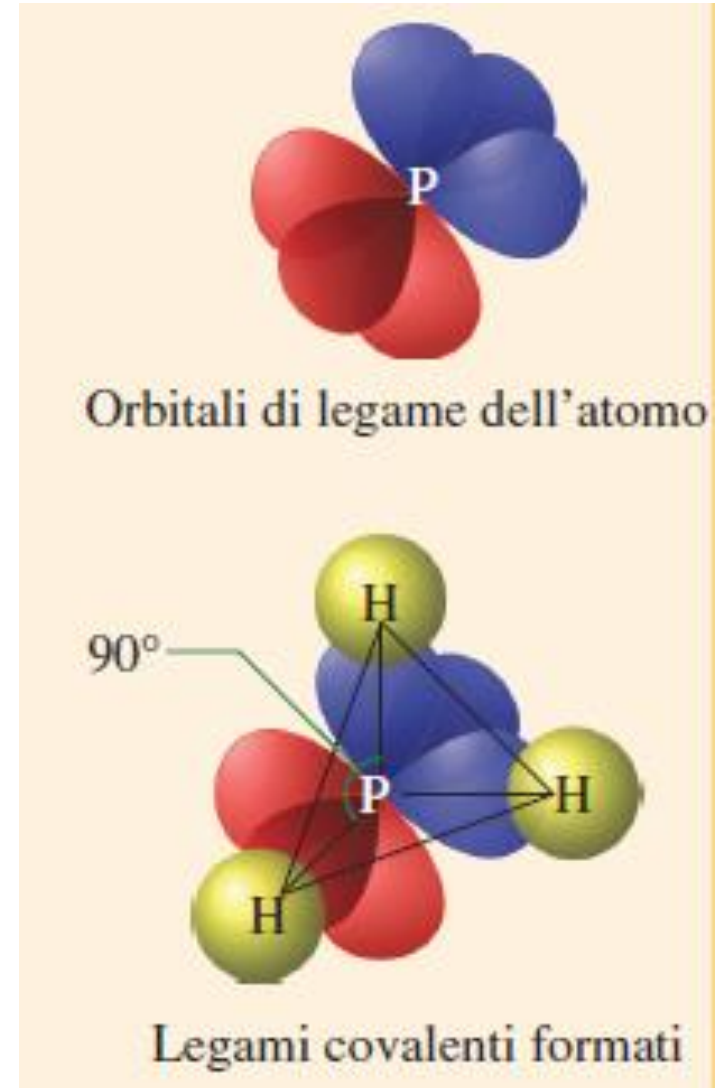


Due legami σ che formano un angolo di 90° come atteso visto che gli orbitali p coinvolti nel legame formano un angolo di 90°

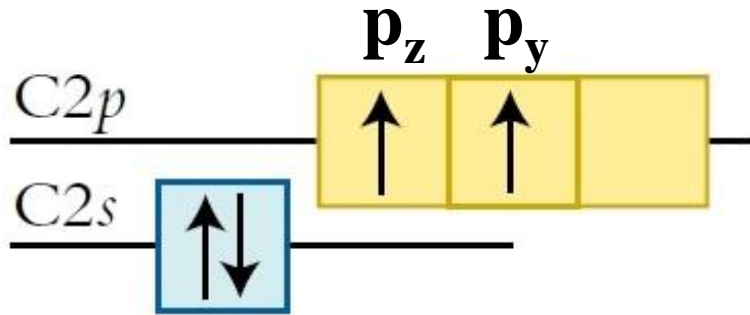
Molecola tetratomica eteronucleare: fosfina



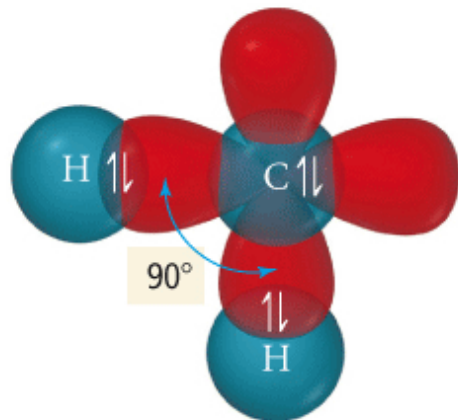
tre legami σ che formano un angolo di 90° tra loro come previsto visto che gli orbitali p coinvolti nel legame formano un angolo di 90°



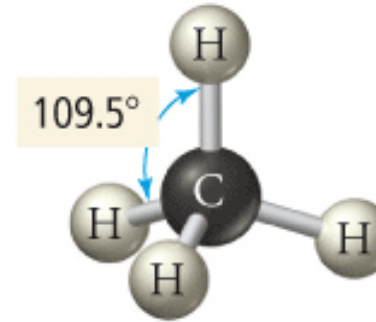
Molecola pentatomica eteronucleare: metano



3 Carbonio, $[\text{He}]2s^22p_x^12p_y^1$



Previsione teorica

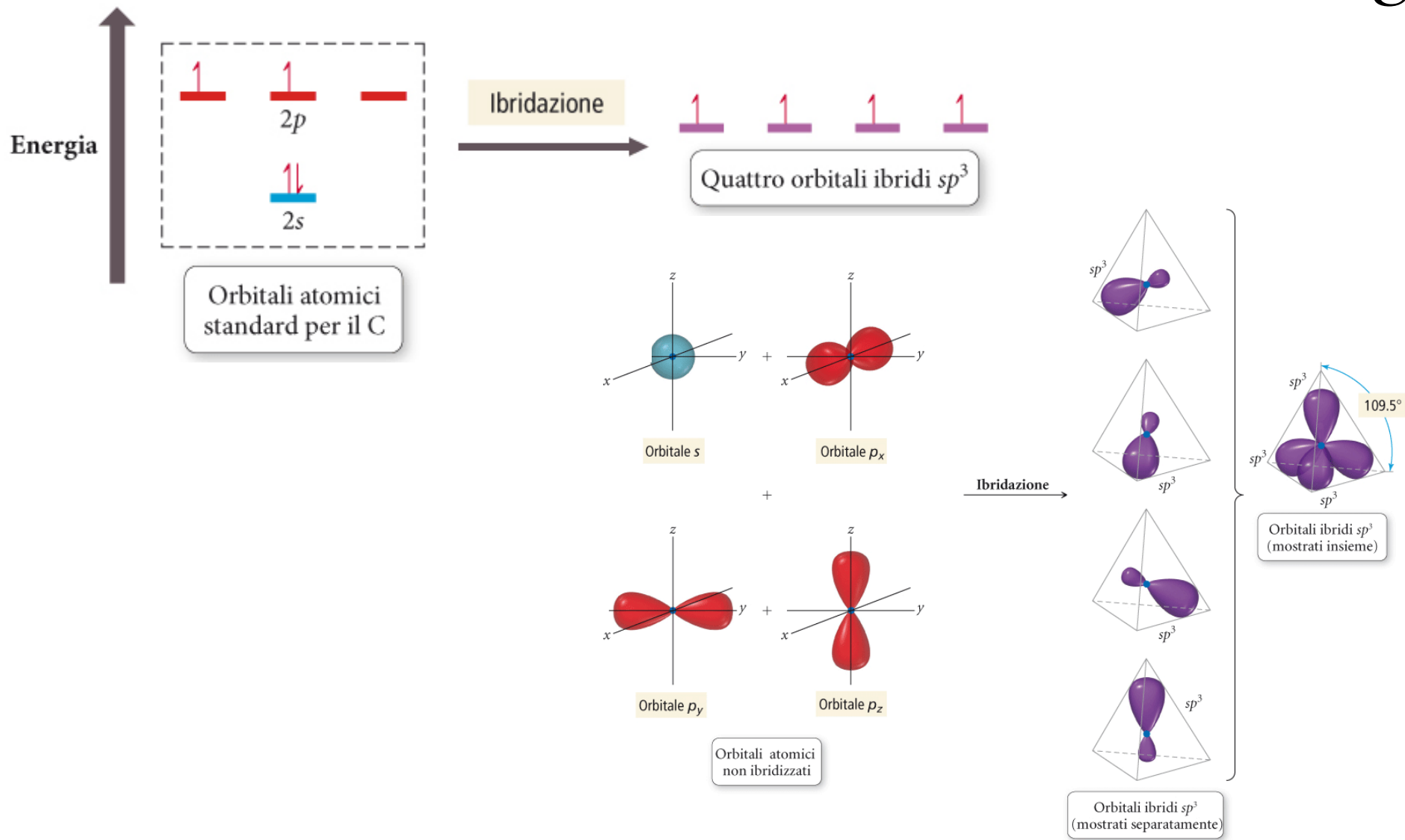


Realtà osservata

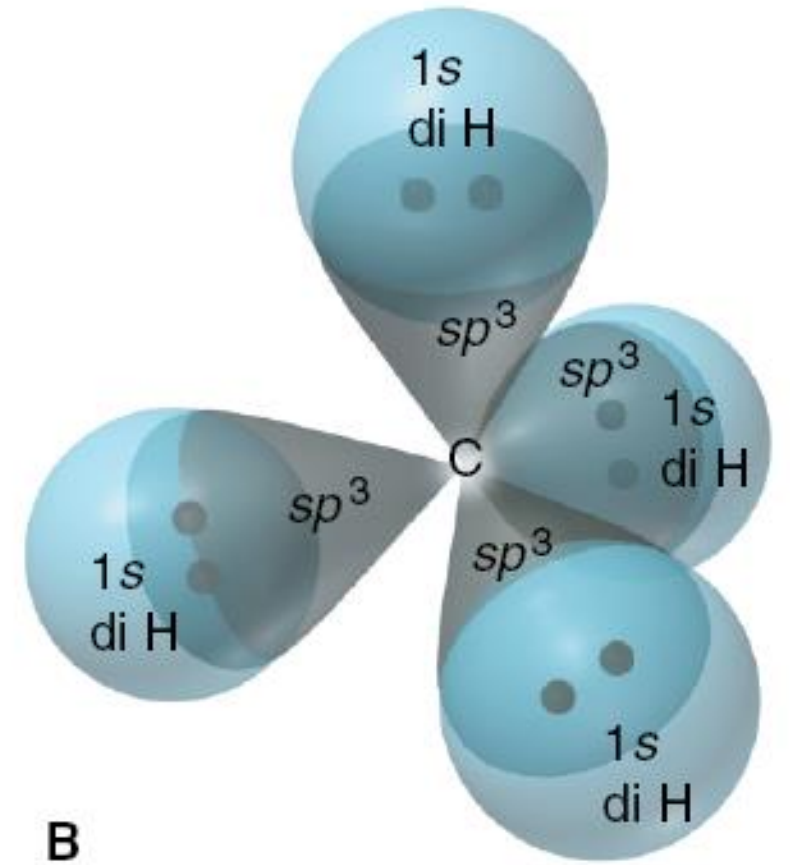
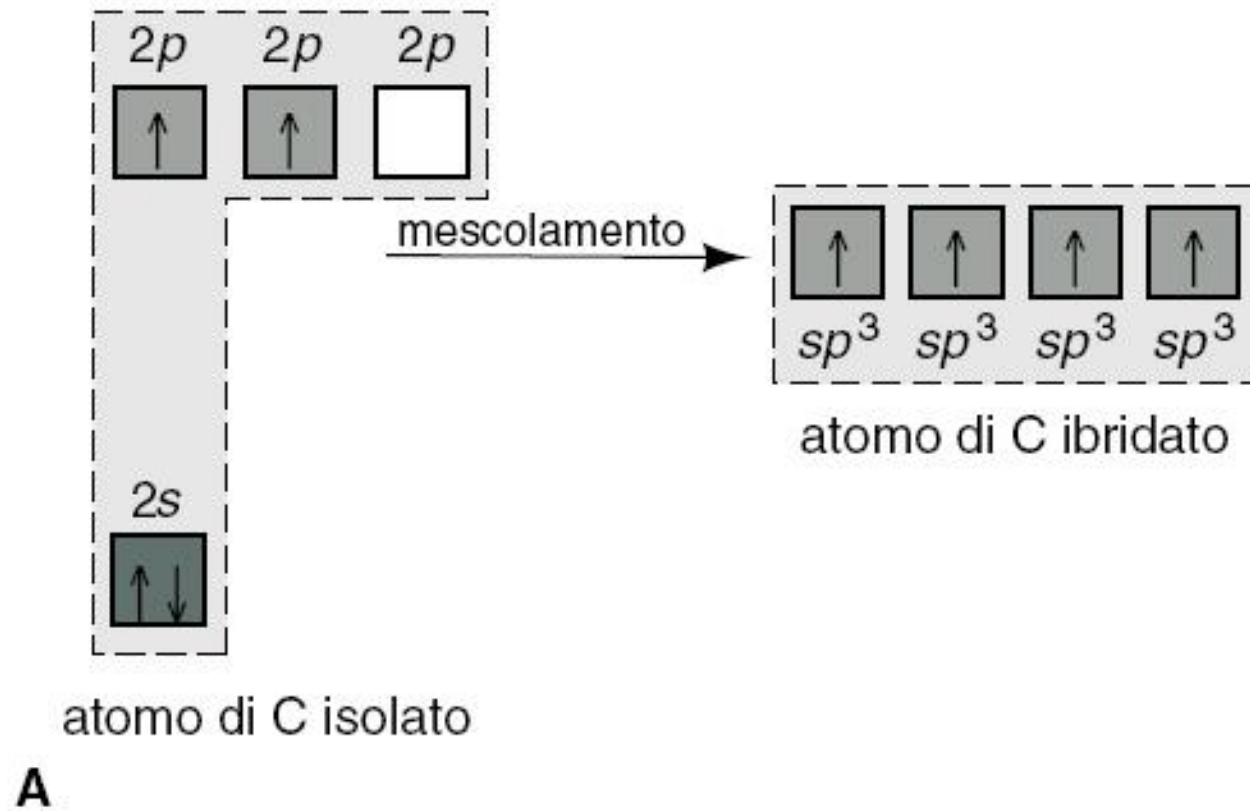
Considerando la configurazione elettronica del carbonio così com'è nell'atomo isolato (tavola periodica) non ottengo una previsione corretta!!

È ragionevole pensare che quando atomi si avvicinano a formare un legame, le configurazioni elettroniche dei singoli atomi possano essere perturbate e si modifichino. In che modo?

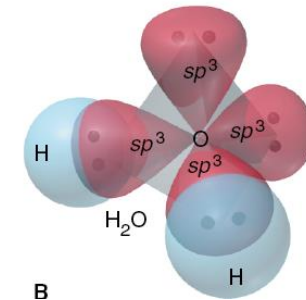
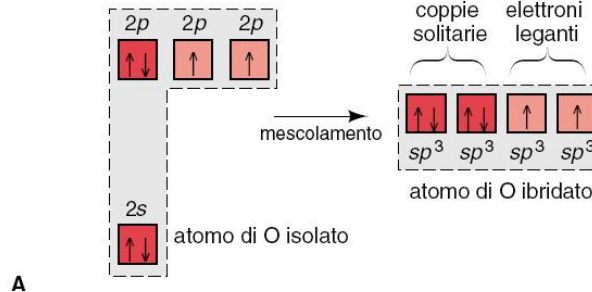
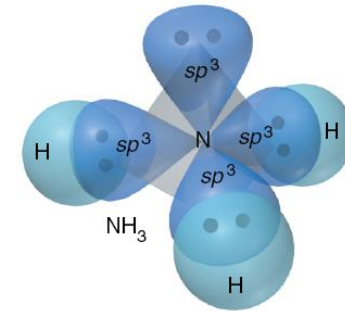
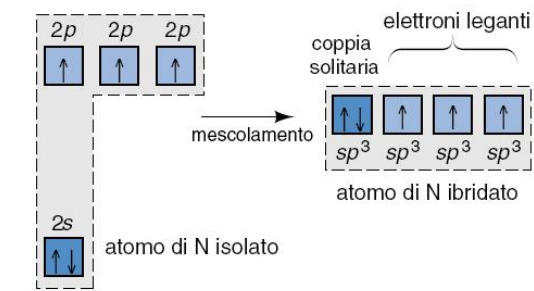
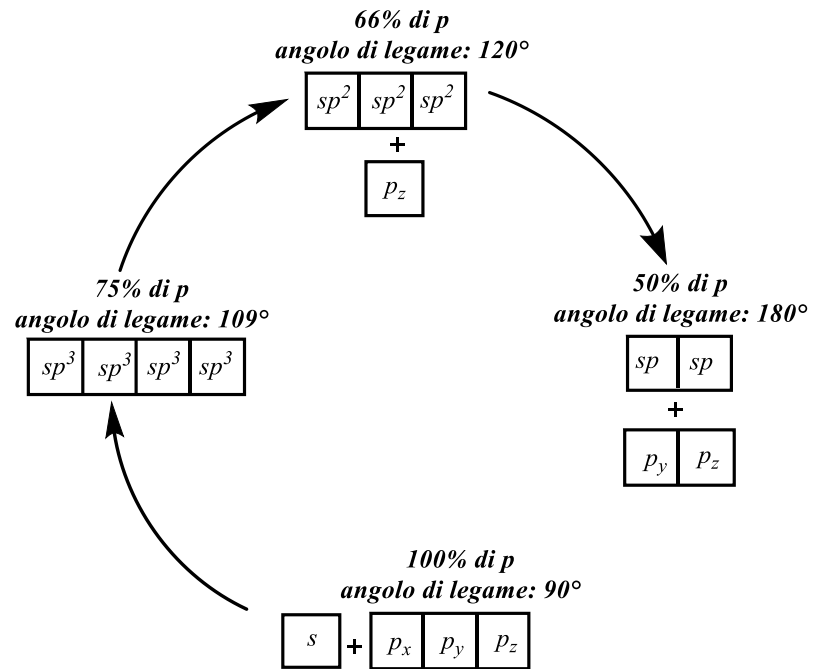
Schema ibridizzazione e forma degli sp^3



orbitali ibridi equivalenti sp^3 : metano

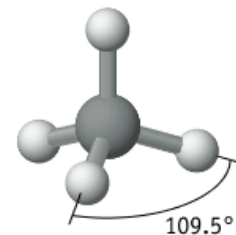


orbitali ibridi sp^3 non equivalenti: ammoniaca e acqua



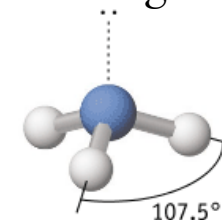
Angoli di legame e percentuale di carattere p : minore è l'angolo di legame, maggiore è il contributo p rispetto quello previsto dall'ibridizzazione

sp^3 tutti uguali



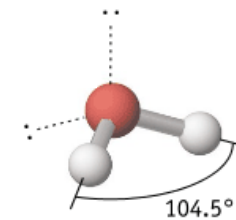
Metano, CH₄

Un sp^3 pieno di non legame



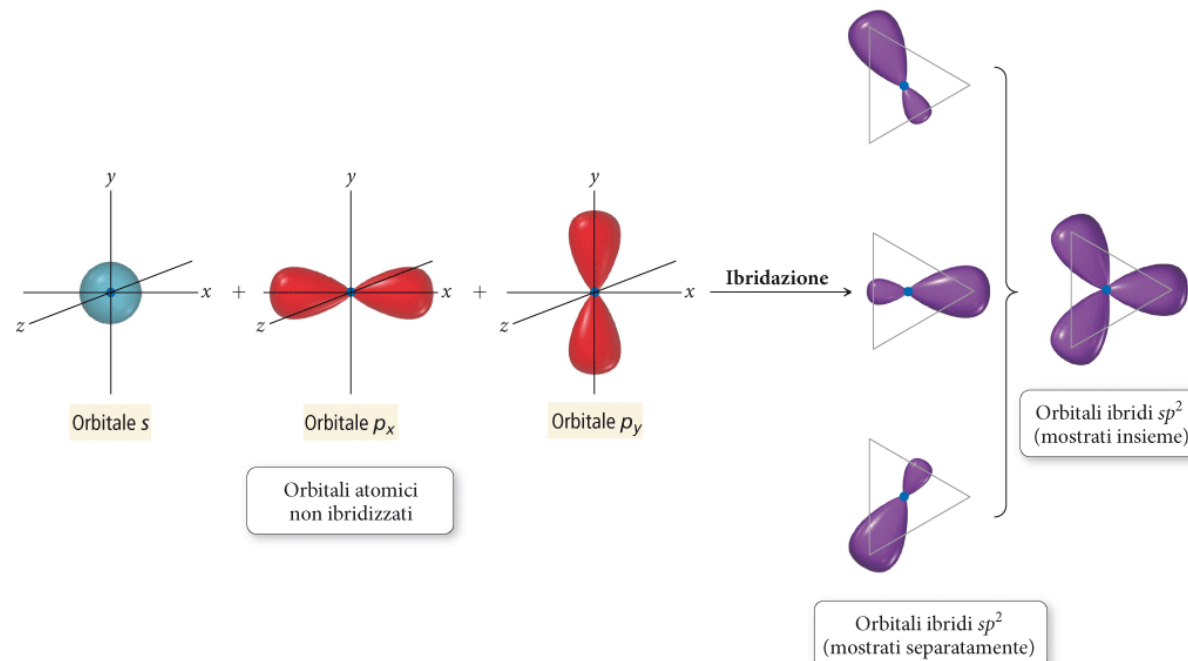
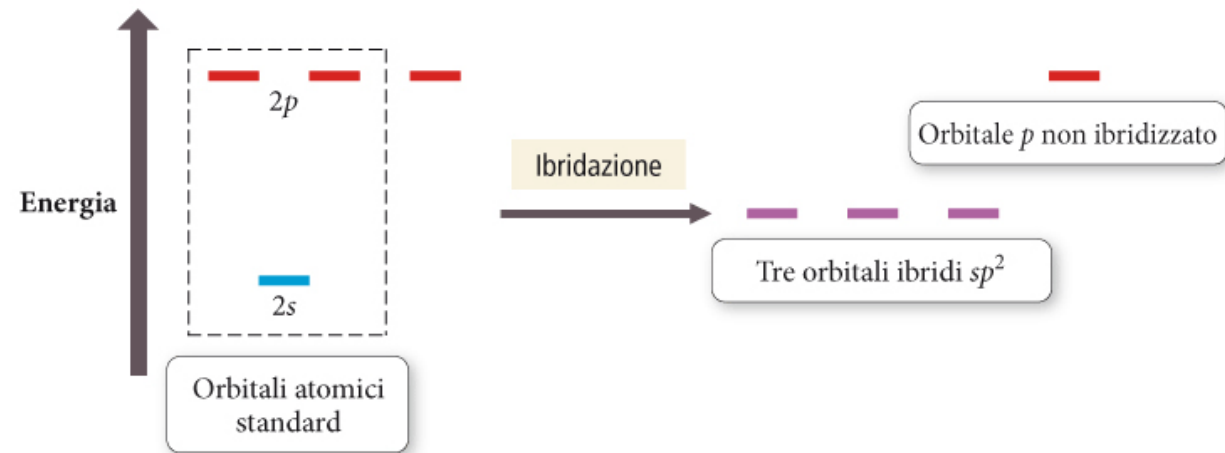
Ammoniaca, NH₃

due sp^3 pieni di non legame



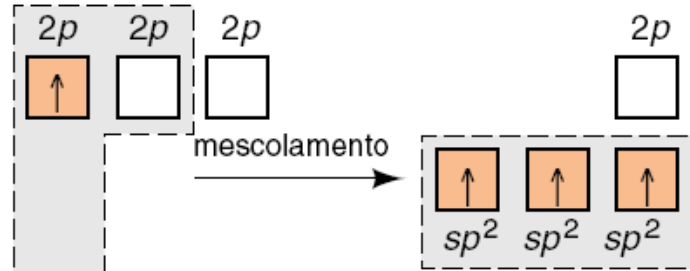
Acqua, H₂O

Schema ibridizzazione e forma degli sp^2



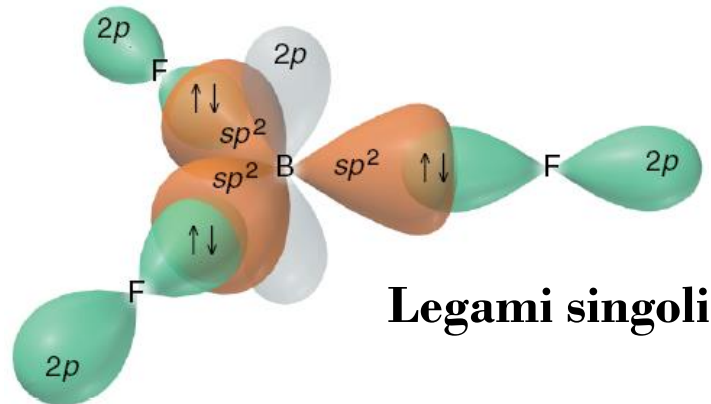
orbitali ibridi sp^2

floruro di boro



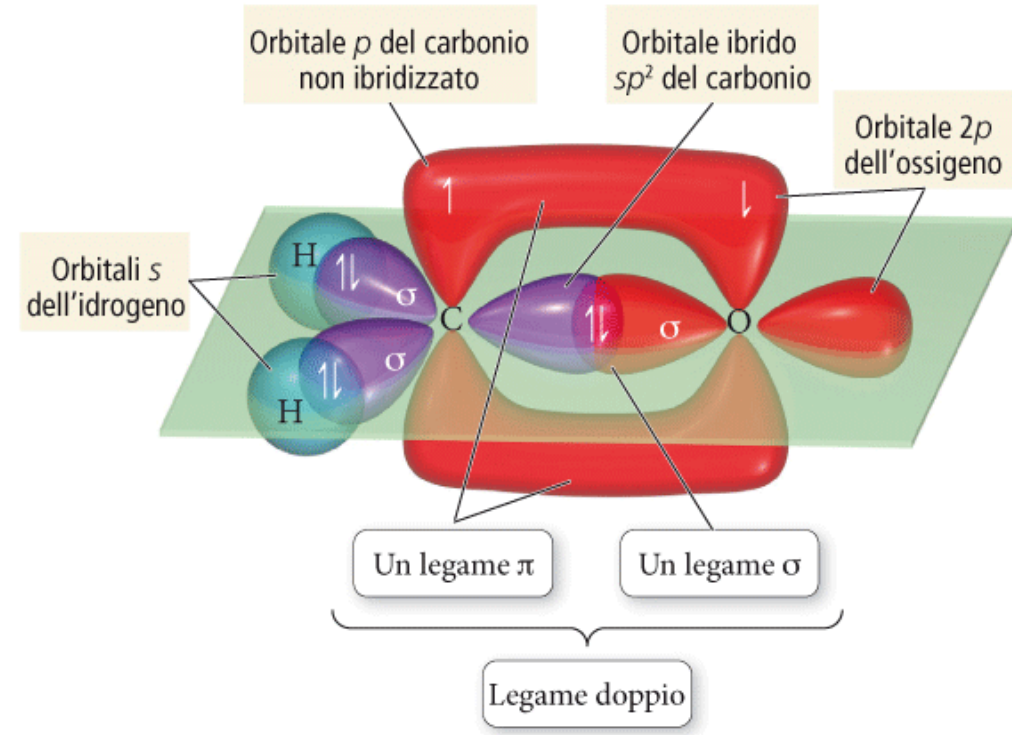
atomo di B isolato

atomo di B ibridato



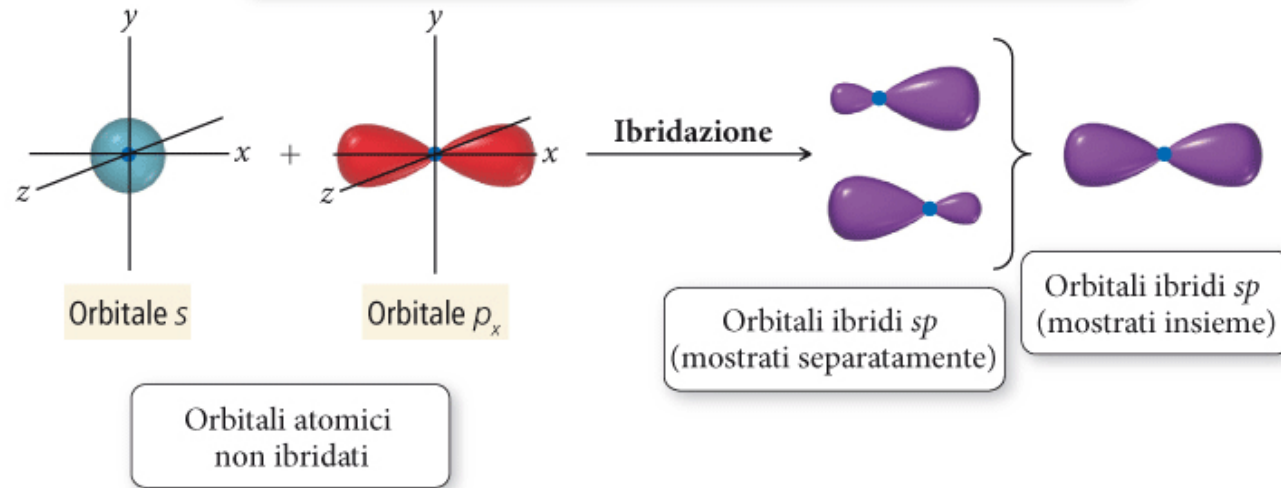
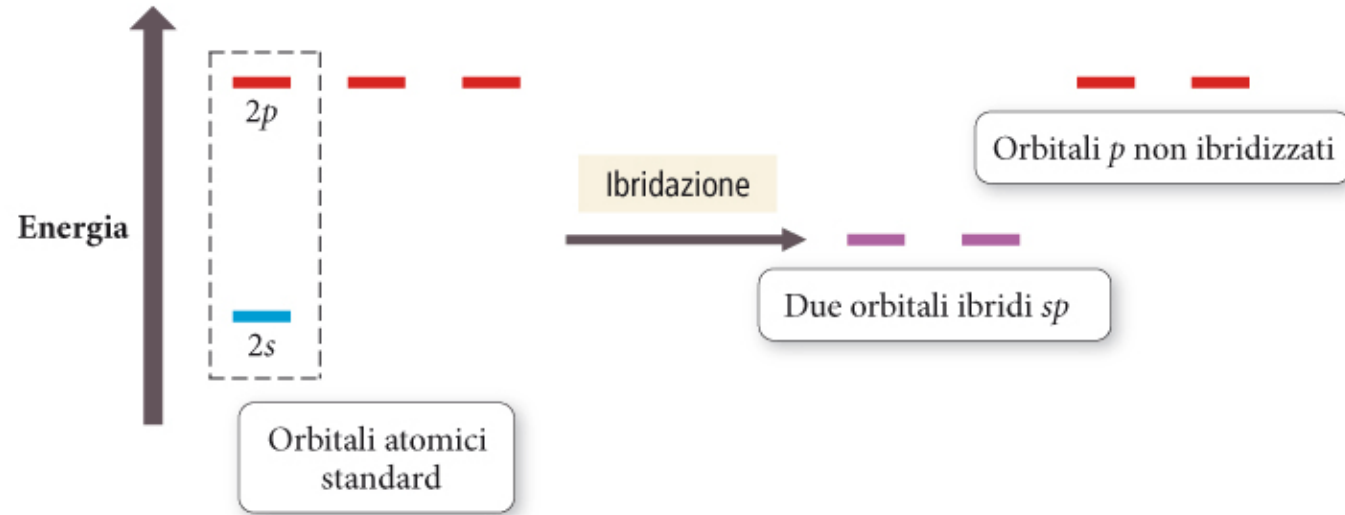
Legami singoli

formaldeide



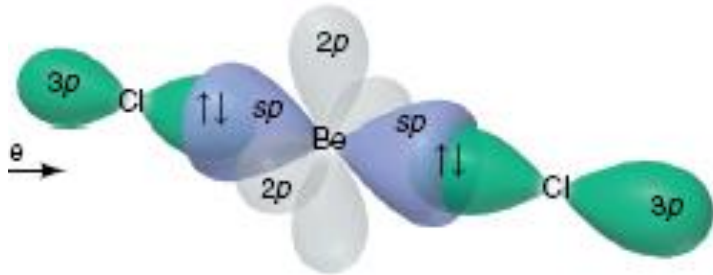
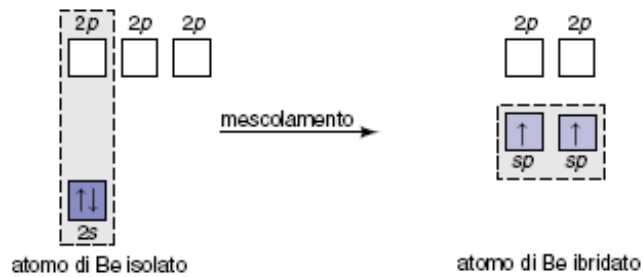
Legame doppio

Schema ibridizzazione e forma degli orbitali sp



orbitali ibridi sp

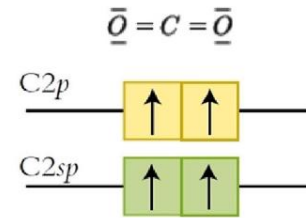
dicloruro di berillio



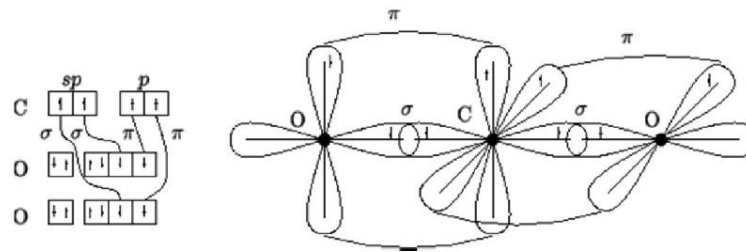
Legami singoli

Anidride carbonica

Geometrie molecolari: CO_2



12 Carbonio ibridizzato sp

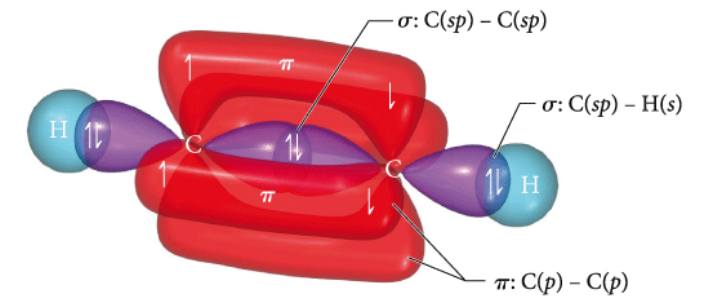


Legami doppi

acetilene



Struttura di Lewis



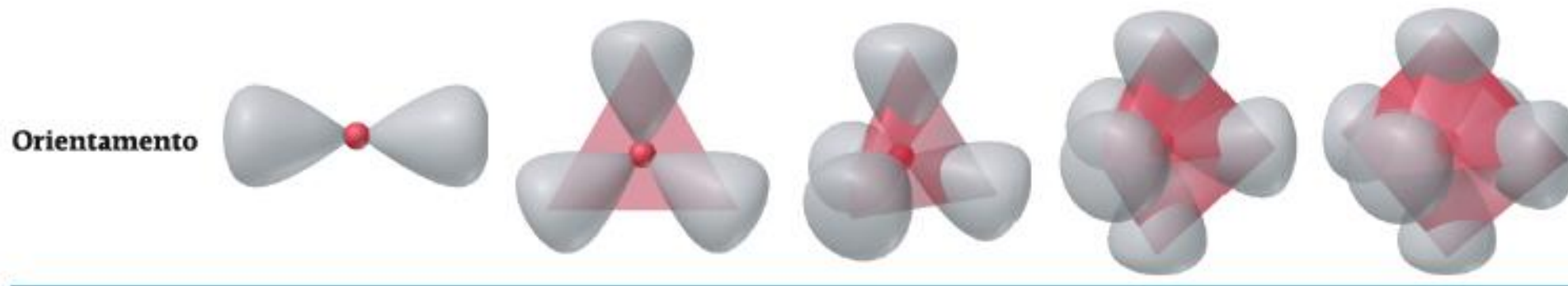
Modello del legame di valenza

Legame triplo

Dalla formula molecolare all'ibridizzazione



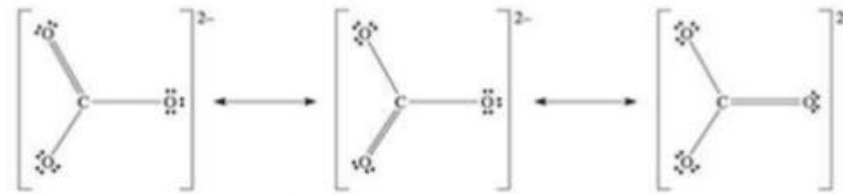
	Lineare	Planare trigonale	Tetraedrica	Bipiramidale trigonale	Ottaedrica
Orbitali atomici mescolati	Uno <i>s</i> Uno <i>p</i>	Uno <i>s</i> Due <i>p</i>	Uno <i>s</i> Tre <i>p</i>	Uno <i>s</i> Tre <i>p</i> Uno <i>d</i>	Uno <i>s</i> Tre <i>p</i> Due <i>d</i>
Orbitali ibridi formati	Due <i>sp</i>	Tre <i>sp²</i>	Quattro <i>sp³</i>	Cinque <i>sp³d</i>	Sei <i>sp³d²</i>
Orbitali non ibridati restanti	Due <i>p</i>	Uno <i>p</i>	Nessuno	Quattro <i>d</i>	Tre <i>d</i>



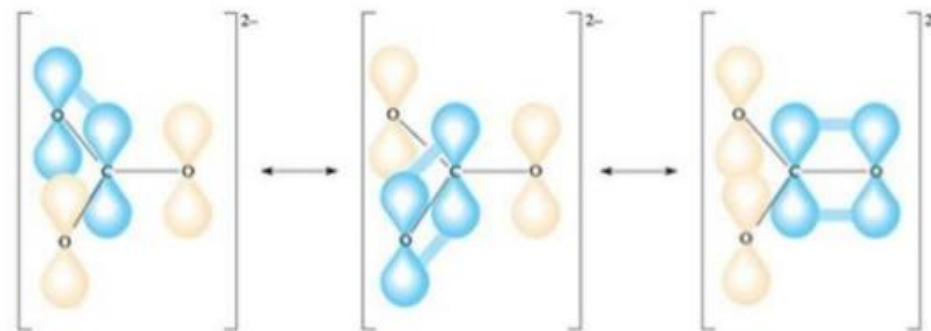
La combinazione di onde nella teoria del legame di Valenza

1. Spiega la formazione del legame covalente in termini di combinazione tra configurazioni equivalenti: energia di scambio
2. Spiega la polarità dei legami in termini di combinazione tra una configurazione covalente ψ_{cov} e una configurazione ionica ψ_{ion}
3. Spiega il concetto di risonanza in termini di combinazione tra configurazioni elettroniche possibili ed equivalenti (esempio dello ione carbonato)

Ione carbonato



(a) Formule di Lewis per le strutture di risonanza



(b) Sovrapposizione degli orbitali p nelle strutture di risonanza

$$\Psi_{tot} = \Psi_1 + \Psi_2 + \Psi_3$$

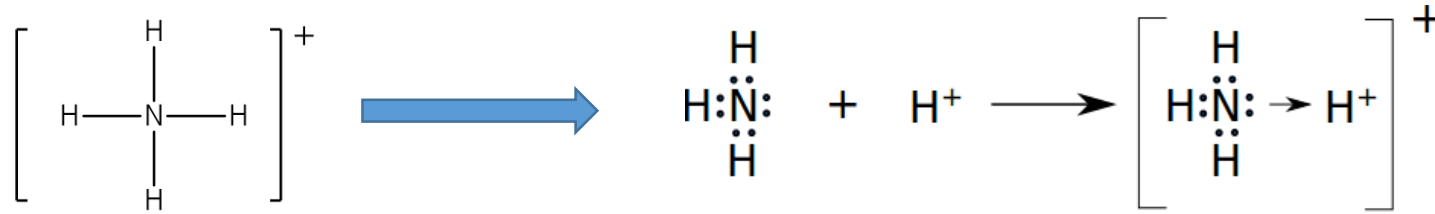
Nella cornice quantistica il concetto di risonanza si sposa felicemente con la natura ondulatoria degli elettroni (combinare configurazioni elettroniche è come mescolare dei colori: il risultato finale dipende dagli ingredienti usati)

Legame dativo

Il modello di legame fin qui visto prevede la sovrapposizione di due orbitali semipieni. Esiste un altro modello di legame che prevede la sovrapposizione di un orbitale pieno ed uno vuoto: il legame dativo

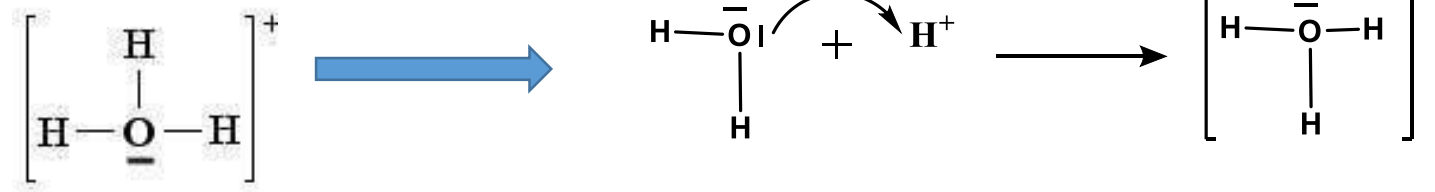


Ione ammonio

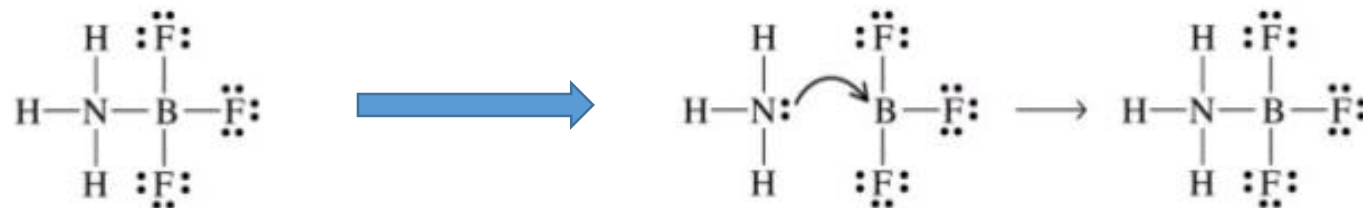


- Il legame dativo non è un tipo diverso di legame covalente. Non è infatti possibile distinguere le due tipologie.

Ione idronio



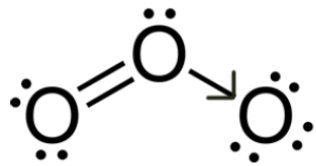
- Il modello basato sul legame dativo è utile per descrivere le proprietà acido basiche delle molecole e per descrivere la formazione dei complessi di coordinazione



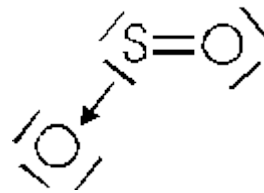
Esempi di legami dativi

È utile usare il modello di legame dativo come facile strumento di derivazione di alcune formule di Lewis

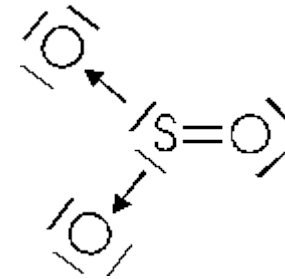
ozono



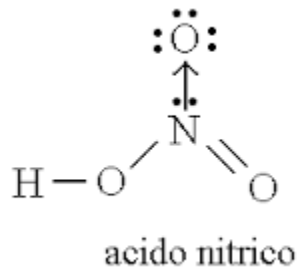
Anidride solforosa



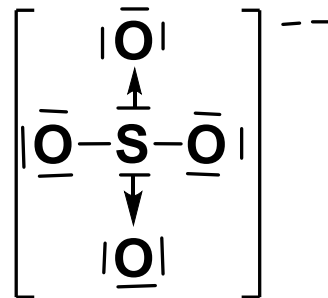
Anidride solforica



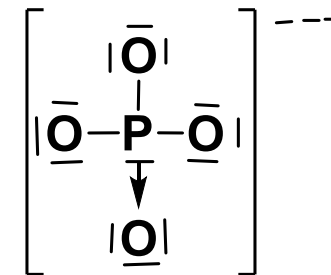
Acido nitrico



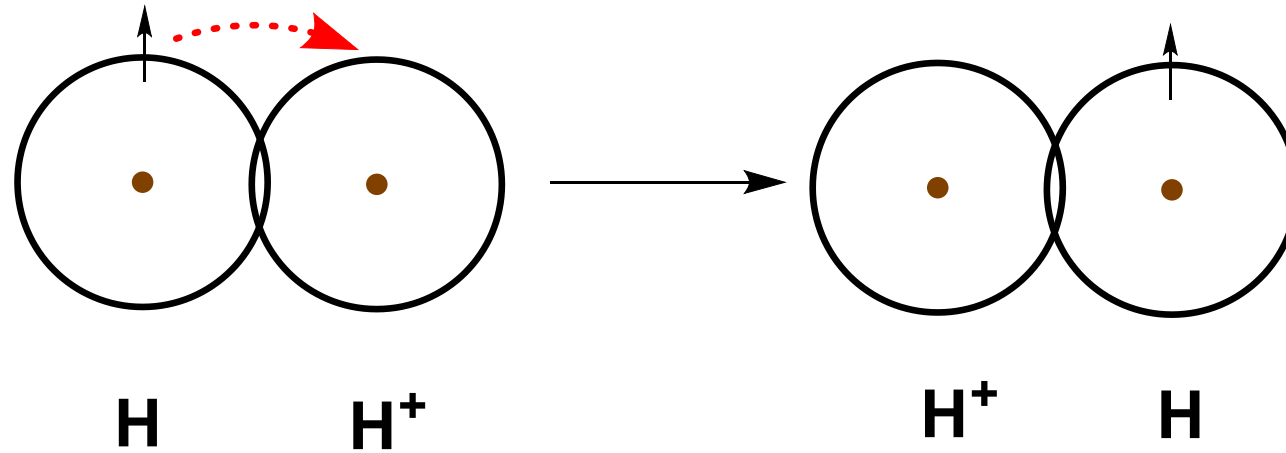
Ione solfato



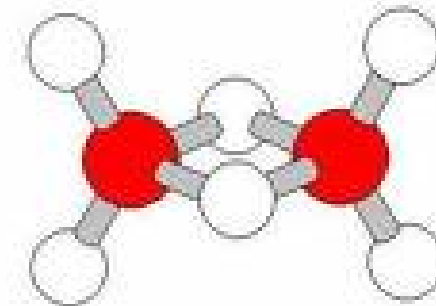
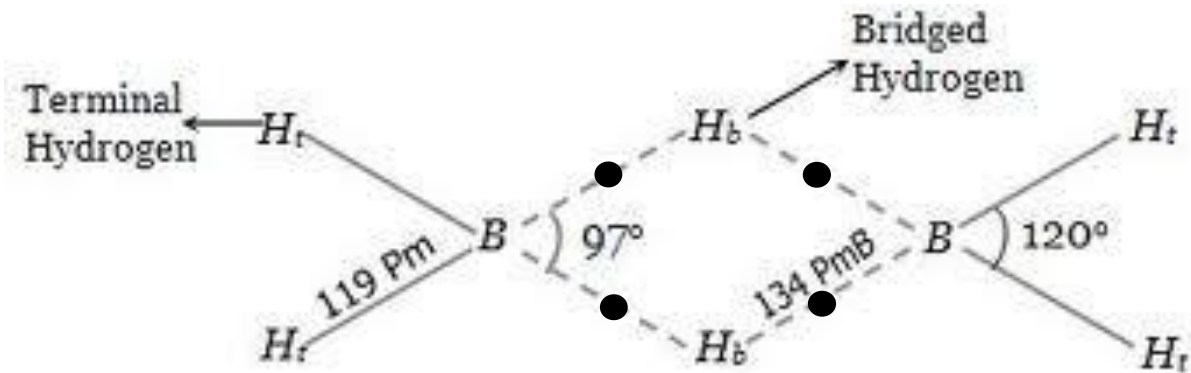
Ione fosfato



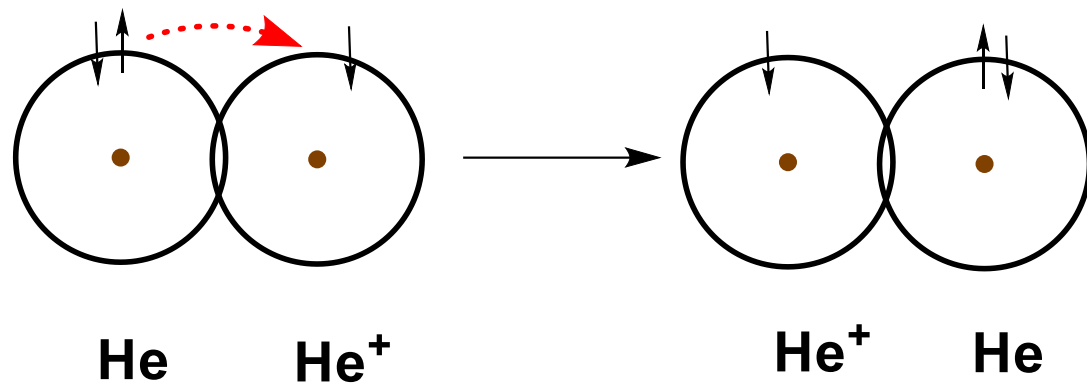
Molecola ione di idrogeno: legame ad un elettrone



diborano



Molecola ione di elio: legame a tre elettroni

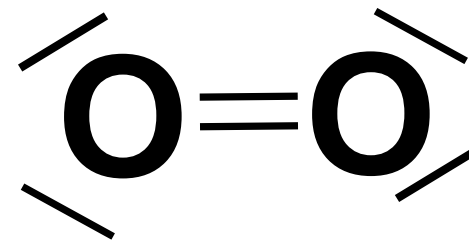


L'ossigeno è paramagnetico. Quindi ha almeno un elettrone spaiato. In realtà ne ha due spaiati e con uguale spin

Il legame a tre elettroni «vale» metà di un legame a due elettroni in termini di forza di legame. Per questo motivo l'ordine di legame in O₂ è 2 come previsto da Lewis

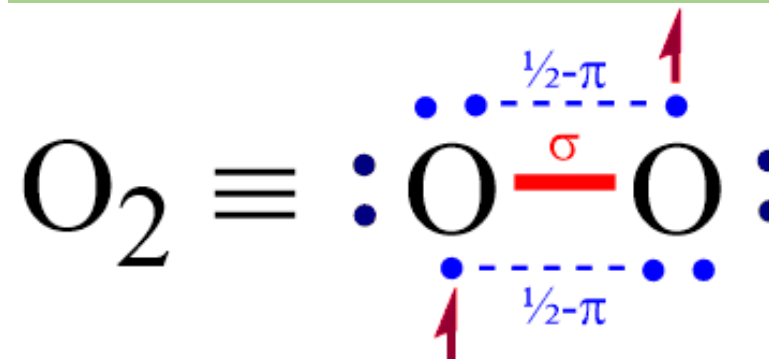
Secondo Lewis

Prevede correttamente l'ordine di legame, ma non le proprietà magnetiche



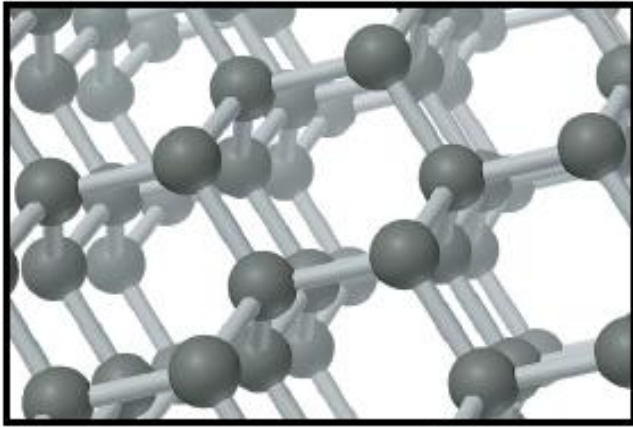
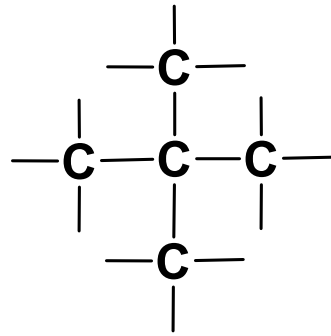
Secondo VB

Prevede anche le proprietà magnetiche

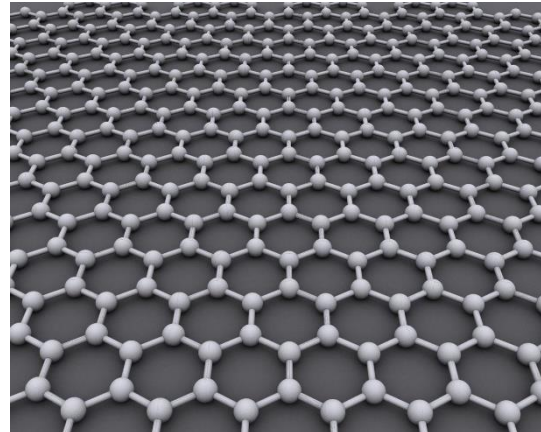
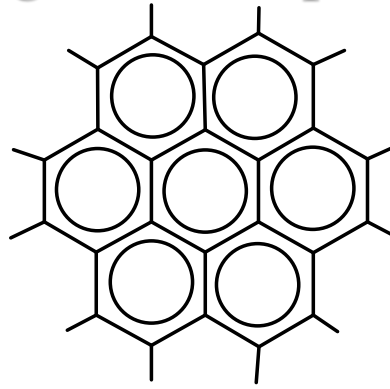


Reticoli covalenti

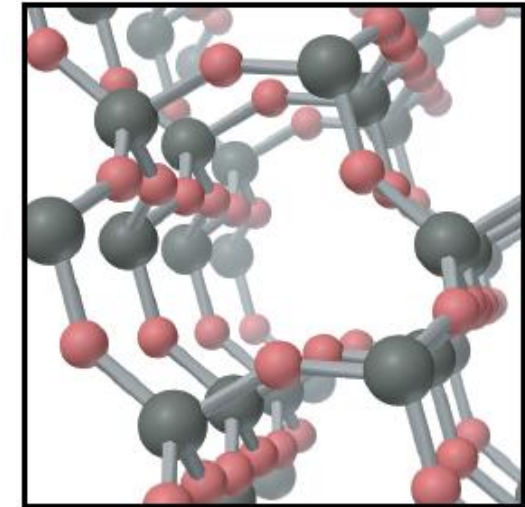
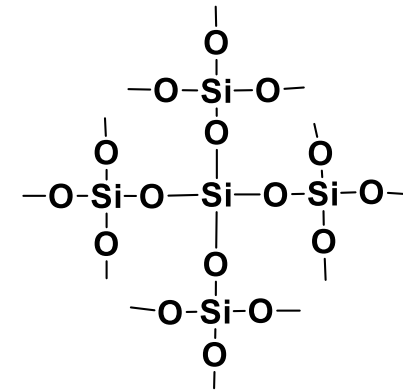
Diamante C sp^3



grafene C sp^2



quarzo



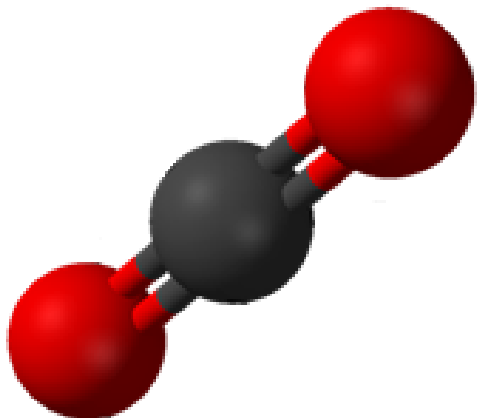
A Quarzo



Silicio Ossigeno

Differenze inaspettate: CO_2 e SiO_2

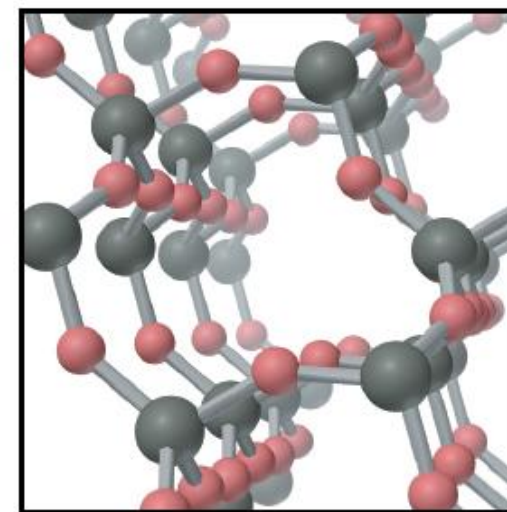
CO_2 , molecola covalente



**C ibridizzato sp ,
forma anche legami doppi**

Scendendo lungo un gruppo diventa più difficile la formazione di legami multipli a causa dell'aumento delle dimensioni degli atomi che non permettono sovrapposizioni «laterali» efficaci

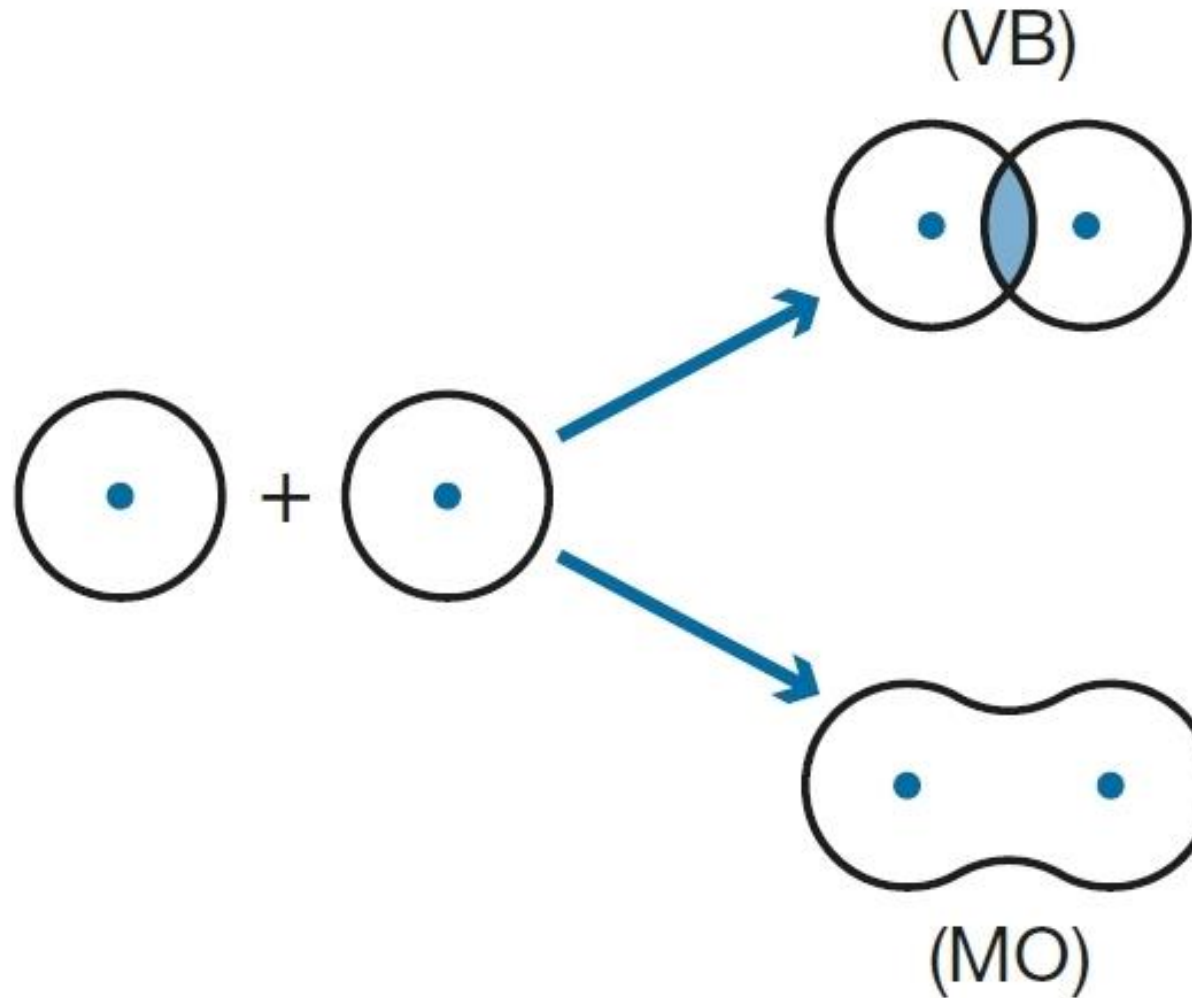
SiO_2 , reticolo covalente



A Quarzo ● Silicio ● Ossigeno

**Si ibridizzato sp^3 ,
forma solo legami singoli**

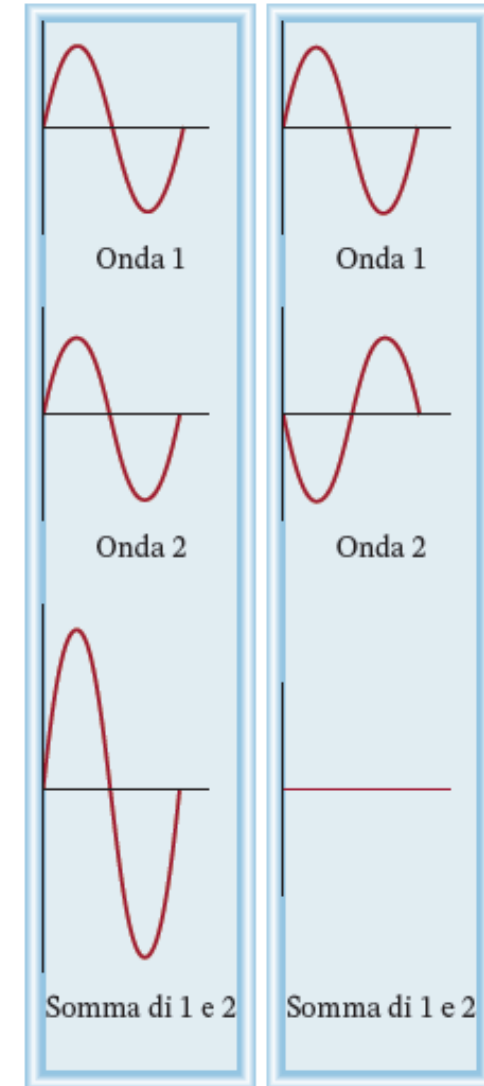
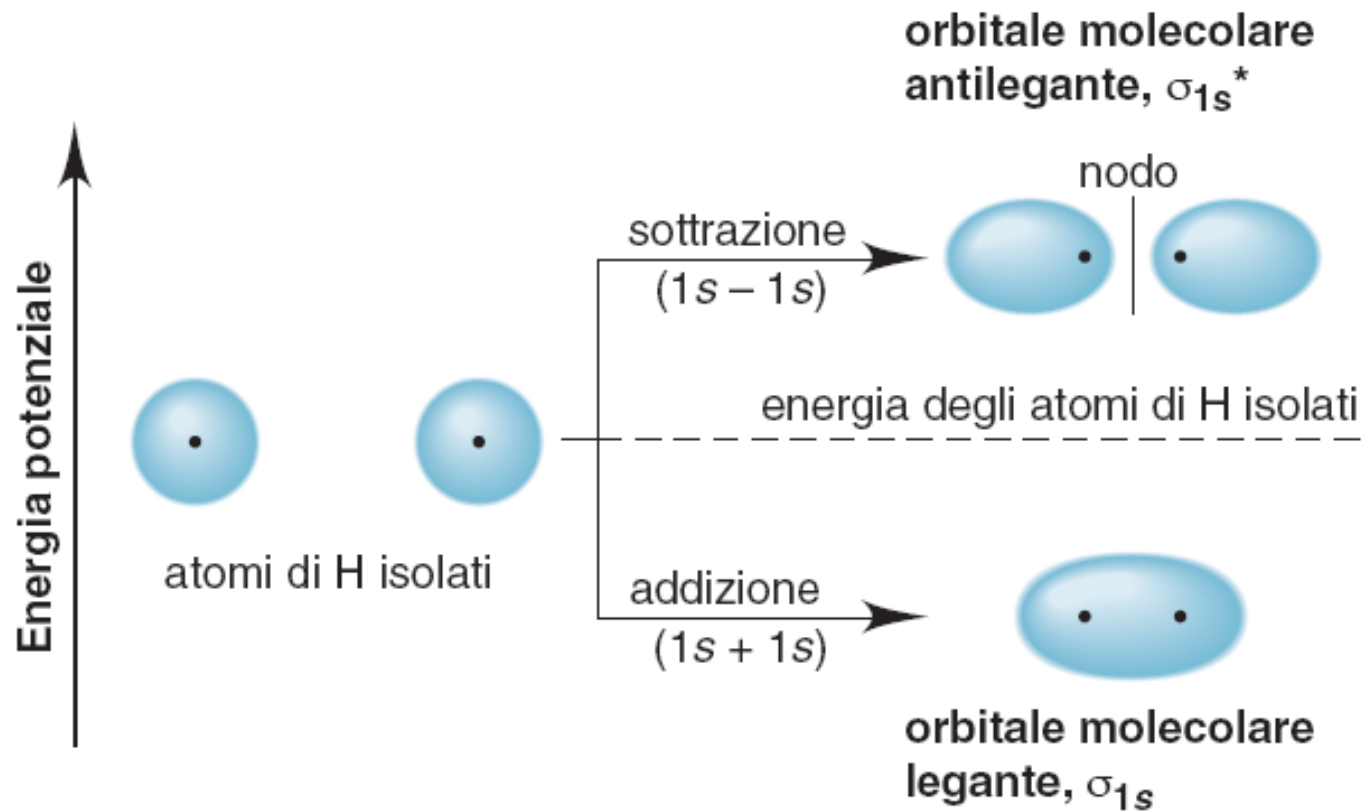
Teoria dell'orbitale molecolare MO



Gli orbitali atomici si sovrappongono, ma non perdono la loro identità

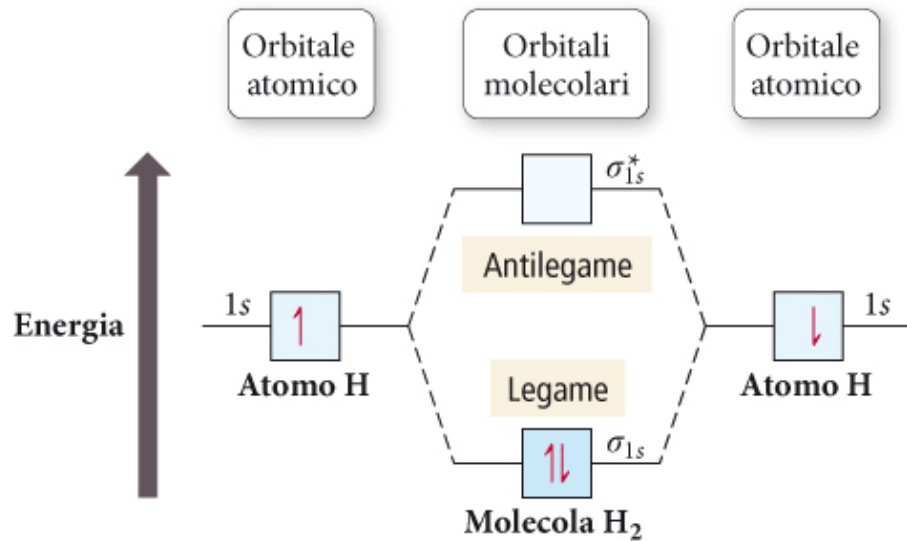
Gli orbitali atomici si sovrappongono, perdono la loro identità e formano orbitali molecolari

Interferenza costruttiva e distruttiva tra orbitali



Anche nella teoria MO, gli orbitali molecolari sono classificati dalla loro simmetria (nei casi di molecole lineari, σ e π)

Gli orbitali molecolari



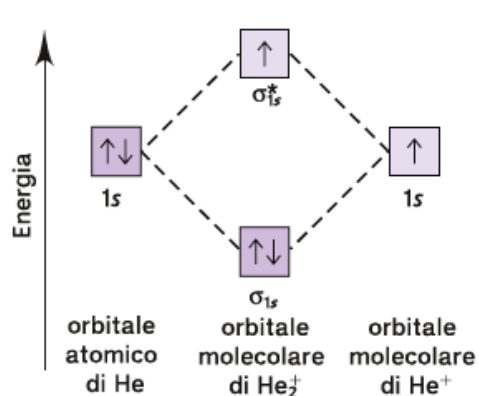
Il numero di orbitali molecolari che si formano è uguale sempre al numero di orbitali atomici che si sovrappongono

Gli orbitali molecolari si «popolano» con le stesse regole dell'aufbau: principio di esclusione Pauli e regola di Hund

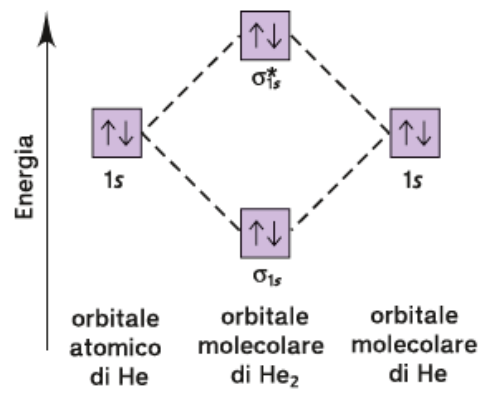
Gli orbitali molecolari ad energia inferiore rispetto gli orbitali atomici da cui derivano sono detti di legame, quelli ad energia superiore sono detti di anti legame

$$\text{ordine di legame} = \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l} \text{numero di} \\ \text{elettroni in} \\ \text{OM leganti} \end{array} - \begin{array}{l} \text{numero di elettroni} \\ \text{in OM antileganti} \end{array} \right)$$

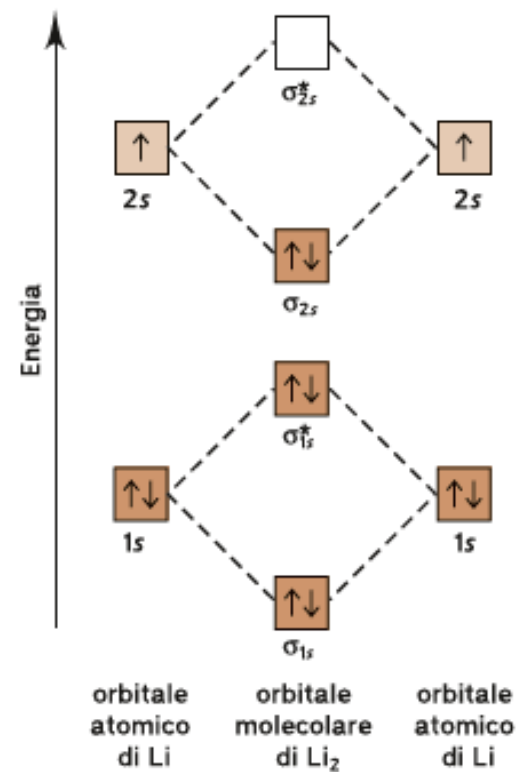
Gli orbitali molecolari sono «diffusi» su tutta la molecola, come si fa a sapere l'ordine di legame tra due atomi?



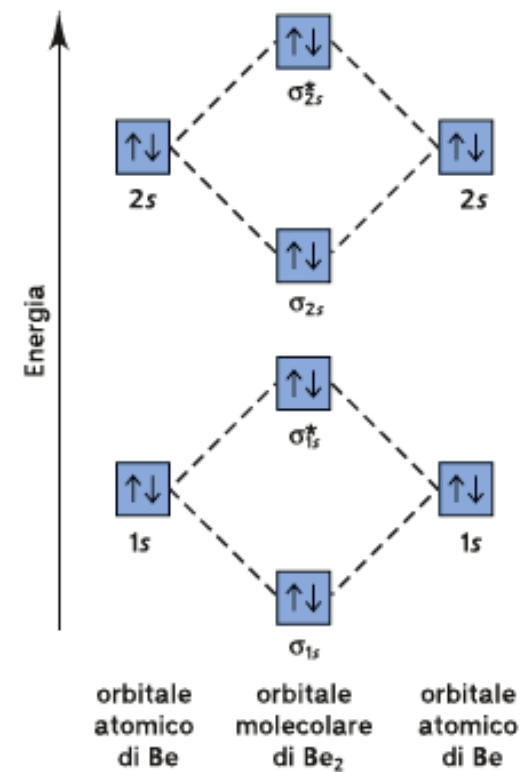
A Ordine di legame di $\text{He}_2^+ = \frac{1}{2}$



B Ordine di legame di $\text{He}_2 = 0$



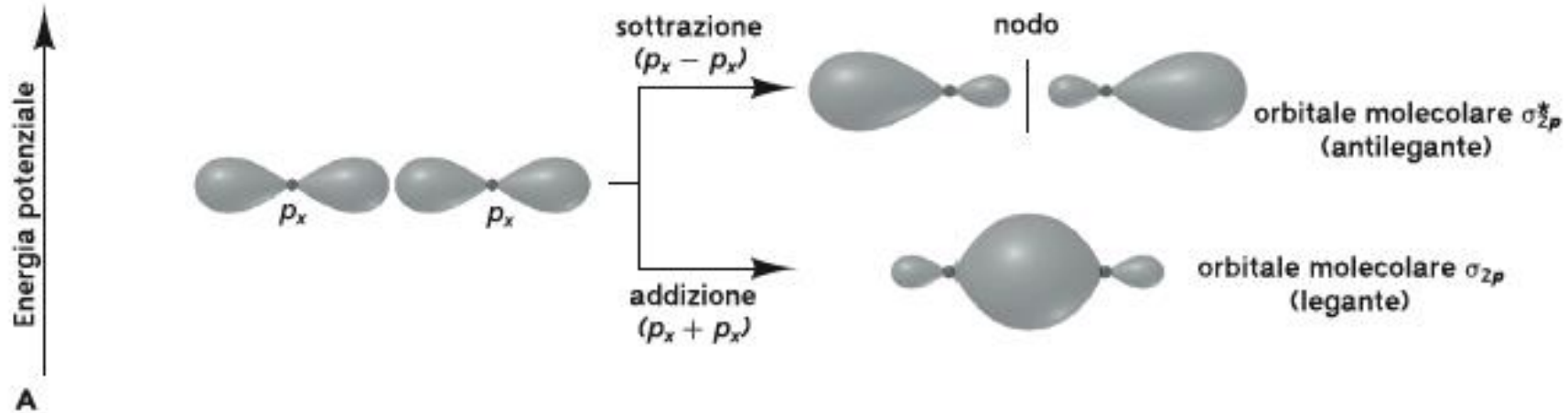
A Ordine di legame di $\text{Li}_2 = 1$



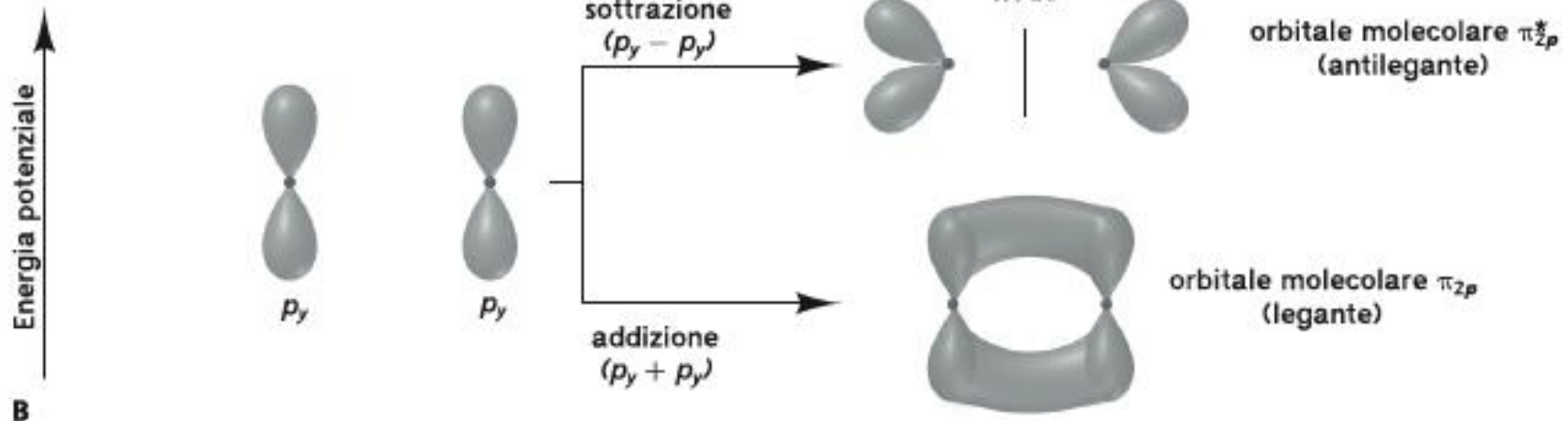
B Ordine di legame di $\text{Be}_2 = 0$

Sebbene gli orbitali 2s siano uguali per simmetria agli orbitali 1s, non si sovrappongono tra loro perché gli orbitali 2s sono troppo alti in energia rispetto ai 1s

Schema di sovrapposizione tra orbitali p

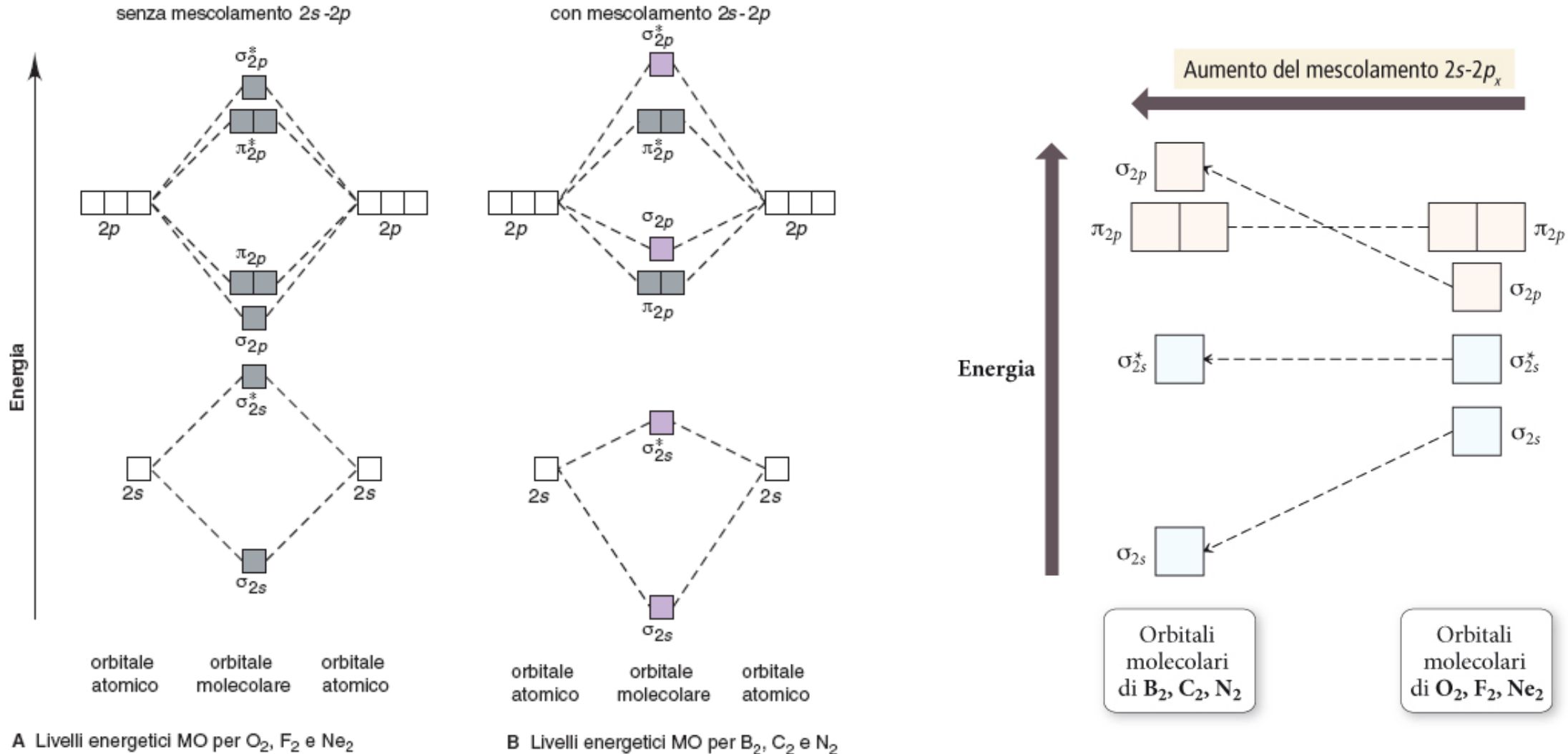


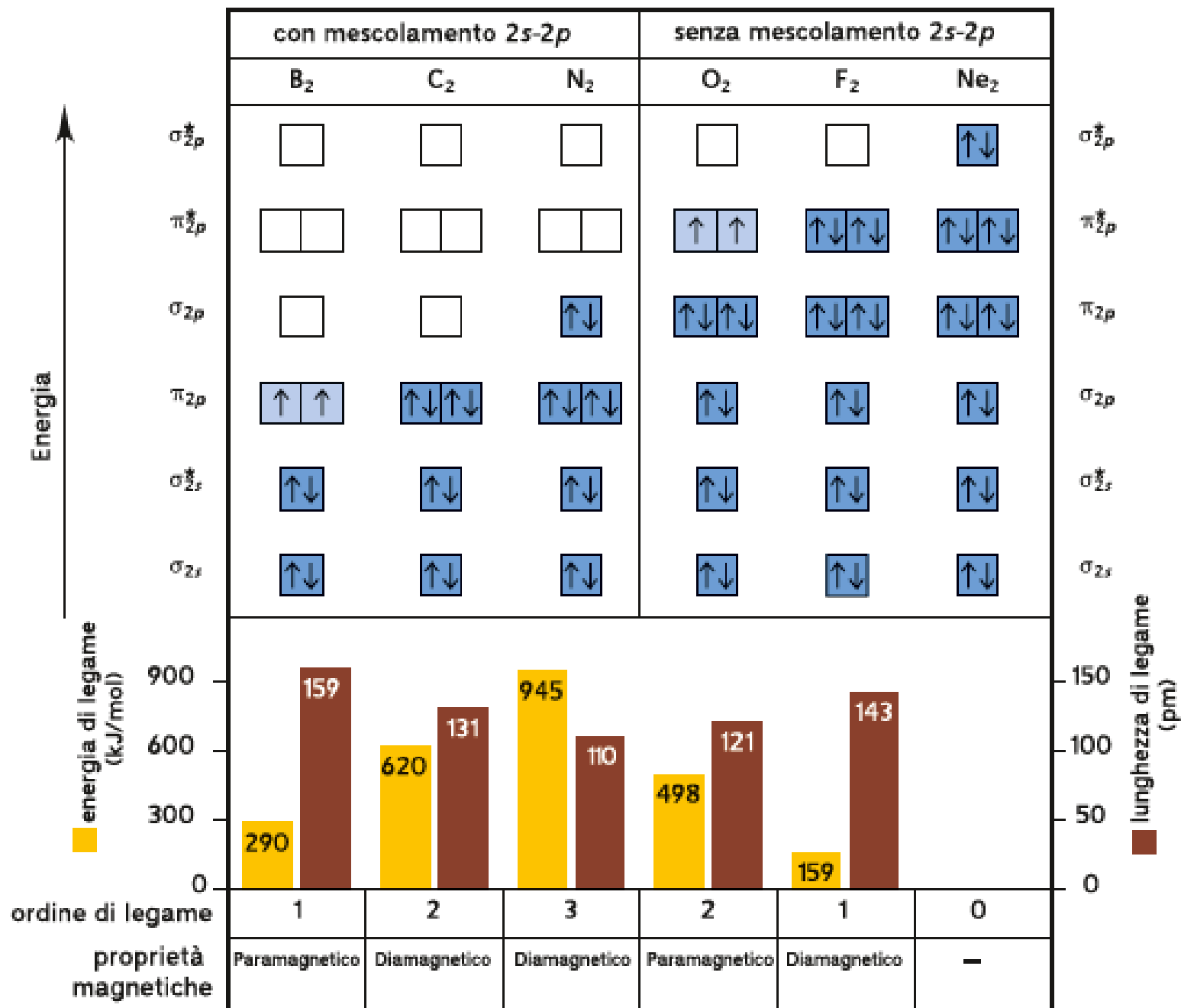
Gli orbitali p che si sviluppano lungo l'asse di legame formano MO σ e possono mischiarsi con gli s dello stesso guscio perché condividono la stessa simmetria



Gli orbitali p che si sviluppano fuori dall'asse di legame formano MO π e non possono mischiarsi con gli altri p e gli s dello stesso guscio (simmetria differente)

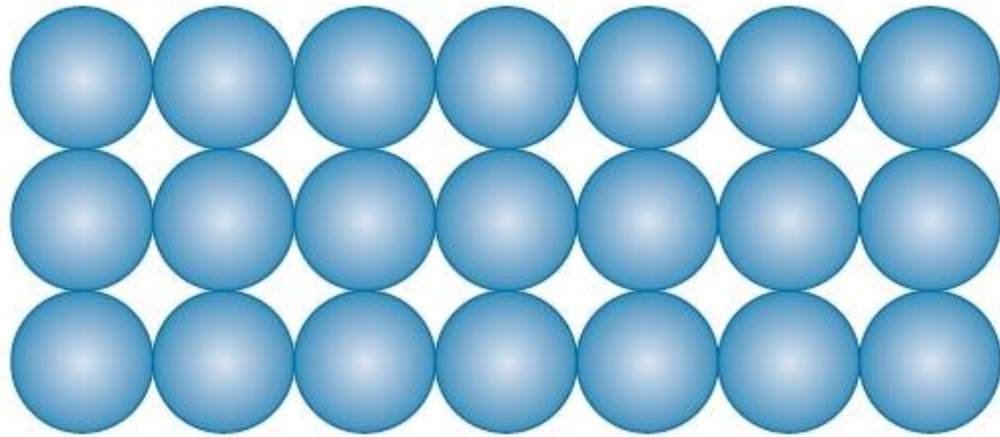
Molecole biatomiche del 2° periodo gruppi p



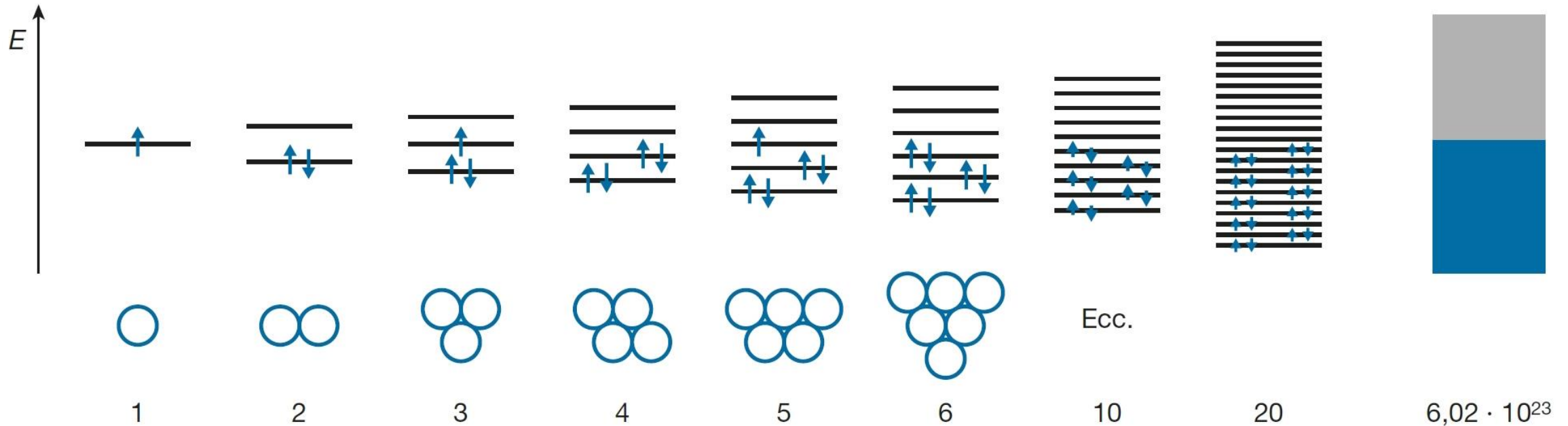


«riempimento» e proprietà delle molecole biatomiche del secondo periodo del gruppo p

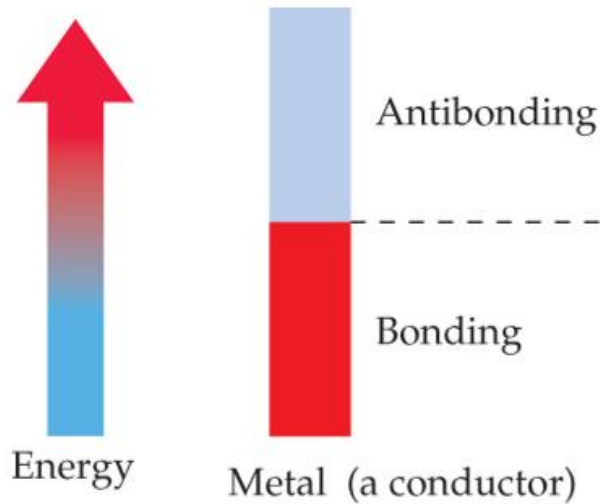
Teoria MO applicata al legame metallico



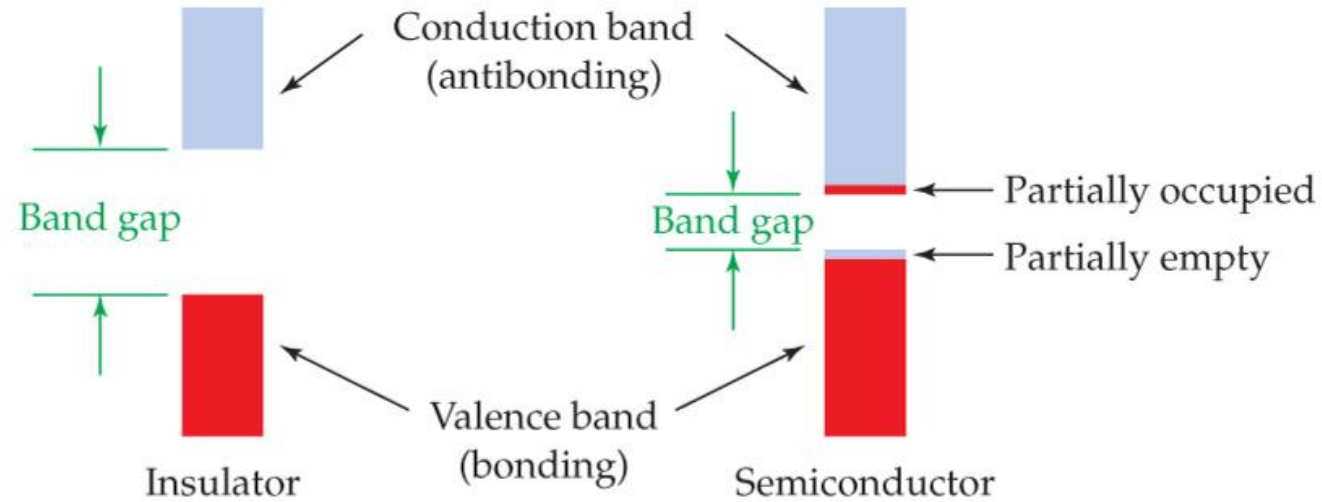
In un reticolo esteso, gli elettroni di valenza possono interagire attraverso una catena di sovrapposizioni tra orbitali vicini formando le bande



(a) A metallic conductor has a partially filled band.



(b) An electrical insulator has a filled valence band and an empty conduction band, which are separated in energy by a large band gap.



(c) A semiconductor has a band gap that is smaller than the one in an insulator, so the conduction band is partially occupied with a few electrons and the valence band is partially empty.