

Testi consigliati

- •K. Peter C. Volhardt Neil E. Schore Chimica Organica- Zanichelli
- John McMurry Fondamenti di chimica organica-Zanichelli
- W. H. Brown & C. S. Foote, Chimica Organica, EdiSES
- • P. Y. Bruice, Chimica Organica, EdiSES.
- • T. W. Graham Solomons, Organic Chemistry, J. Wiley&Sons.

INTRODUZIONE ALLA CHIMICA ORGANICA

- La struttura dell'atomo e la tavola periodica
- I legami chimici- Ionico, covalente, metallico
- La scala dell'elettronegatività e I legami
- I simboli di Lewis – regola dell'ottetto
- Cariche formali
- Formula molecolare e di struttura
- Geometria molecolare, la forma delle molecole
- La teoria VSEPR
- Ibridazione
- Isomeri
- Strutture di risonanza

CHIMICA ORGANICA

La chimica organica è presente in ogni aspetto della nostra vita.

- biomolecole:

- proteine
- DNA

Biochimica

- cibo

Chimica Industriale

- vestiti

- medicine

Chimica Farmaceutica

-

Origini della chimica organica

Torben Bergman 1770 è stato il primo a distinguere la chimica organica dalla chimica inorganica.

It was thought that organic compounds must contain some “vital force” because they were from living sources.

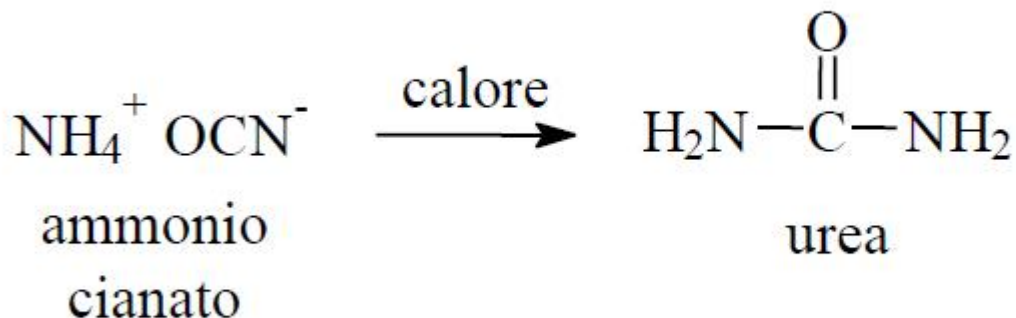
La prima definizione di **chimica organica** e di composti organici si deve Jacob Berzelius nel 1807: i composti organici sono quelli **elaborati dagli organismi viventi** (animali e vegetali) e costituiti prevalentemente da carbonio e la chimica organica è quella scienza che studia i comportamenti chimici e fisici dei composti organici.

Origini della chimica organica

Because of “Vital force”, it was thought that organic compounds could not be synthesized in laboratory like inorganic compounds.

Vecchia: “derivata da organismi viventi”

- Nuova: “la chimica dei composti del carbonio”
 - Da inorganico a organico, Wöhler, 1828



Friedrich Wöhler
1800 – 1882

CHIMICA ORGANICA

La disciplina “chimica organica” organizza i composti organici sulla base della loro struttura.

- Ne studia poi la reattività.
- E correla struttura con reattività.

STRUTTURA



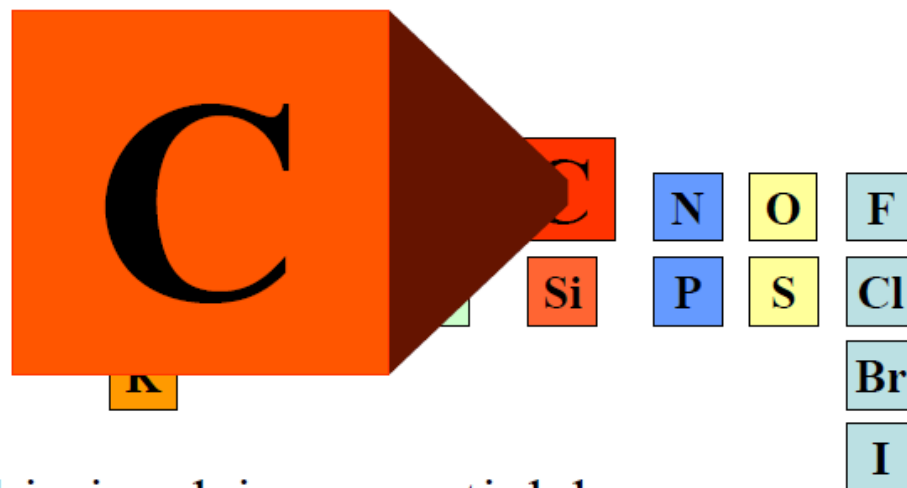
REATTIVITA'

**La chimica organica è la chimica dei
composti contenenti carbonio**

*La chimica dei composti contenenti
legami carbonio-carbonio*

Il carbonio è l'unico elemento capace di legarsi fortemente con se stesso e formare lunghe catene o anelli e allo stesso tempo capace di legarsi fortemente con elementi non metallici come idrogeno, ossigeno, azoto e con gli alogeni.

La chimica organica oggi



la chimica dei composti del carbonio

.....combinato con pochi altri elementi

Il carbonio occupa un posto centrale nella Tavola Periodica. Ha un' elettronegatività tale da preferire legami covalenti con gli altri non metalli, formando milioni di composti stabili.

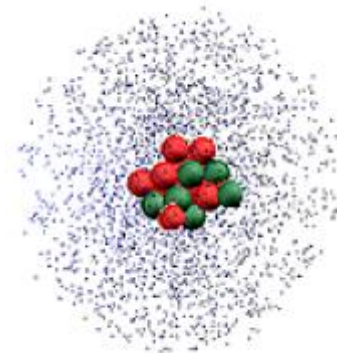
UNICITA' DEL CARBONIO

Per queste sue proprietà questo elemento dà origine a miriadi di composti (sono noti diversi milioni di composti, corrispondenti a circa il 98% di tutte le sostanze chimiche note, e il loro numero continua a crescere)

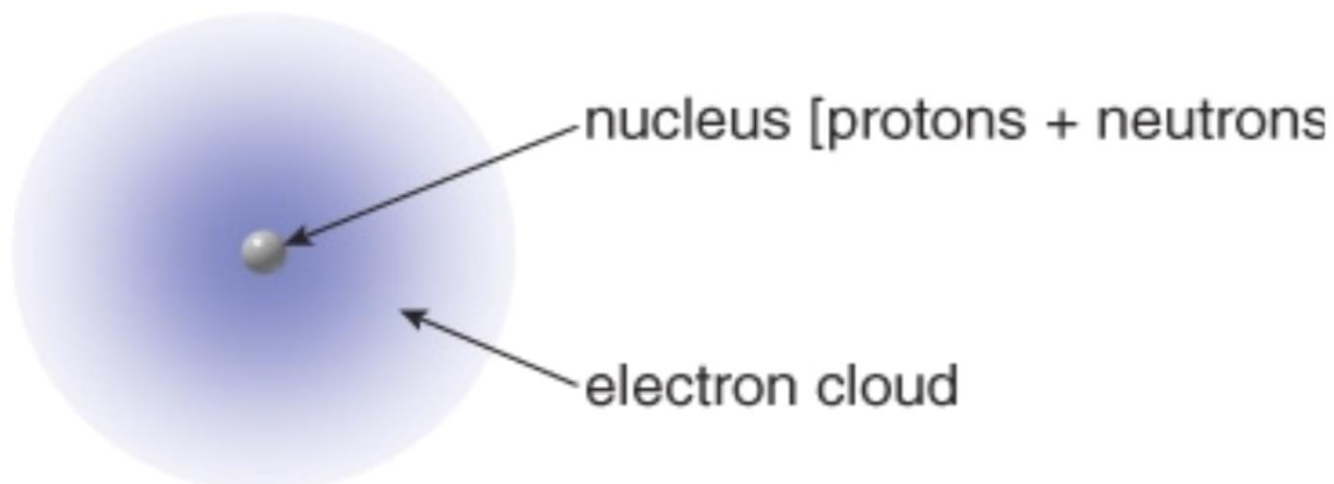
STRUTTURA DI UN ATOMO

- Gli atomi sono composti da un nucleo minuscolo (10^{-15} m) e denso, avente carica positiva
- Gli elettroni hanno carica negativa ed una massa 1800 volte più piccola dei neutroni e protoni
- La maggior parte del volume dell'atomo è occupata dagli elettroni.

Atomic Structure:



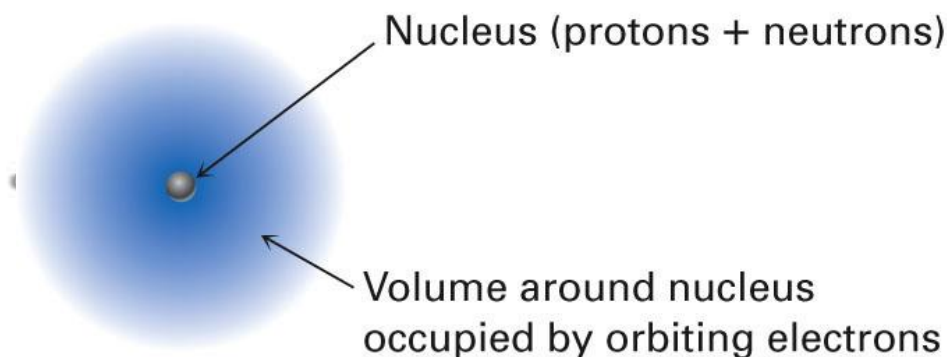
Schematic of an atom



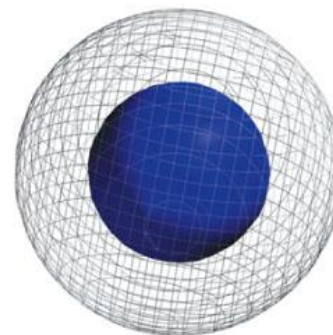
Atomic Structure:

Negatively charged electrons are in a cloud (10^{-10} m) around nucleus

Diameter is about 2×10^{-10} m (200 *picometers* (pm)) [the unit *angstrom* ($\text{\AA}$) is 10^{-10} m = 100 pm]



© 2007 Thomson Higher Education



NUMERO ATOMICO E NUMERO DI MASSA

IL NUMERO ATOMICO (Z) è un numero pari al numero dei protoni nel suo nucleo.

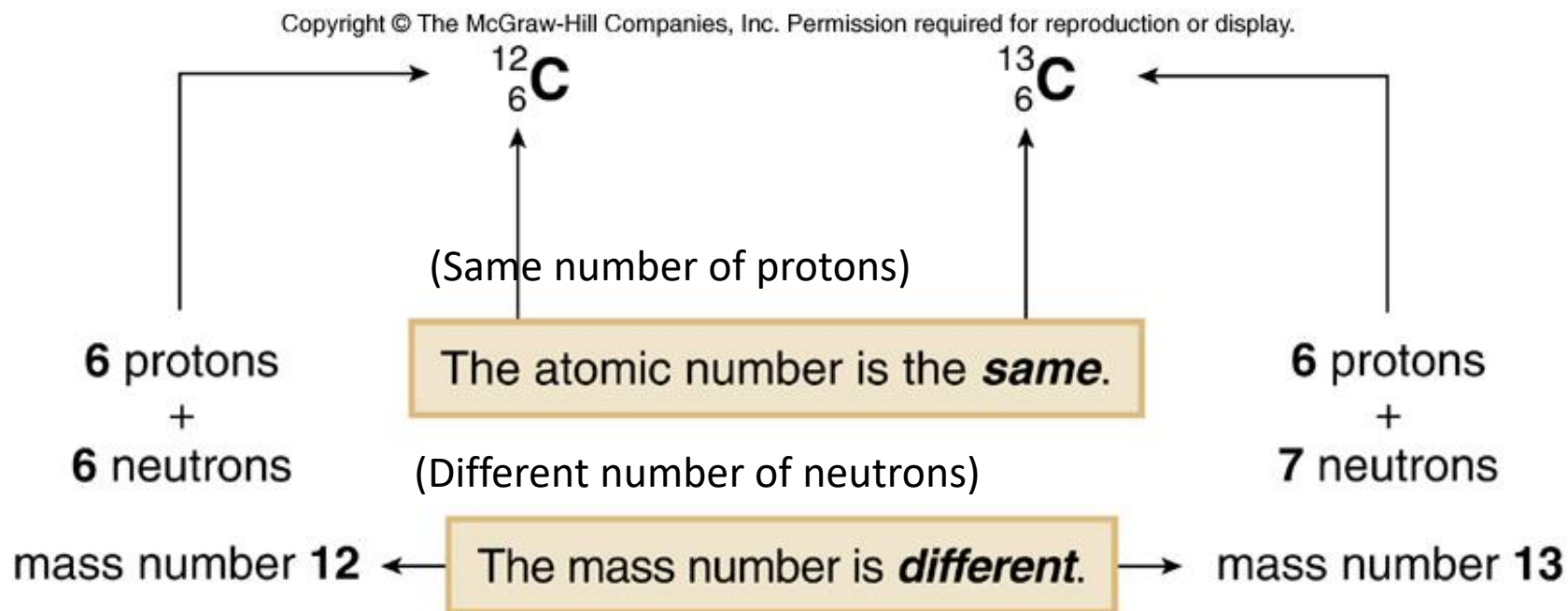
IL NUMERO DI MASSA (A) è la somma dei protoni e dei neutroni. Non tutti gli atomi di carbonio hanno lo stesso numero di massa.

GLI ISOTOPI hanno lo stesso numero atomico, ma numero di massa diverso poiché hanno un diverso numero di neutroni.

LA MASSA ATOMICA (atomic weight) di un elemento naturale è la media pesata della massa dei suoi atomi. Poiché una unità di massa atomica (u-AMU) è definita come esattamente 1/12 della massa di un atomo di ^{12}C , la massa atomica relativa è la sua massa espressa in u in relazione alla massa dell'atomo di carbonio.

NUMERO ATOMICO E NUMERO DI MASSA

Isotopi:



Il modello a orbitali

Quantomeccanica: descrive le energie degli elettroni e la loro posizione mediante una *equazione d'onda*

- La *funzione d'onda* è la soluzione dell'equazione d'onda
- Ogni funzione d'onda è un **orbitale**, ψ
 - ψ^2 descrive la regione di spazio nel quale un elettrone ha maggiore probabilità di trovarsi
 - La nube elettronica non ha confini, ha solo aree più probabili.

Il modello a orbitali

Poiché le informazioni sul moto dell'elettrone possono essere solo di tipo probabilistico, con la meccanica quantistica il concetto di orbita di un elettrone è superato e inadeguato.

Il modello a orbitali

L'equazione d'onda di Schrödinger fornisce informazioni sulla probabilità di trovare l'elettrone in un punto particolare dello spazio intorno al nucleo.

Il modello a orbitali

- La funzione d'onda contiene tre numeri interi, detti **numeri quantici** (n , l e m) che definiscono lo stato quantico dell'elettrone e ne specificano il valore di una proprietà.
- L'**orbitale** è una funzione d'onda elettronica caratterizzata da una particolare terna di valori di n , l e m .

Il modello a orbitali

Il numero quantico principale n ($n = 1, 2, 3, \dots, 7$) definisce il livello energetico dell'elettrone che è proporzionale alla distanza dal nucleo.

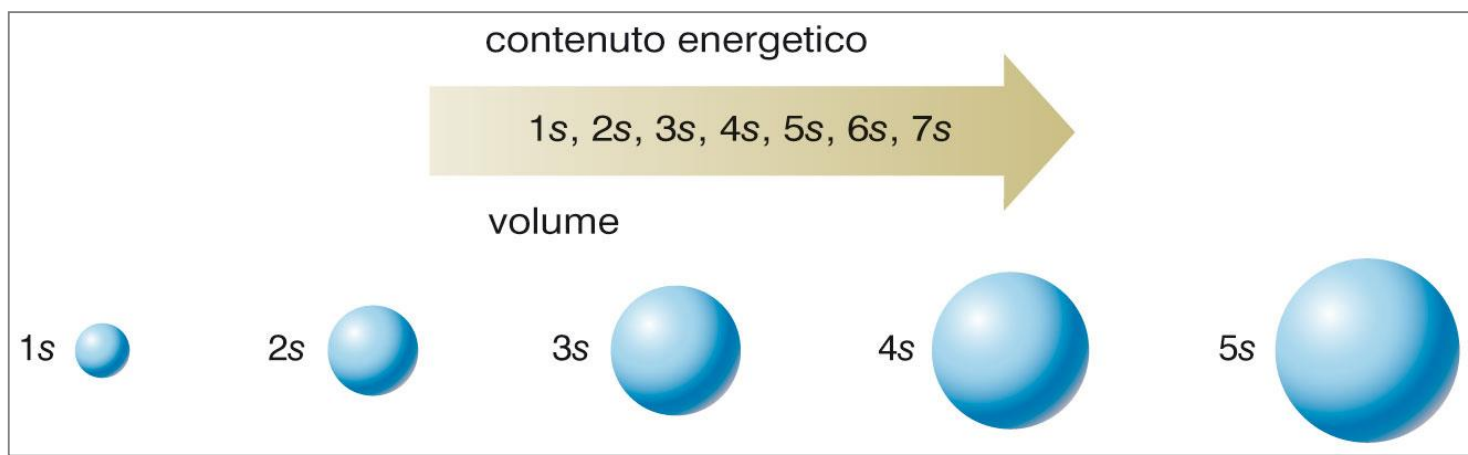
Il numero quantico secondario l ($l = 0, 1, \dots, n-1$) determina le caratteristiche geometriche dell'orbitale (sottolivello energetico).

valori di l :	0	1	2	3
orbitale:	s	p	d	f

Il modello a orbitali

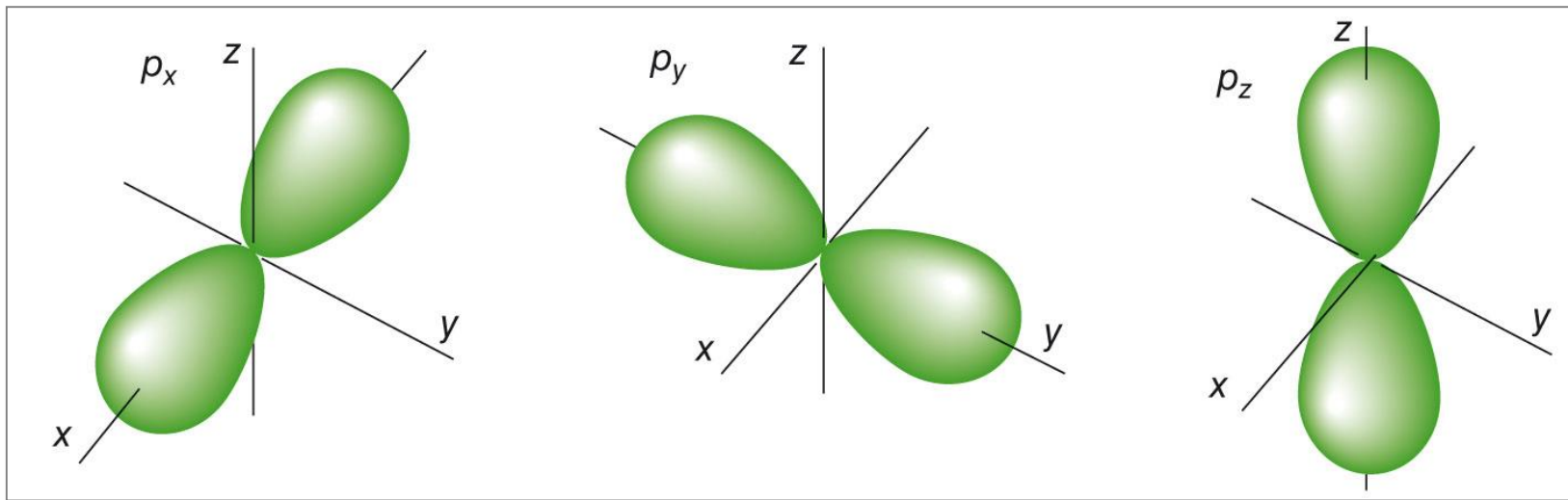
- Il **numero quantico magnetico** m ($m = -l, 0, +l$) definisce quanti orbitali della stessa forma, ma con orientazione diversa, possono coesistere in un sottolivello.

Il modello a orbitali



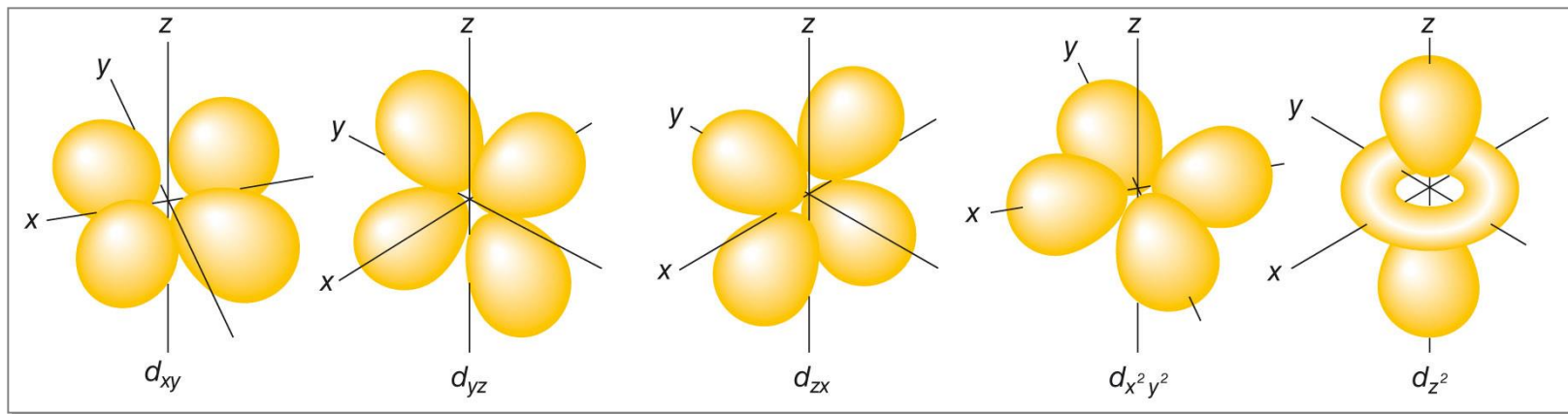
La superficie di contorno degli orbitali s è una sfera il cui volume aumenta all'aumentare del numero quantico principale n .

Il modello a orbitali



La superficie di contorno degli orbitali p è un doppio lobo che si espande lungo gli assi x , y e z .

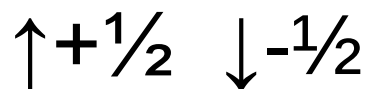
Il modello a orbitali



La superficie di contorno degli orbitali d è a quattro lobi.

Il modello a orbitali

- La scoperta del quarto numero quantico, portò **Pauli** a enunciare il **principio di esclusione**, secondo il quale in un orbitale possono essere presenti al massimo due elettroni con spin opposto o antiparallelo.



Il modello a orbitali

- Ogni orbitale è rappresentato da un quadratino ($\square$).
- Per mostrare gli elettroni si usano le frecce ($\uparrow$, $\downarrow$) e per disegnare le frecce ci sono tre regole
 1. ogni orbitale può contenere al massimo due elettroni, purché di spin opposto (**principio di esclusione di Pauli**);

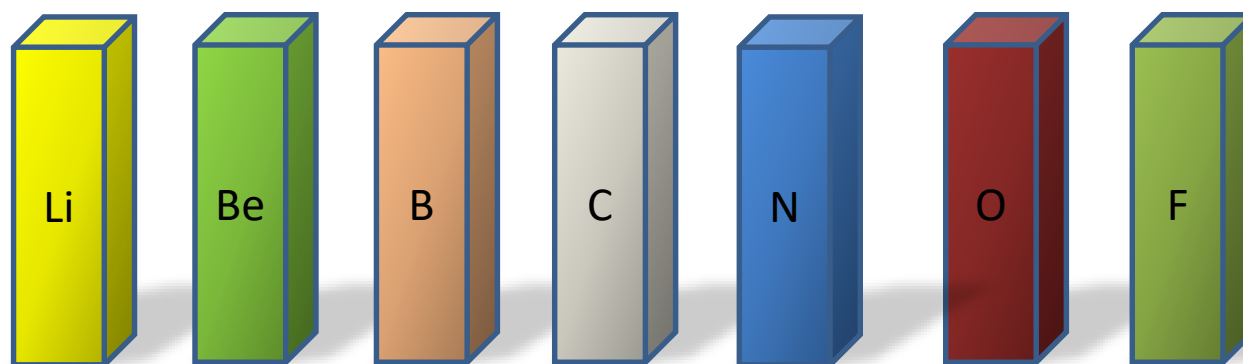
Il modello a orbitali

2. si occupano prima gli orbitali a più bassa energia e poi quelli a energia più elevata (**principio della costruzione progressiva o di Aufbau**);
3. se ci sono orbitali della stessa energia, prima si colloca un elettrone su ciascun orbitale vuoto e poi si completano gli orbitali semipieni (**regola di Hund**).

Il modello a orbitali

n	Numeri quantici		Tipo di orbitali	Numero massimo di elettroni per tipo di orbitale
	l da 0 a $(n-1)$	m $(-l, 0, +l)$		
4	3	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	4f	14
	2	-2 -1 0 +1 +2	4d	10
	1	-1 0 +1	4p	6
	0	0	4s	2
3	2	-2 -1 0 +1 +2	3d	10
	1	-1 0 +1	3p	6
	0	0	3s	2
2	1	-1 0 +1	2p	6
	0	0	2s	2
1	0	0	1s	2

Struttura elettronica e legame



La seconda riga della tavola periodica

(The electronic configuration of C = $1s^2 2s^2 2p^2$)

group number	→	1A	2A
second row	→	Li	Be
number of valence electrons	→	1	2

S orbitals

3A	4A	5A	6A	7A	8A
B	C	N	O	F	Ne
3	4	5	6	7	8

P orbitals

L'energia di legame



Nonostante l'enorme numero di combinazioni possibili fra gli atomi, non tutte sono realizzabili:
un composto si forma solo **se la sua energia potenziale è minore dei singoli atomi che lo costituiscono.**

L'energia di legame

Gli atomi si legano perché il composto che ne deriva è più stabile degli atomi separati.

- Il legame è il risultato di un bilanciamento tra forze *attrattive* (elettroni e nuclei) e *repulsive* (elettroni-elettroni e nuclei-nuclei).

I gas nobili e la regola dell'ottetto

- Quando gli atomi si avvicinano per formare un legame solo gli elettroni più esterni che partecipano all'operazione.
- Gli elettroni dello strato più esterno vengono chiamati **elettroni di valenza** o **di legame**.

I gas nobili e la regola dell'ottetto

La **regola dell'ottetto** fu enunciata da Lewis nel 1916.

Un atomo è particolarmente stabile quando ha otto elettroni nello strato di valenza.

Gli atomi tendono a guadagnare, perdere, condividere elettroni in modo da essere circondati da otto elettroni di valenza (tranne l'idrogeno che ne ha due).

I gas nobili e la regola dell'ottetto

Il motivo della stabilità dei gas nobili risiede nel fatto che la loro configurazione elettronica presenta otto elettroni (due nel caso dell'elio) nello strato di valenza, che quindi è completo.

I gas nobili e la regola dell'ottetto

Alla struttura con 8 elettroni nello strato esterno corrisponde quindi una particolare stabilità.

Struttura di Lewis	Configurazione elettronica	Numero di elettroni di valenza
He:	$1s^2$	2
:Ne:	$1s^2 2s^2 2p^6$	8
:Ar:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	8
:Kr:	$[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^6$	8
:Xe:	$[Kr] 5s^2 4d^{10} 5p^6$	8
:Rn:	$[Xe] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	8

ELETTRONI DI VALENZA

Gli elettroni si dividono in elettroni di **core** e elettroni di **valenza**.



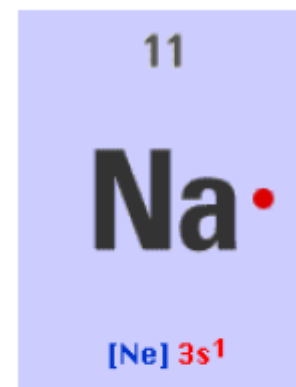
core = [Ne]

valenza = $3s^1$



core = [Ar] $3d^{10}$

valenza = $4s^2 4p^5$

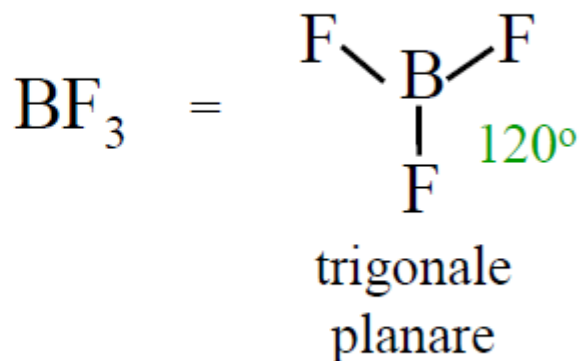


I gas nobili e la regola dell'ottetto

Un atomo raggiunge il massimo della stabilità **acquistando, cedendo o condividendo elettroni** con un altro atomo in modo da raggiungere l'ottetto nella sua configurazione elettronica esterna, simile a quella del gas nobile nella posizione più vicina nella tavola periodica.

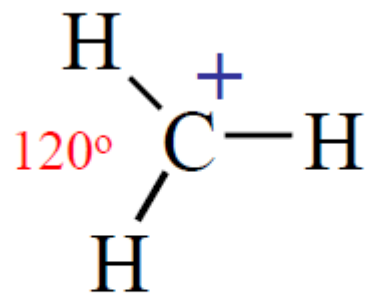
Strutture con ottetto incompleto

- Gli elementi del terzo gruppo possono formare strutture stabili con l'ottetto incompleto.
- Il Boro ha 3 elettroni di valenza e quindi può formare solo 3 legami..



Strutture con ottetto incompleto

Non è una molecola stabile,
è uno ione “intermedio”
- reagisce velocemente

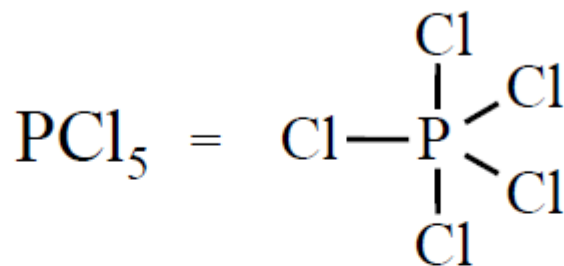


carbocatione

Strutture con l'ottetto espanso

- Il Fosforo può formare fino a 5 legami

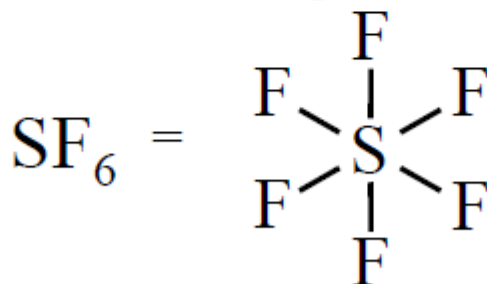
P



GRUPPO 5A

- Lo Zolfo può formare fino a 6 legami

S



GRUPPO 6A

S 15 [Ne]3s²3p_x¹3p_y¹ [Ne]3s¹3p_x¹3p_y¹3p_z¹3d¹3d¹

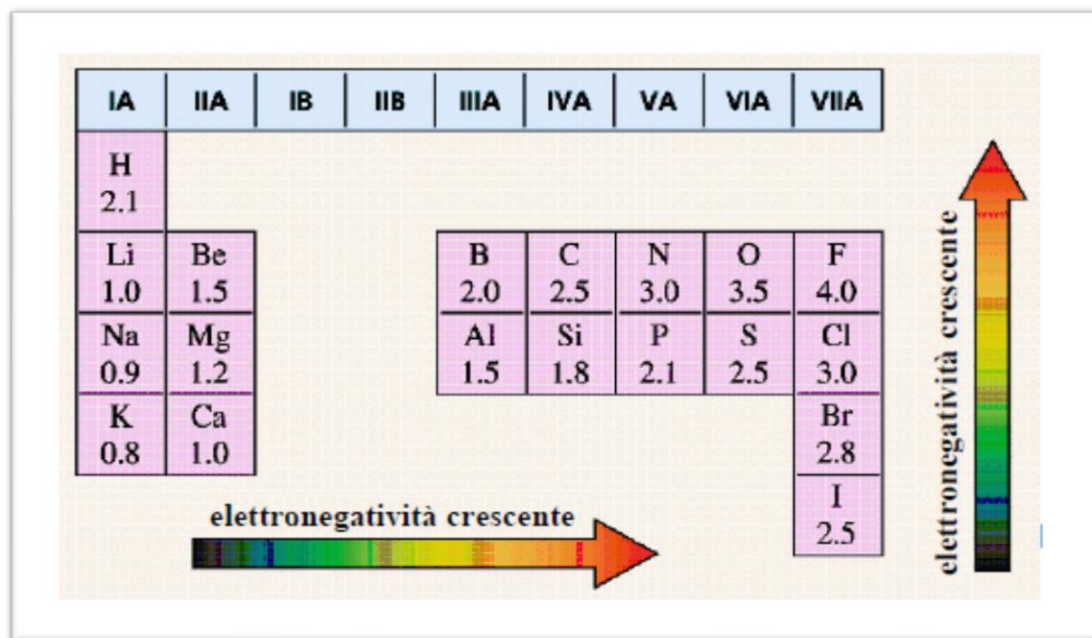
Sono disponibili
gli orbitali 3d

Sempre con lo scopo di formare il maggior numero possibile di legami elementi dei gruppi 5A e 6A possono espandere l'ottetto

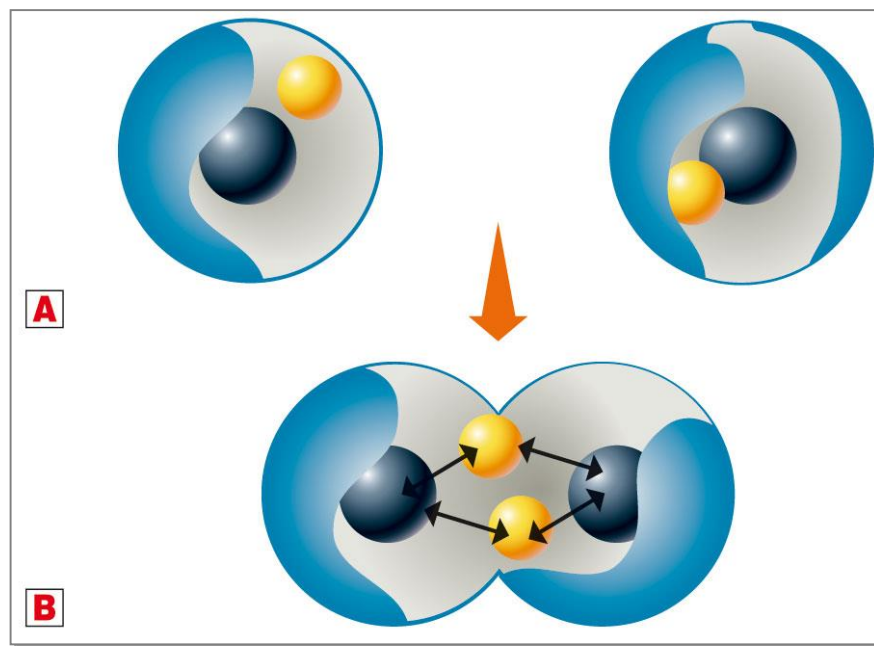
Generalmente:

- Quando $\Delta X < 0.5 \Rightarrow$ legame covalente
- Quando $\Delta X = 0.5 - 1.9 \Rightarrow$ legame covalente polare
- Quando $\Delta X > 1.9 \Rightarrow$ legame ionico

Scala di Pauling



Il legame covalente



Il legame covalente si forma quando due atomi mettono in comune una coppia di elettroni.

La scala dell'elettronegatività e i legami

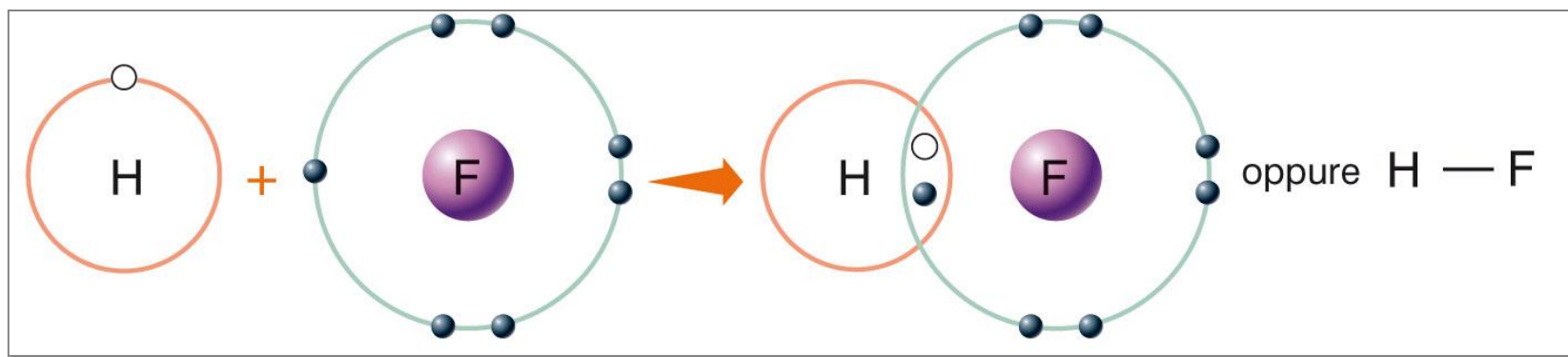
- Se due atomi identici sono uniti da legami covalenti, esercitano la stessa forza di attrazione sugli elettroni di legame.
- Pertanto il legame covalente sarà **covalente puro**.

La scala dell'elettronegatività e i legami

Atomi di natura diversa possono **mettere in compartecipazione** i loro elettroni di valenza, ma esercitano sugli elettroni di legame una diversa forza attrattiva (elettronegatività) e si forma così un **legame covalente polare**.

Il legame covalente

Gli elettroni sono messi in compartecipazione per raggiungere l'ottetto e appartengono in contemporanea a entrambi gli atomi che li condividono.

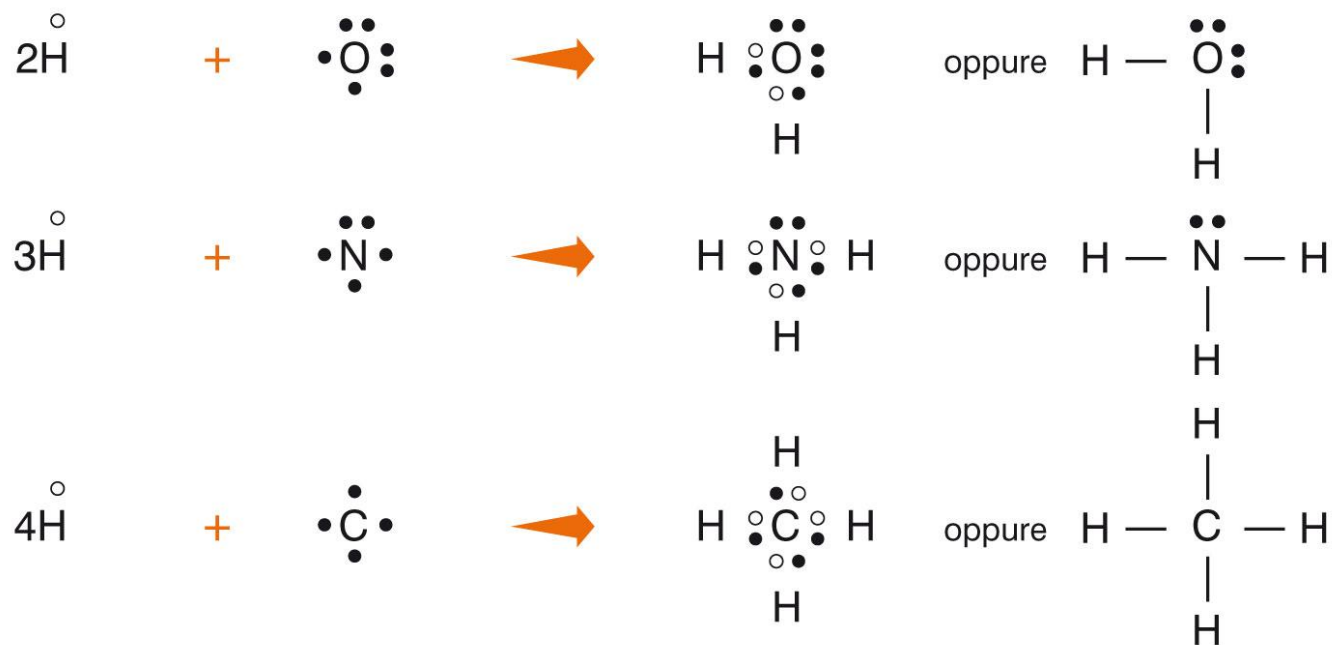


Il legame covalente

- Il **legame covalente** è caratteristico delle molecole diatomiche, ma la tendenza a mettere in comune elettroni si manifesta anche tra atomi di natura diversa (HF, H₂O, NH₃, CH₄ ecc.).

Il legame covalente

I legami tra gli atomi possono essere rappresentati con la simbologia di Lewis oppure con dei trattini.



Il legame covalente

Il legame covalente può essere:

singolo: se è condivisa una sola coppia di elettroni;

doppio: se sono condivise due coppie di elettroni;

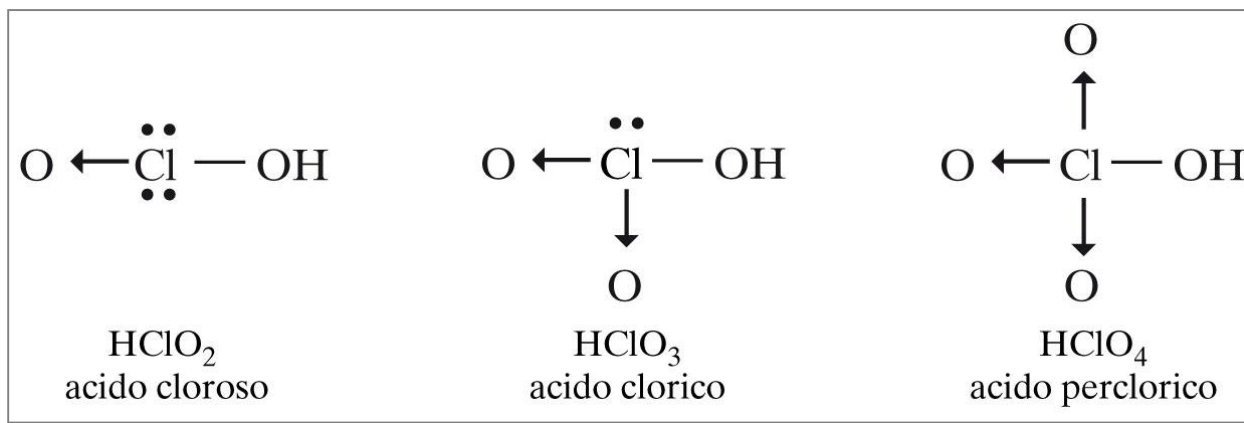
triplo: se sono condivise tre coppie di elettroni.

Legame	Energia (kJ/mol)	Lunghezza (Å)
singolo	347	1,54
doppio	598	1,34
triplo	812	1,20

Il legame covalente

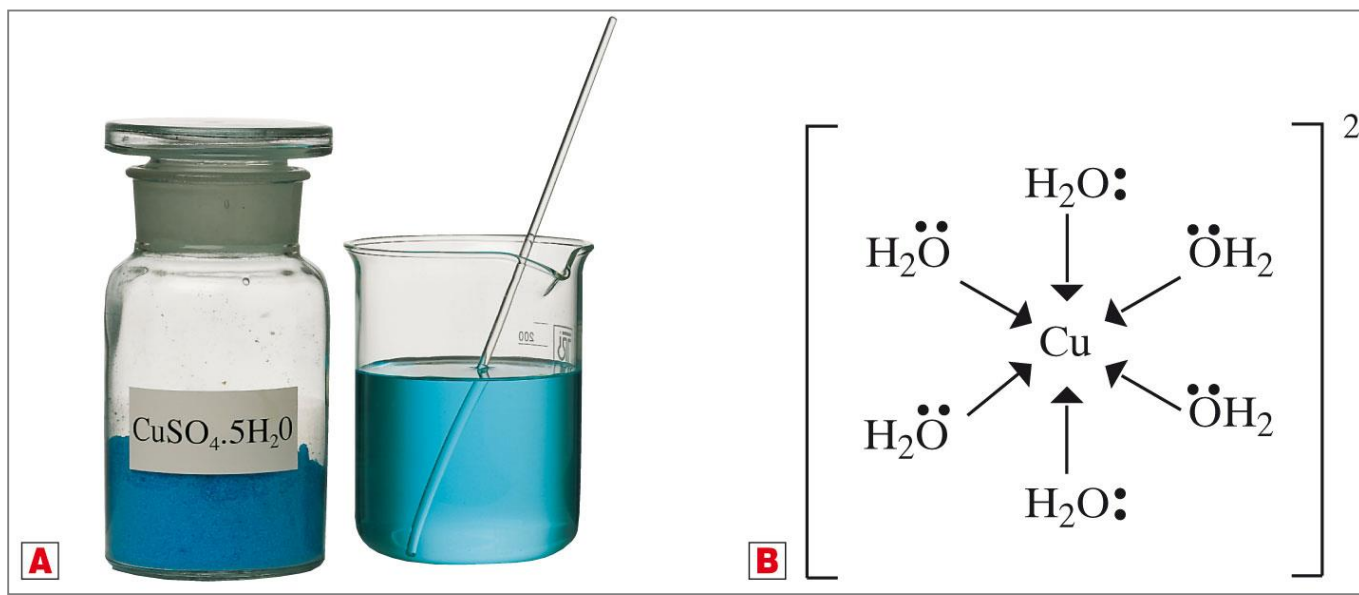
Il **legame covalente dativo** si forma quando **la coppia di elettroni di legame è fornita da uno solo dei due atomi che partecipano al legame.**

L'atomo che dona gli elettroni si dice **donatore**, quello che li riceve prende il nome di **accettore**.



Il legame covalente

- I **composti di coordinazione** si formano quando un metallo, o uno ione metallico, viene circondato da atomi donatori di elettroni.



La scala dell'elettronegatività e i legami

Tanto maggiore è la differenza di elettronegatività fra i due atomi che formano il legame tanto più elevati sono il carattere ionico e la polarità del legame.

Il legame ionico

Se la differenza di elettronegatività fra i due elementi che intendono legarsi è superiore a **1,9** avviene un trasferimento di elettroni da un atomo all'altro.

L'atomo più elettronegativo diventa uno ione negativo, l'altro uno ione positivo.

Il legame ionico

Gli ioni si attraggono per forza elettrostatica formando un **legame ionico**.

Il legame ionico si forma quando la differenza di elettronegatività tra due atomi è maggiore di 1,9.

Il legame ionico

Una volta formatosi, lo ione negativo assume la configurazione del gas nobile successivo, mentre lo ione positivo assume quella del gas nobile che lo precede nella tavola periodica.



Il legame ionico

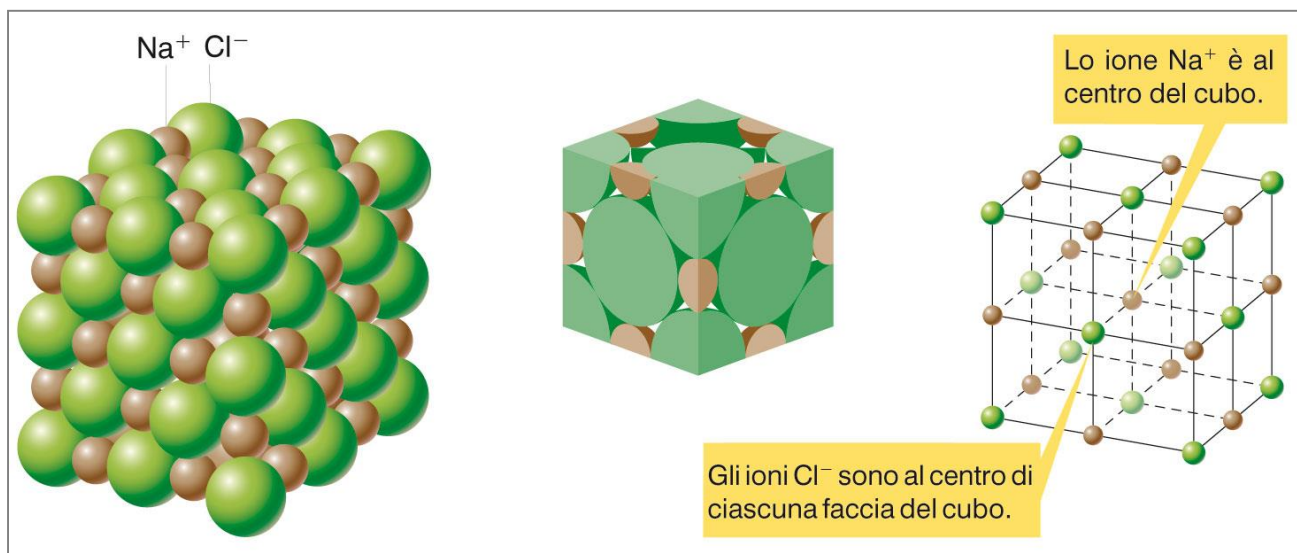
Dalla posizione sulla tavola periodica si può dedurre che

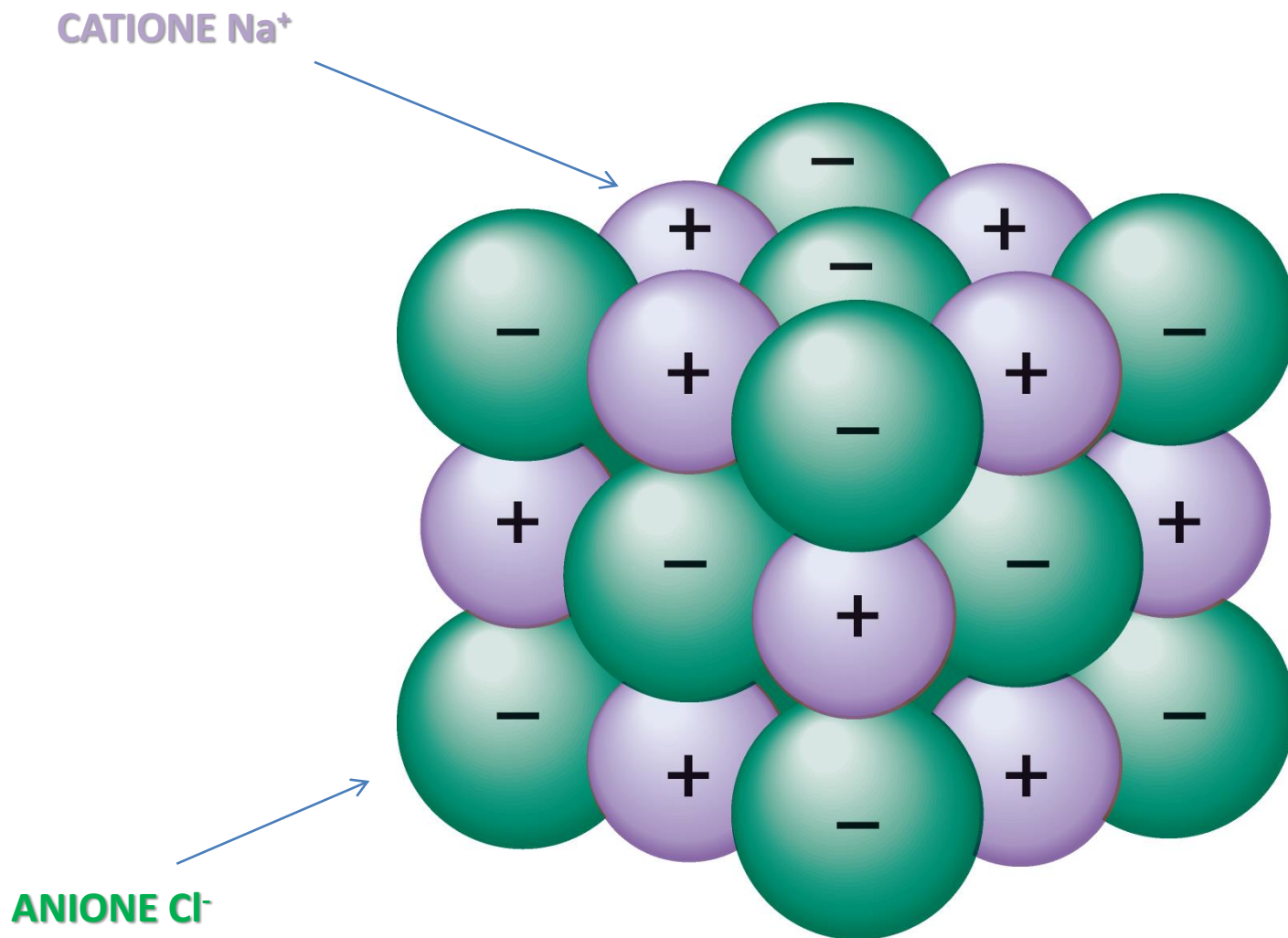
gli elementi metallici (a sinistra nella tavola periodica) tendono a cedere elettroni diventando ioni positivi;

i non metalli (a destra nella tavola periodica) tendono ad acquistare elettroni trasformandosi in ioni negativi.

I composti ionici

Gli ioni in un composto ionico sono disposti secondo uno schema ben preciso e possono dar luogo a un reticolo cristallino.

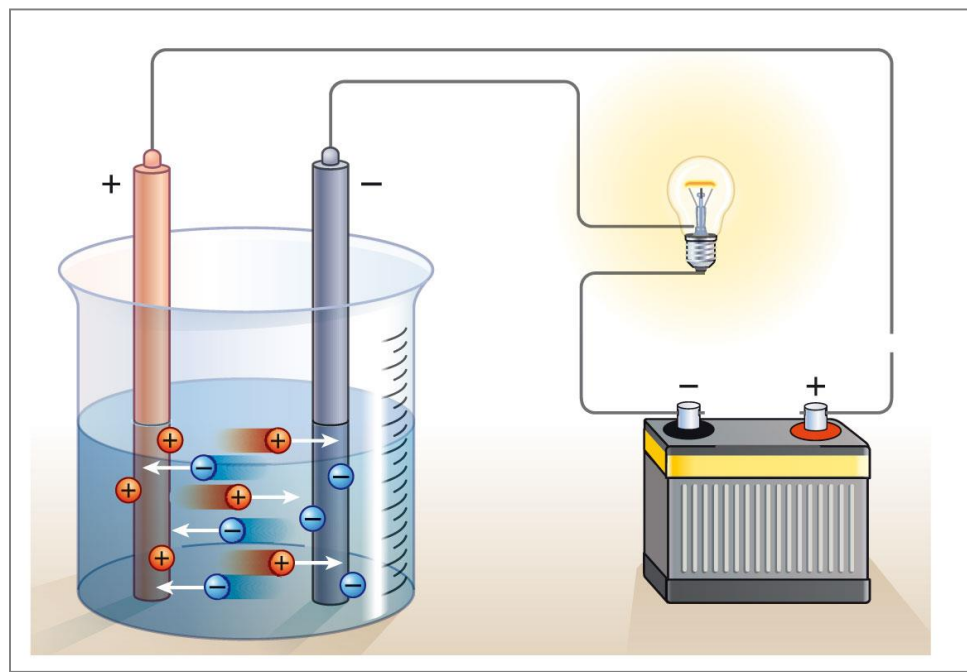




In un composto ionico come il cloruro di sodio, non vi sono molecole ma schiere di ioni disposti in un rapporto ben preciso.

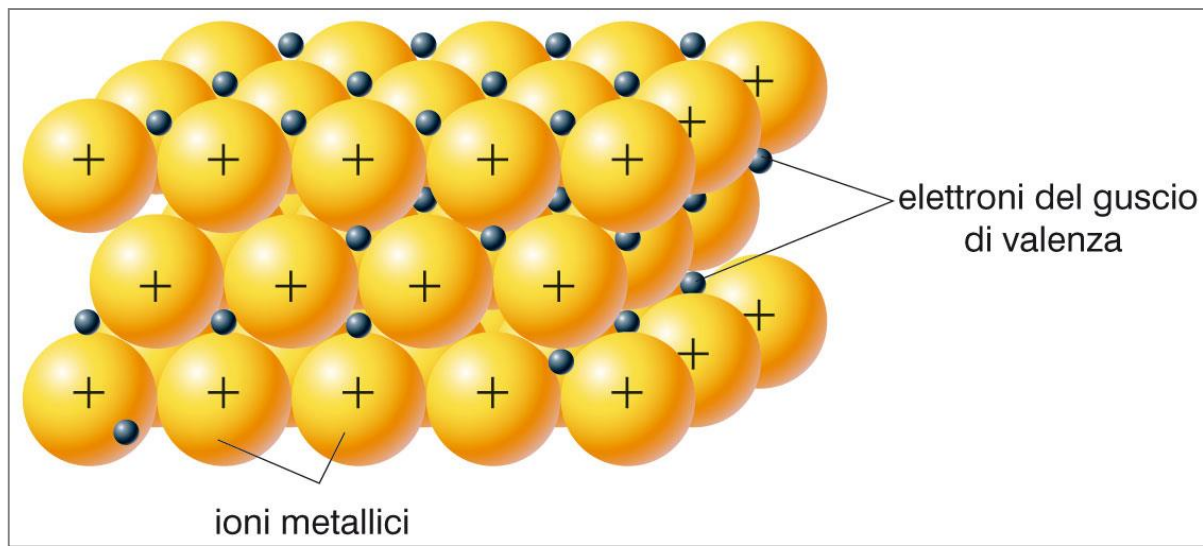
I composti ionici

I composti ionici hanno alti punti di fusione, sono solidi a temperatura ambiente, sono buoni conduttori di elettricità sia allo stato fuso sia in soluzione.



Il legame metallico

Gli atomi metallici possono mettere in comune gli elettroni di valenza, che vengono condivisi tra più nuclei. **Gli ioni metallici positivi occupano posizioni quasi fisse del reticolo cristallino.** Gli elettroni del guscio di valenza sono invece liberi di muoversi all'interno del cristallo metallico e contribuiscono a formare il mare di e-



Il legame metallico

Il legame metallico è dovuto all'attrazione fra gli ioni metallici positivi e gli elettroni mobili che li circondano.

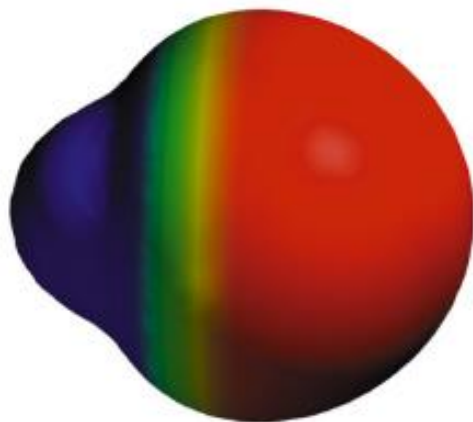
Tanto più forte è il legame metallico, tanto più sono numerosi gli elettroni mobili.

LA TAVOLA PERIODICA E I LEGAMI TRA GLI ELEMENTI

Osservando la tavola periodica si può affermare

1. I metalli formano tra loro legami metallici;
2. I non metalli formano tra loro legami covalenti puri;
3. Se gli atomi di non metallo sono uguali il legame è covalente puro; se sono diversi il legame è covalente polare;
4. I metalli e i non metalli formano tra loro legami ionici;
5. Il carattere ionico del legame aumenta all'aumentare della differenza di elettronegatività.

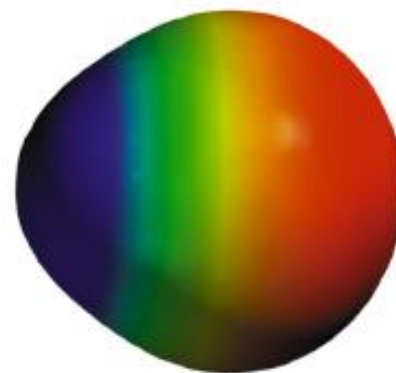
MAPPE DI POTENZIALE ELETTROSTATICO



LiH



H₂



HF

rosso < arancio < giallo < verde < blu

potenziale
elettrostatico
più negativo

potenziale
elettrostatico
più positivo

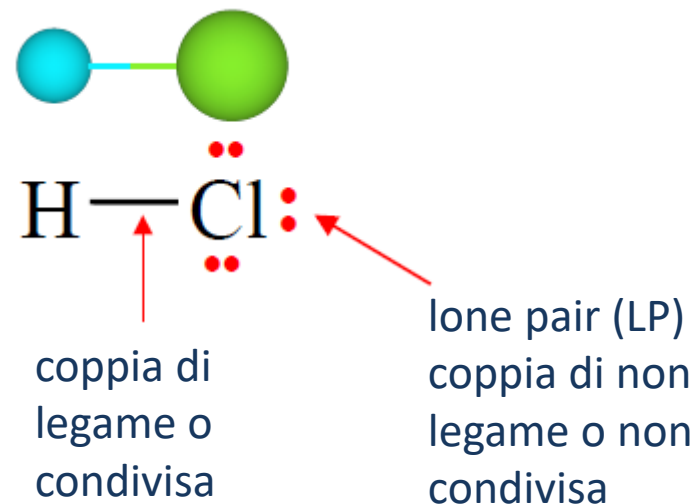
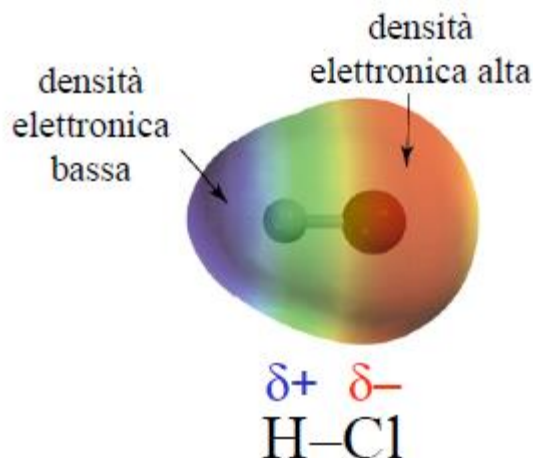
STRUTTURE DI LEWIS

Elettroni di legame: i composti organici formano legami che derivano dalla compartecipazione di elettroni.

Elettroni di valenza non usati in legami sono chiamati elettroni di non legame o elettroni di lone-pair.



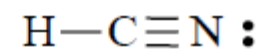
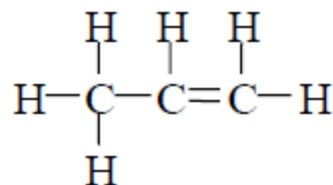
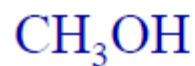
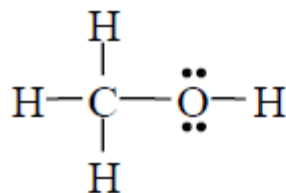
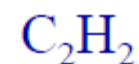
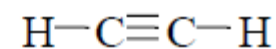
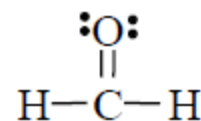
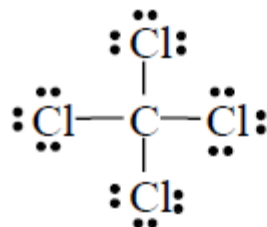
Gilbert N. Lewis
(1875 – 1946)



STRUTTURE DI LEWIS

Configurazione Elettronica	Simbolo di Lewis	Valenza
C [He]2s ² 2p ²	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot$	4 elettroni di valenza: 4 legami
N [He]2s ² 2p ³	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}}\cdot$	5 elettroni di valenza: 3 legami, 1 lone pair
O [He]2s ² 2p ⁴	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{O}}}\cdot$	6 elettroni di valenza: 2 legami, 2 lone pair
F [He]2s ² 2p ⁵	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{F}}}\cdot$	7 elettroni di valenza: 1 legame, 3 lone pair
Cl [Ne]2s ² 2p ⁵	$\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{Cl}}}\cdot$	7 elettroni di valenza: 1 legame, 3 lone pair

DISEGNARE LE STRUTTURE DI LEWIS



ASSEGNARE CARICHE FORMALI

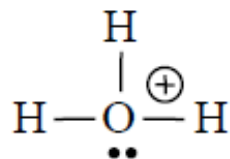
1. Dividere gli elettroni di ogni legame per due assegnando ciascun elettrone a un atomo.
2. Contare il numero di elettroni posseduto da ciascun atomo paragonandolo con la sua valenza.

elettroni in eccesso $\Rightarrow$ carica formale negativa

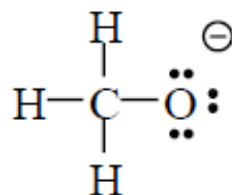
elettroni in difetto $\Rightarrow$ carica formale positiva

ESERCIZIO

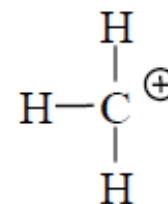
Disegnare le strutture di Lewis, determinare la carica formale su ogni atomo delle seguenti molecole o ioni.



$$\text{O}: 6 - 5 = +1$$



$$\begin{aligned}\text{C}: 4 - 4 &= 0 \\ \text{O}: 6 - 7 &= -1\end{aligned}$$



$$\text{C}: 4 - 3 = +1$$

STRUTTURE DI LEWIS

Quando per una molecola o ione è possibile scrivere due o più strutture di Lewis non equivalenti, la migliore (= la più stabile) è quella che ha:

- il maggior numero di ottetti
- il minor numero di cariche formali
- una carica – su un atomo più elettronegativo,
- una carica + su un atomo più elettropositivo
- minor separazione di carica possibile

*In ordine
decrescente
di
Importanza*

GLI ATOMI PIÙ COMUNI IN CHIMICA ORGANICA: C, H, N, O.
ALTRI ATOMI COMUNI SONO ALOGENI, P e S.

group number	1A	2A		3A	4A	5A	6A	7A	8A
first row	H	S orbitals		P orbitals					
second row	Li	Be			B	C	N	O	F
	Na	Mg			Si	P	S	Cl	
	K							Br	
								I	

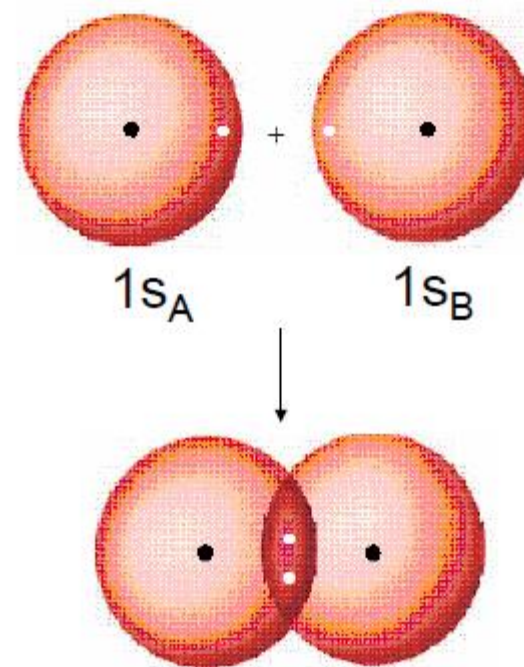
columns

Note the location of carbon in the second row, group 4A.

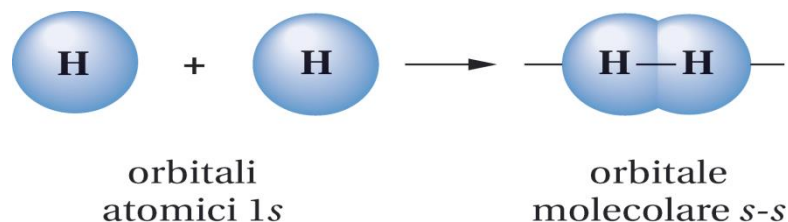
TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

I legami si formano per sovrapposizione di orbitali atomici occupati ciascuno da un elettrone.

- Gli elettroni sono *localizzati* e condivisi e attratti da entrambi i nuclei.
- Maggiore è la sovrapposizione tra gli orbitali, più forte è il legame.



ENERGIA DI LEGAME

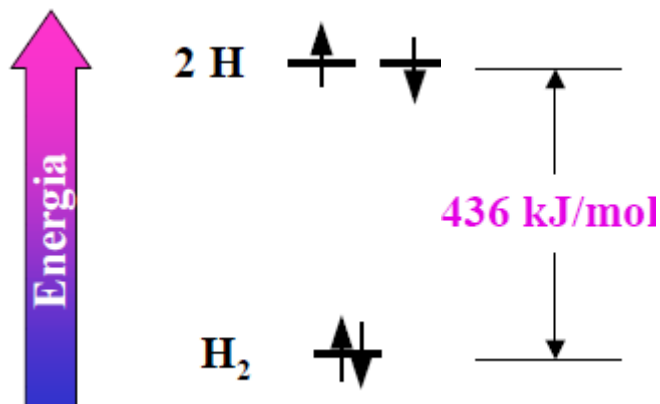


La reazione $2 \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2$ rilascia 436 kJ/mol.

Il prodotto ha un'energia minore dei due atomi di 436 kJ/mol:

H-H ha una forza di legame di 436 kJ/mol.

(1 kJ = 0.2390 kcal; 1 kcal = 4.184 kJ)

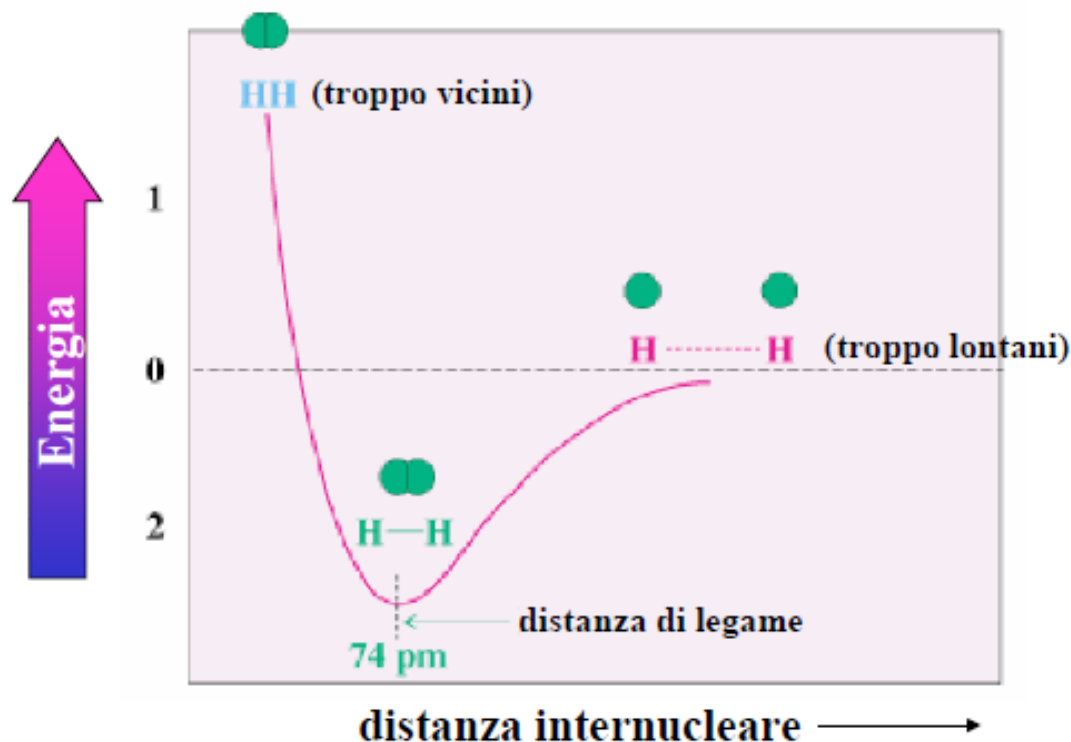


E rilasciata quando
si forma il legame
E assorbita quando i
legami si rompono

LUNGHEZZA DI LEGAME

È la distanza tra i nuclei che porta al massimo della stabilità.

- Se troppo vicini, si respingono perché entrambi carichi positivamente
- Se troppo lontani, il legame è debole.



TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Robert Mulliken (1896-1986)

- Gli elettroni di valenza sono *delocalizzati*.
- Gli elettroni di valenza sono in orbitali (chiamati orbitali molecolari) distribuiti sull'intera molecola.



Mulliken, Chicago 1929

Nella molecola quindi non esistono più elettroni appartenenti ai singoli atomi, ma essi sono tutti ridistribuiti nella molecola su nuovi livelli energetici denominati **orbitali molecolari**.

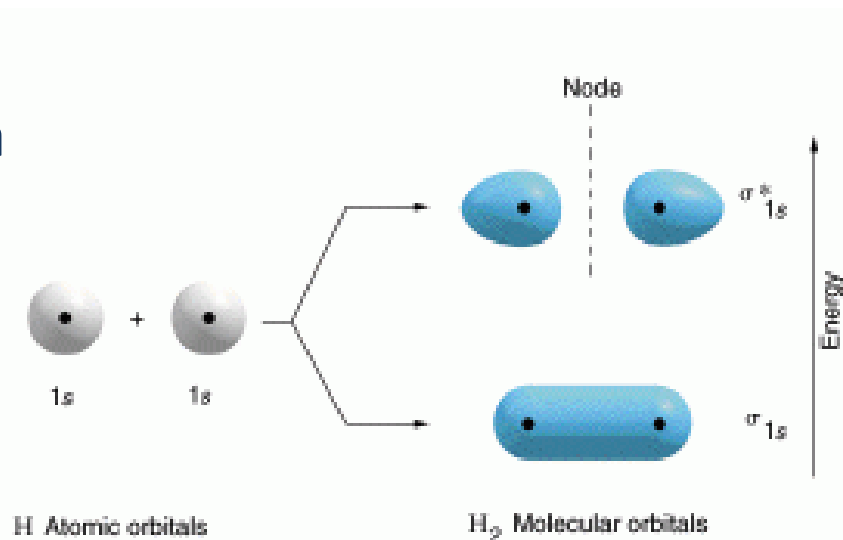
ORBITALE MOLECOLARE

Descrivono regioni di spazio in una molecola

- di forma, grandezza e energia specifici

Sono formati combinando orbitali atomici

- quelli che hanno energia minore degli orbitali atomici di partenza sono “*di legame*”
- quelli che hanno energia maggiore sono di “*antilegame*”.



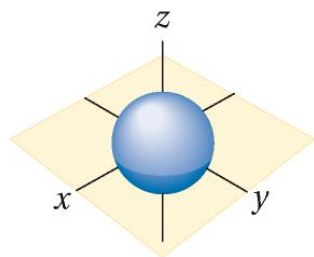
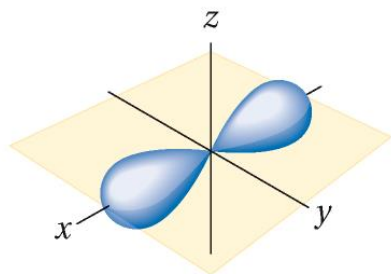
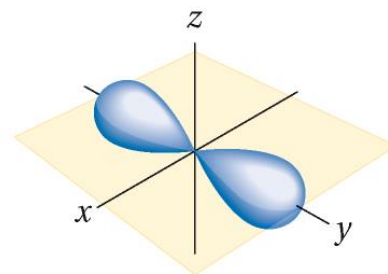
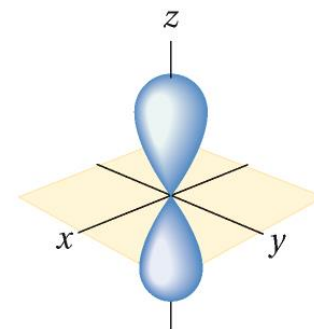
ORBITALE MOLECOLARE

Terminologia

- stato fondamentale = a più bassa energia
- stato eccitato = *non* a più bassa energia
- σ = OM sigma legante
- σ^* = OM sigma antilegante
- π = OM pi legante
- π^* = OM pi antilegante

Secondo questa teoria **il legame covalente si forma quando gli orbitali semipieni di due atomi si sovrappongono dando origine a un nuovo orbitale molecolare che permette a entrambi gli elettroni di appartenere a ciascun atomo.** Il nuovo orbitale molecolare appartiene ad entrambi gli atomi legati ed accoglie i due elettroni con spin antiparallelo.

Orbitali atomici

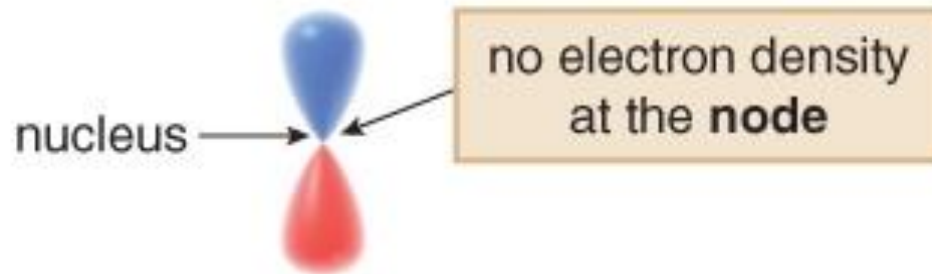
 $2s$  $2p_x$  $2p_y$  $2p_z$

s orbital



lower in energy

p orbital

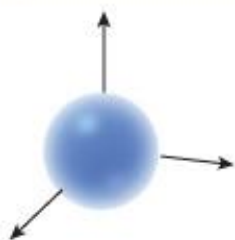


higher in energy

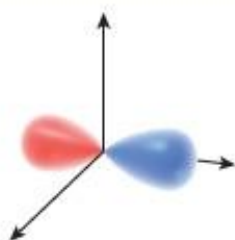
FORMA DELLE MOLECOLE

Ogni elemento nella seconda riga della tavola periodica ha quattro orbitali disponibili ad accettare elettroni: un orbitale 2s e tre orbitali 2p, quindi gli elementi della seconda fila sono limitati a 8 elettroni.

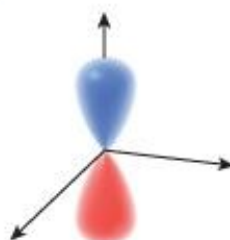
The four orbitals in the second shell



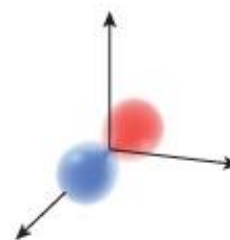
2s orbital



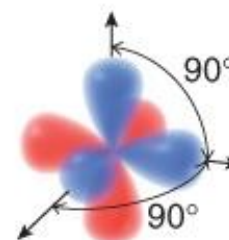
$2p_x$ orbital



$2p_y$ orbital

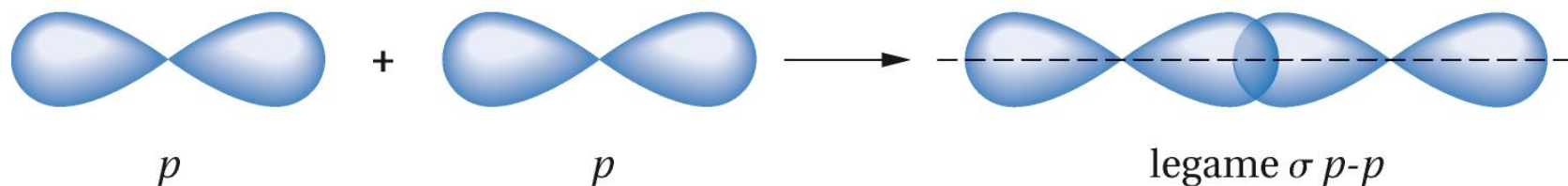
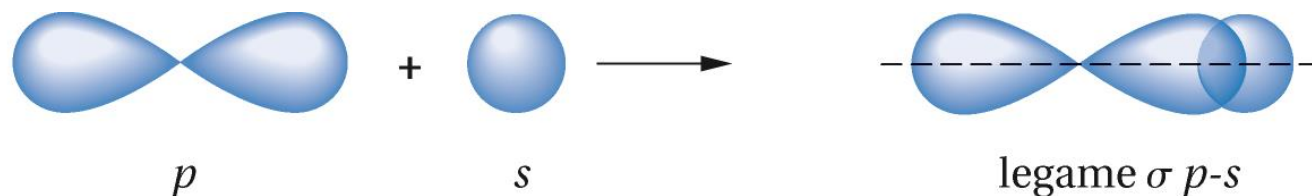


$2p_z$ orbital



All three $2p$ orbitals drawn on the same set of axes.

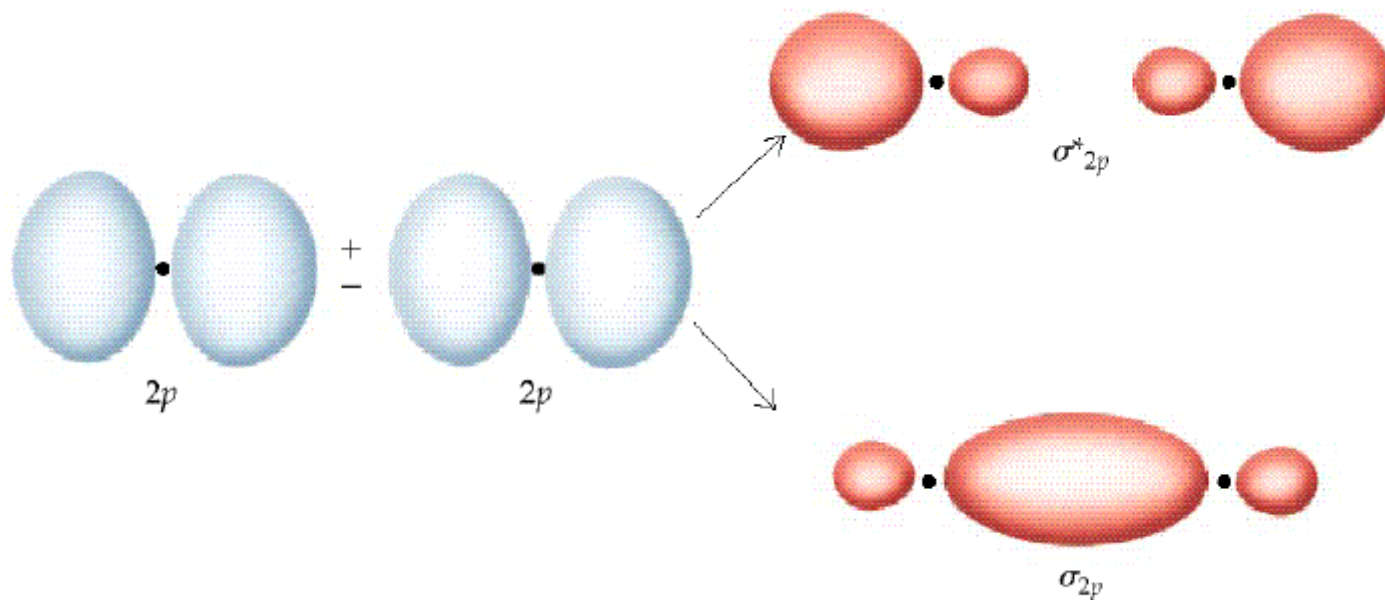
Orbitali molecolari



L'orbitale σ è simmetrico rispetto alla rotazione attorno all'asse internucleare.

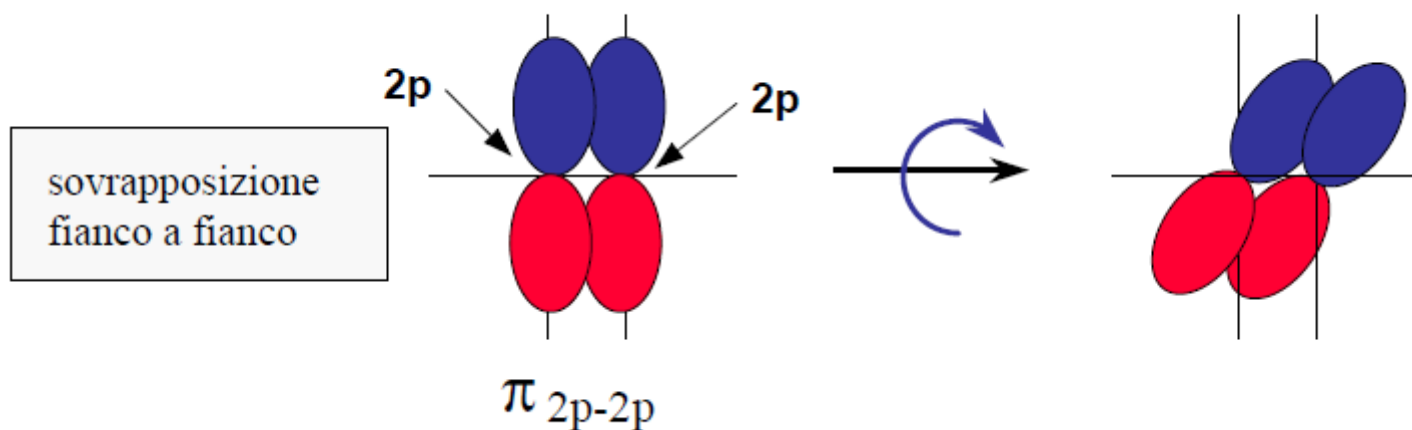
Due orbitali p possono sovrapporsi o assialmente o lateralmente.

Orbitali molecolari



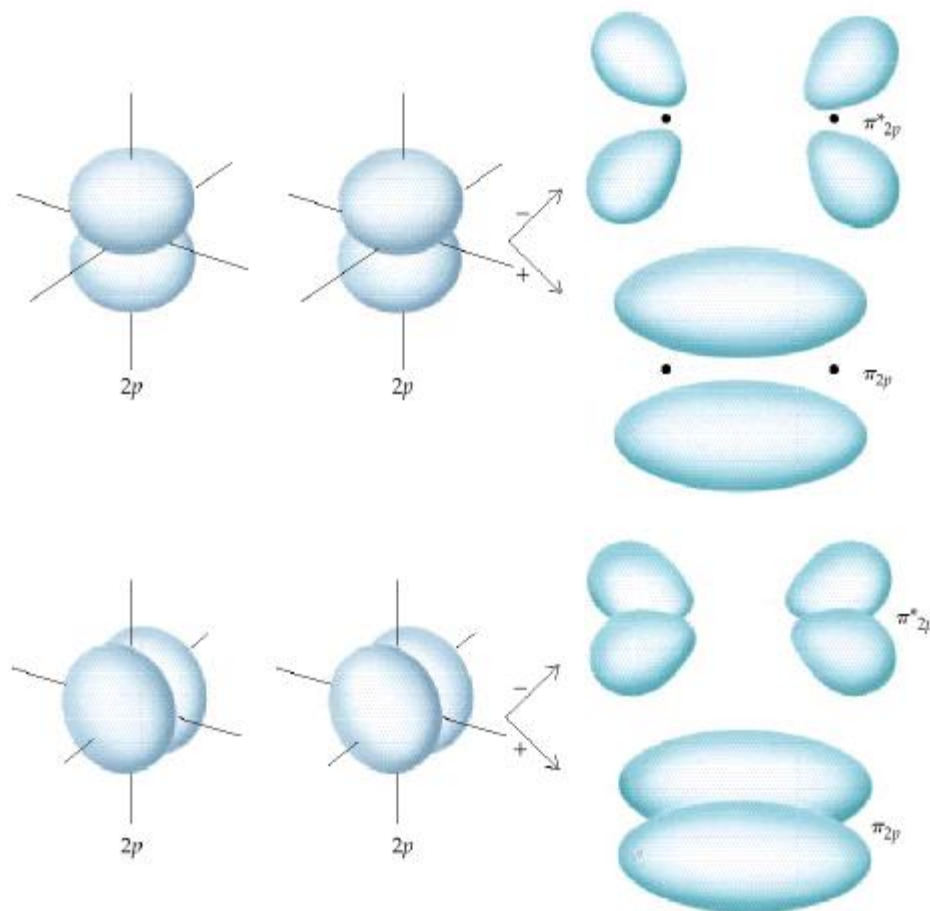
Sovrapposizione assiale di due orbitali p per formare un orbitale molecolare σ di legame ed un orbitale σ^* di antilegame

Orbitali molecolari- legame π



Non simmetrico rispetto alla rotazione attorno all'asse internucleare

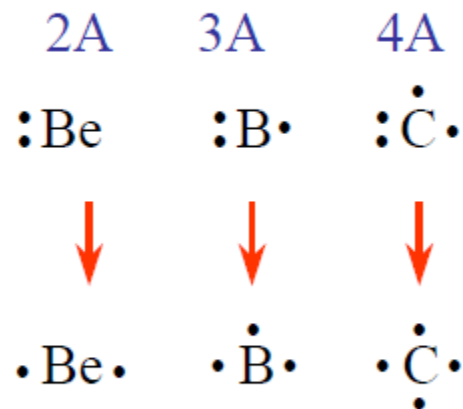
Orbitali molecolari- legame π



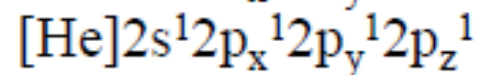
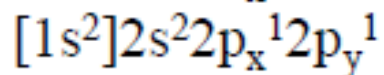
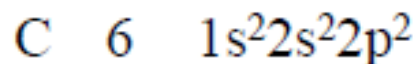
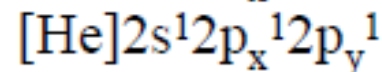
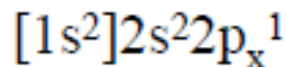
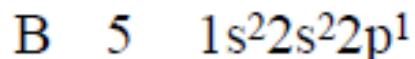
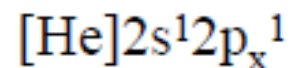
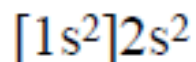
Gusci di valenza

- Quando formano legami
- covalenti, tutti gli elementi dei
- gruppi 2A, 3A, 4A
- promuovono un elettrone al
- livello superiore in modo da
- poter formare un maggior
- numero di legami.

GUSCI DI VALENZA



simboli di Lewis



PERCHE' SI FORMANO GLI IBRIDI

1. Vengono minimizzate le repulsioni tra le coppie
2. Si formano legami più forti
3. Gli ibridi hanno migliore direzionalità per formare legami
4. Poiché di solito si verifica una promozione di almeno un elettrone, gli ibridi dispongono di un maggior numero di legami

In qual modo la molecola acquisisce la geometria osservata?

IBRIDAZIONE

Orbitali ibridi

Gli orbitali ibridi, che sono un'astrazione, consentono di prevedere correttamente la forma della molecola.

Tre sono i tipi di orbitali ibridi:

sp^3 (1 orbitale s + 3 orbitali p)

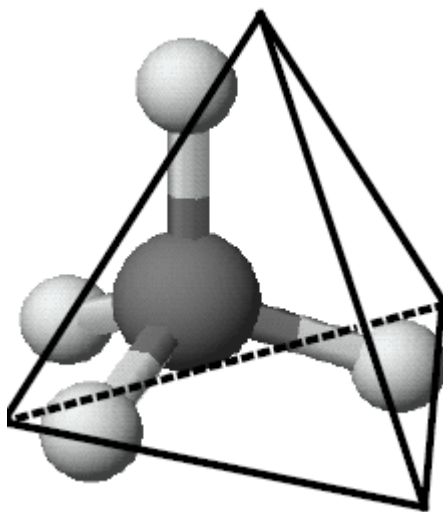
sp^2 (1 orbitale s + 2 orbitali p)

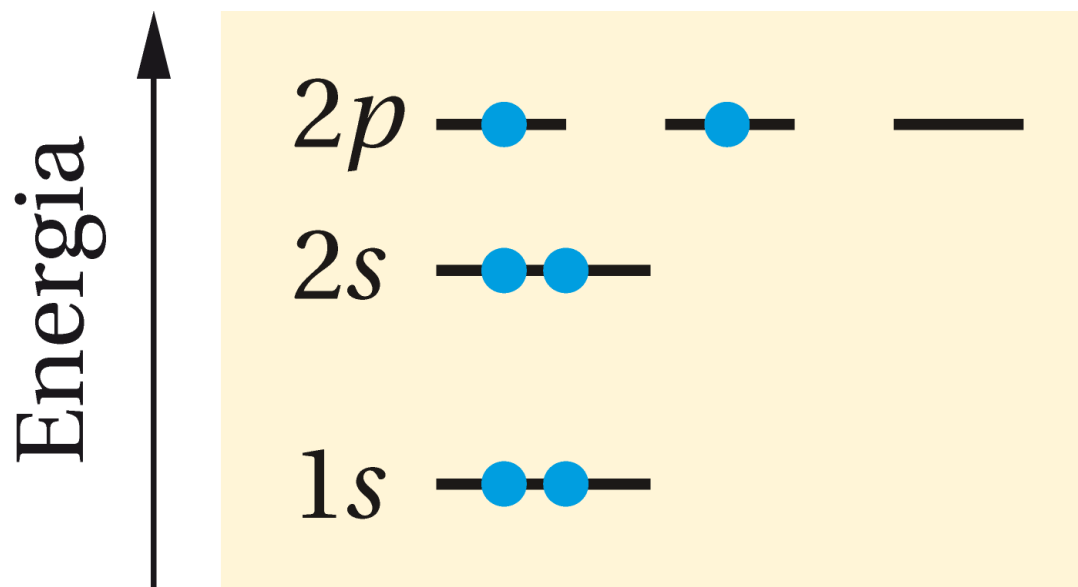
sp (1 orbitale s + 1 orbitale p)

Metano CH₄

Sperimentalmente: 4 legami σ C-H a 109°

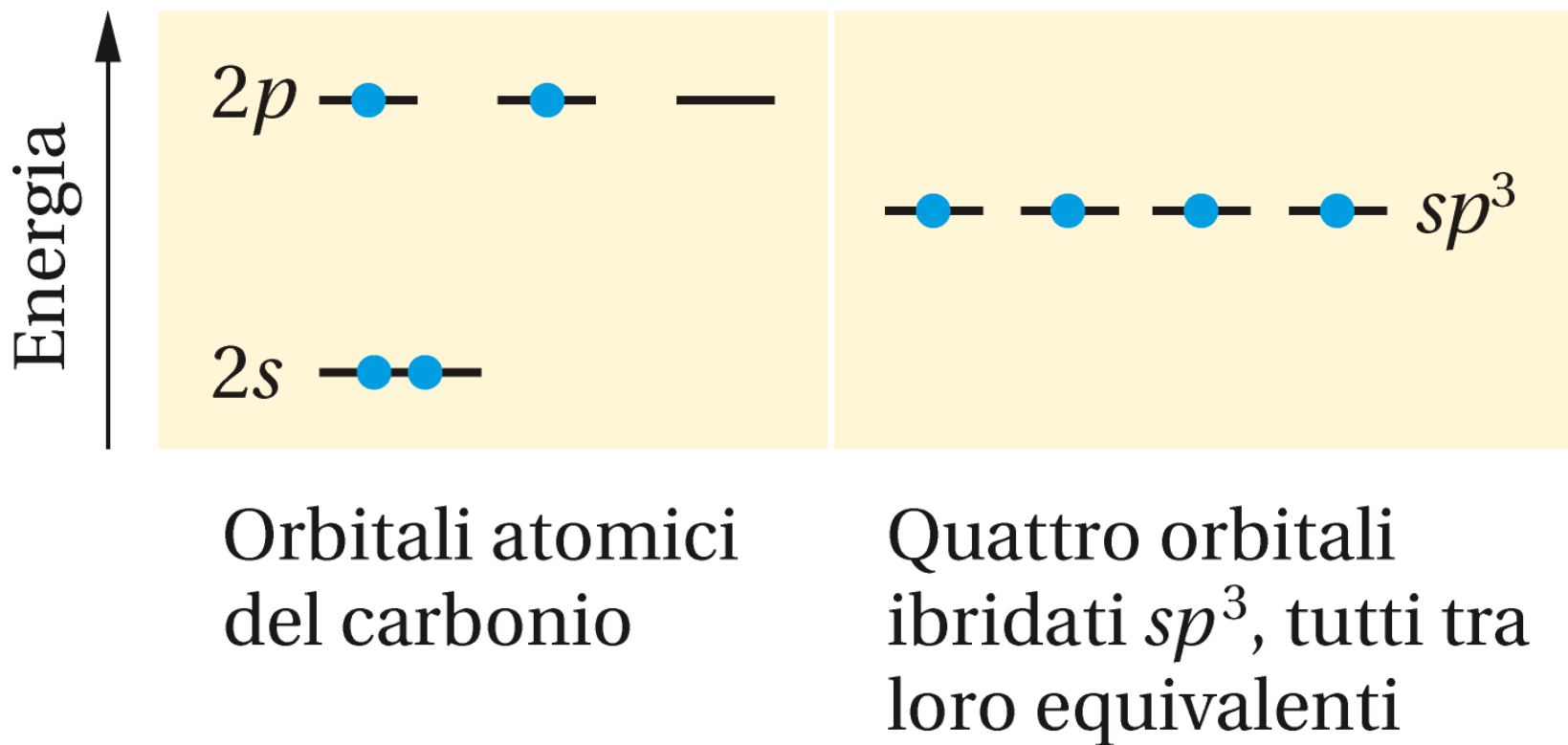
- Per formare 4 legami σ C-H a 109° bisogna usare 4 orbitali atomici del carbonio – s, p_x, p_y, e p_z – e costruire 4 nuovi orbitali equivalenti che puntino nella corretta direzione.
- I 4 orbitali ibridizzano a dare 4 orbitali atomici ibridi equivalenti sp³.



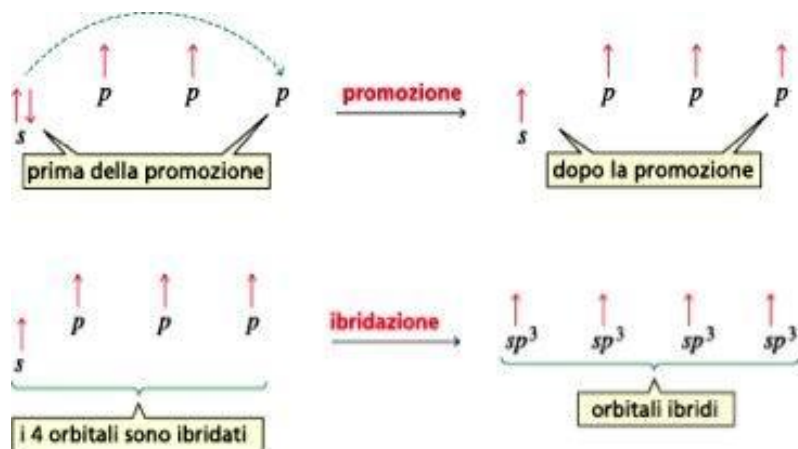


L'energia degli orbitali ibridi è intermedia fra le energie degli orbitali s e p di cui sono formati.

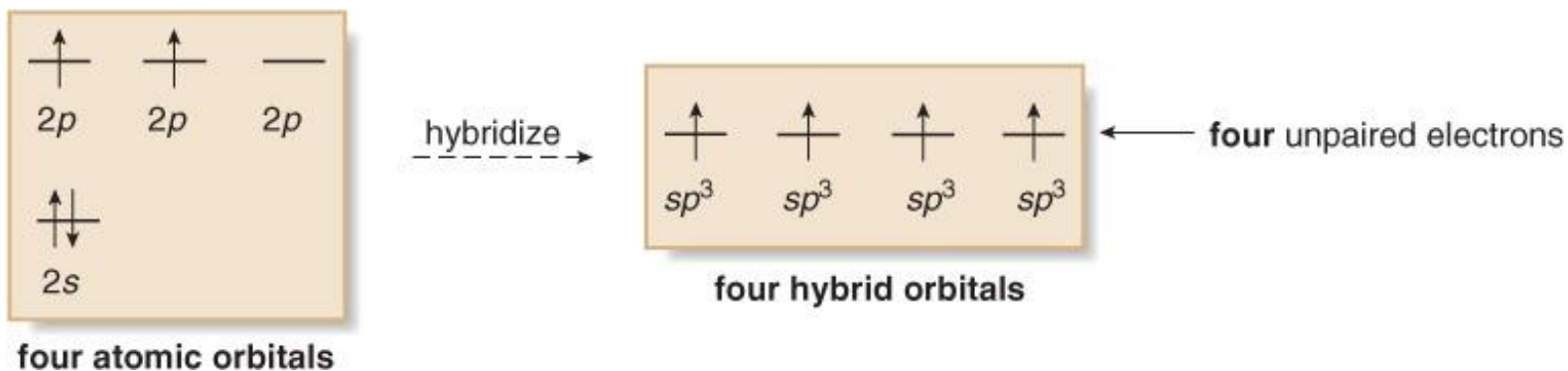
Ibridazione del carbonio



Nella sua configurazione elettronica fondamentale ha solo 2 elettroni spaiati! Se uno degli elettroni nell'orbitale 2s è promosso nel 2p vuoto, abbiamo 4 elettroni spaiati e quindi la possibilità di formare 4 legami covalenti. Ma i 4 legami con l'idrogeno non sarebbero equivalenti! Nel metano il carbonio usa **orbitali ibridi** nella formazione dei legami con l'idrogeno.

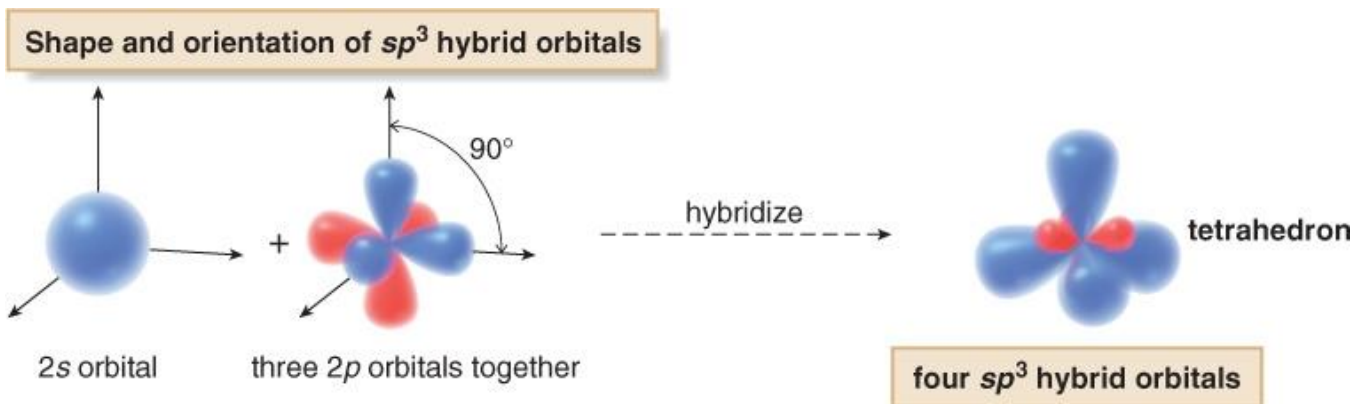


Forming four sp^3 hybrid orbitals for carbon

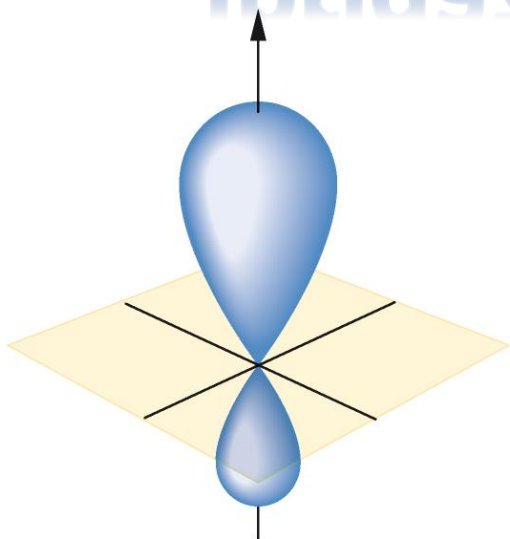




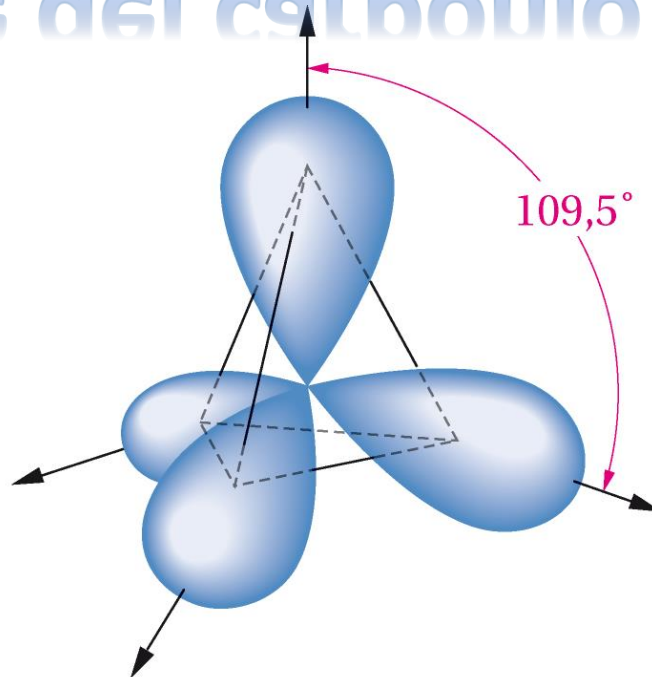
The larger lobe forms a **stronger** bond.



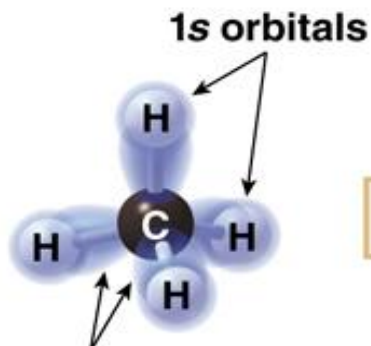
Ibridazione del carbonio sp^3



sp^3



ball-and-stick model of CH_4

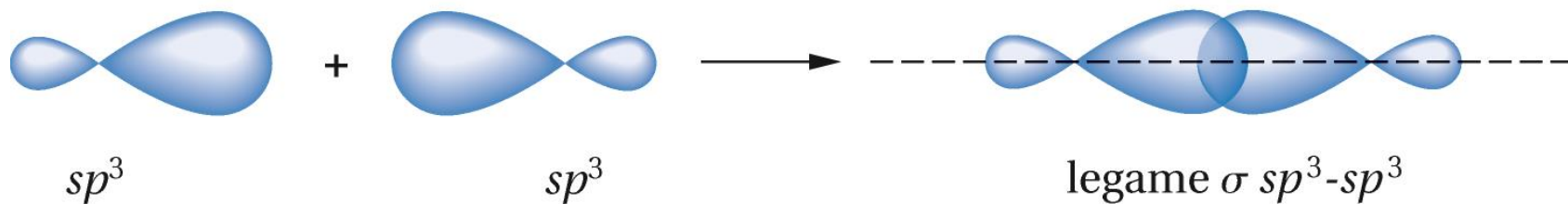
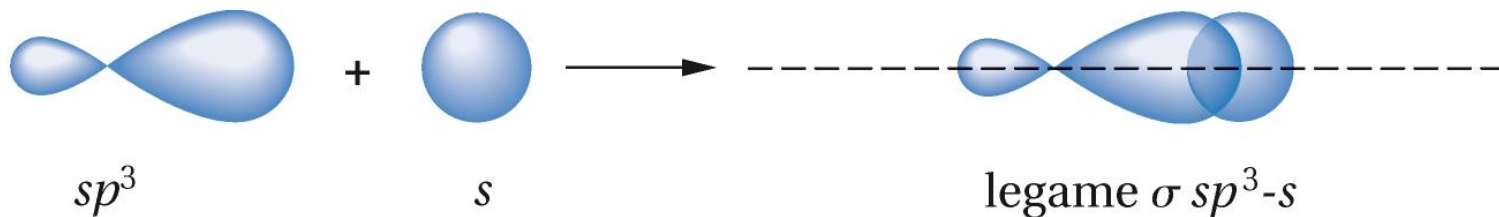


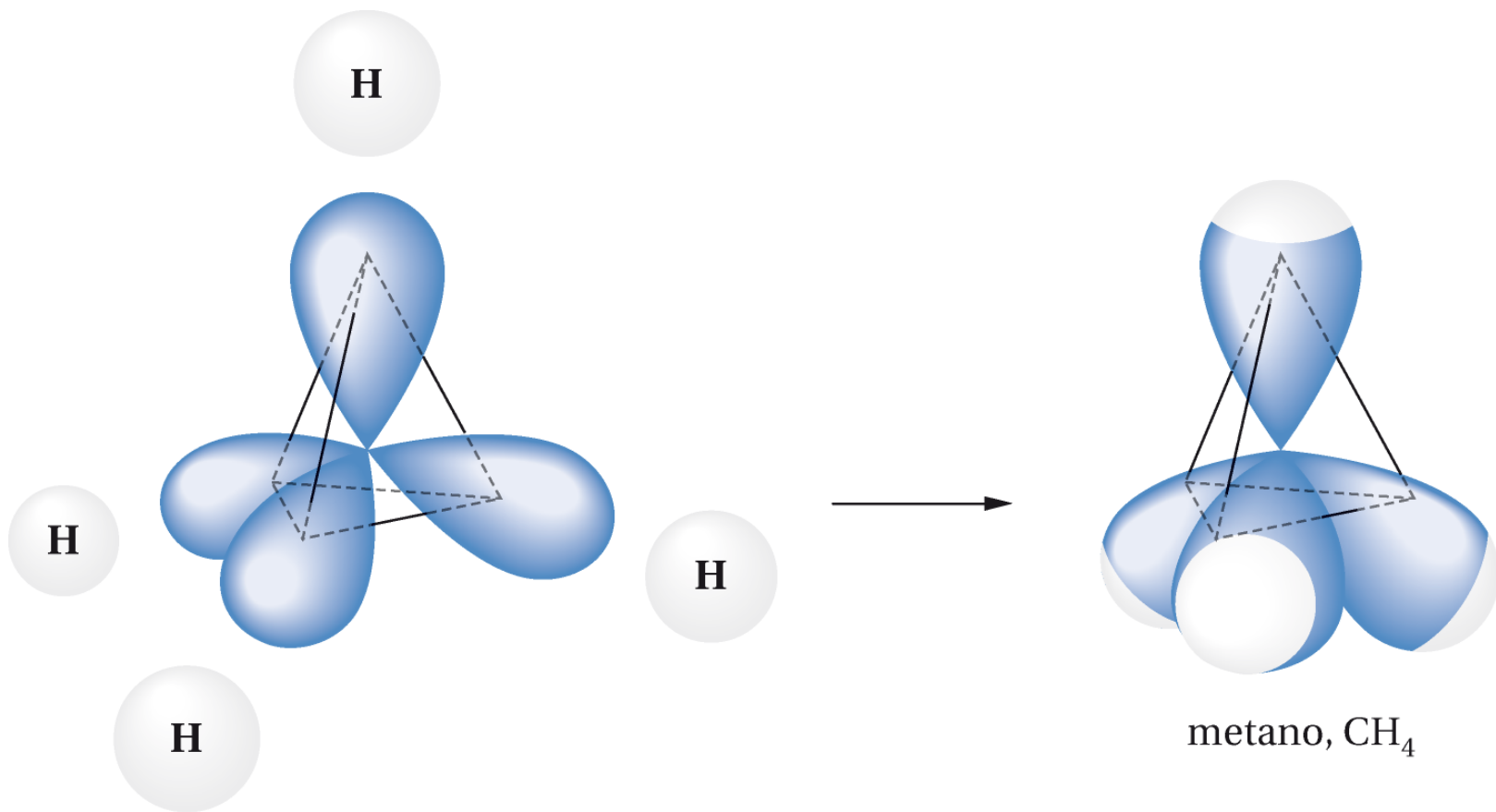
sp^3 hybrid orbitals

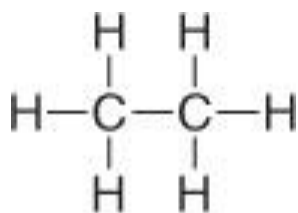
All four C–H bonds are σ bonds.

Ibridazione del carbonio

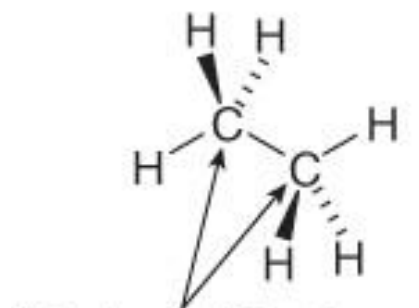
sp^3



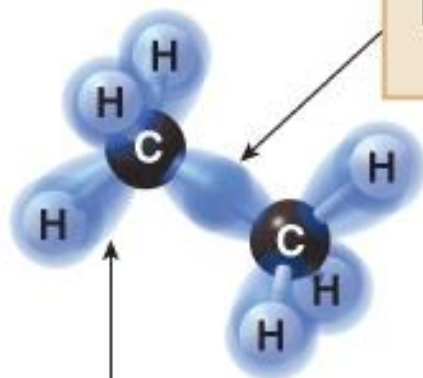




ethane



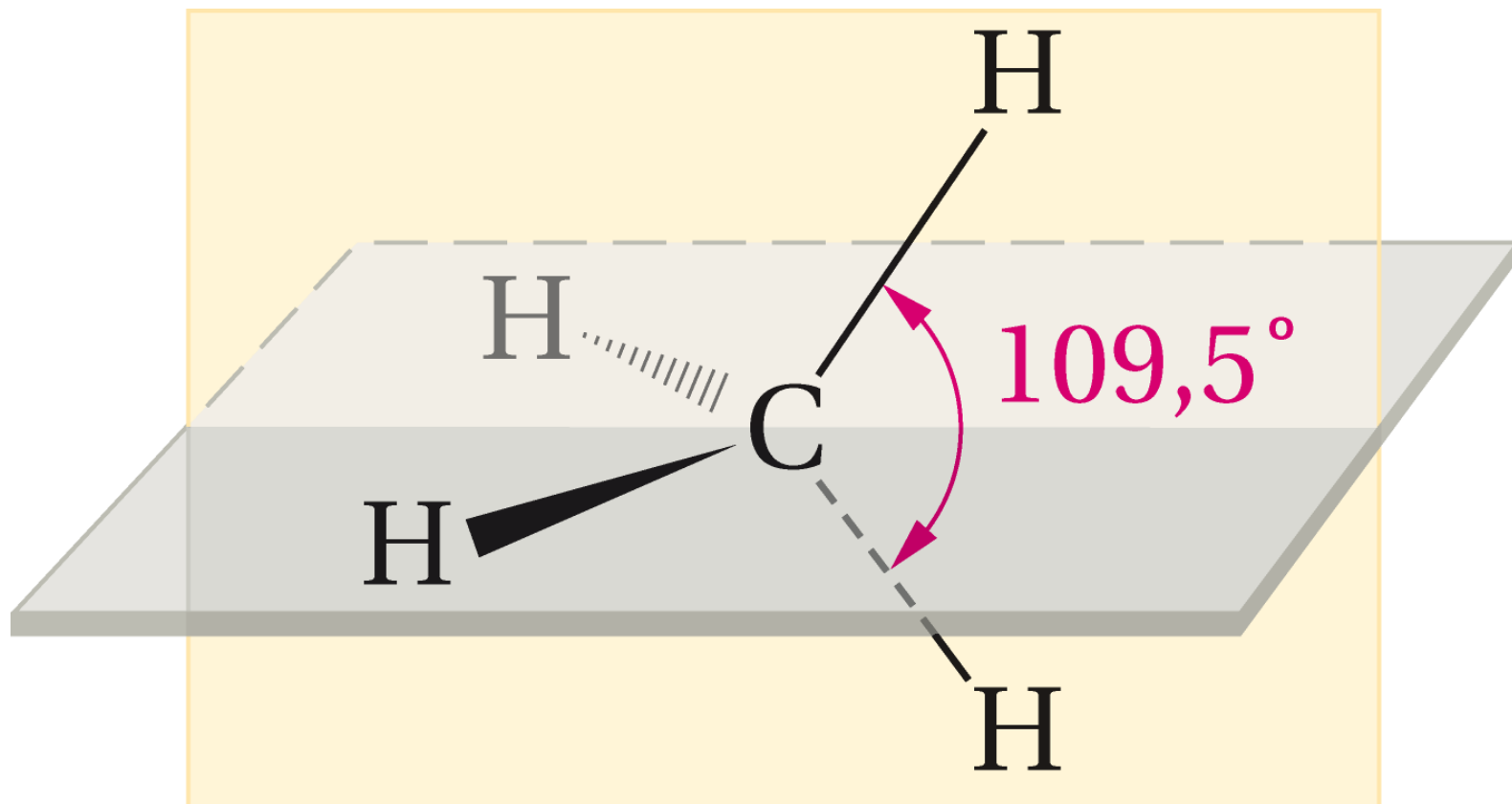
=



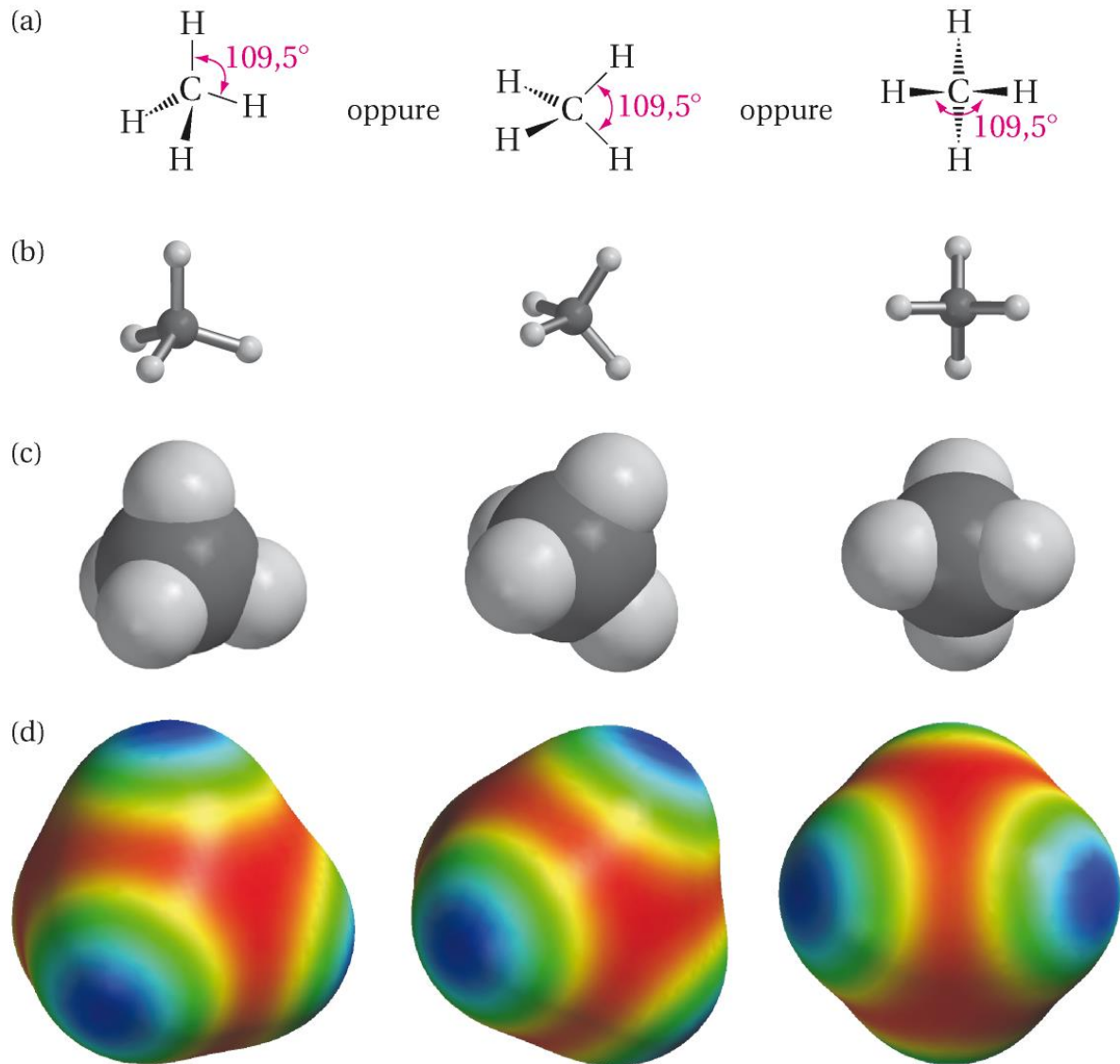
Two sp^3 hybrid orbitals overlap to form the C-C bond.

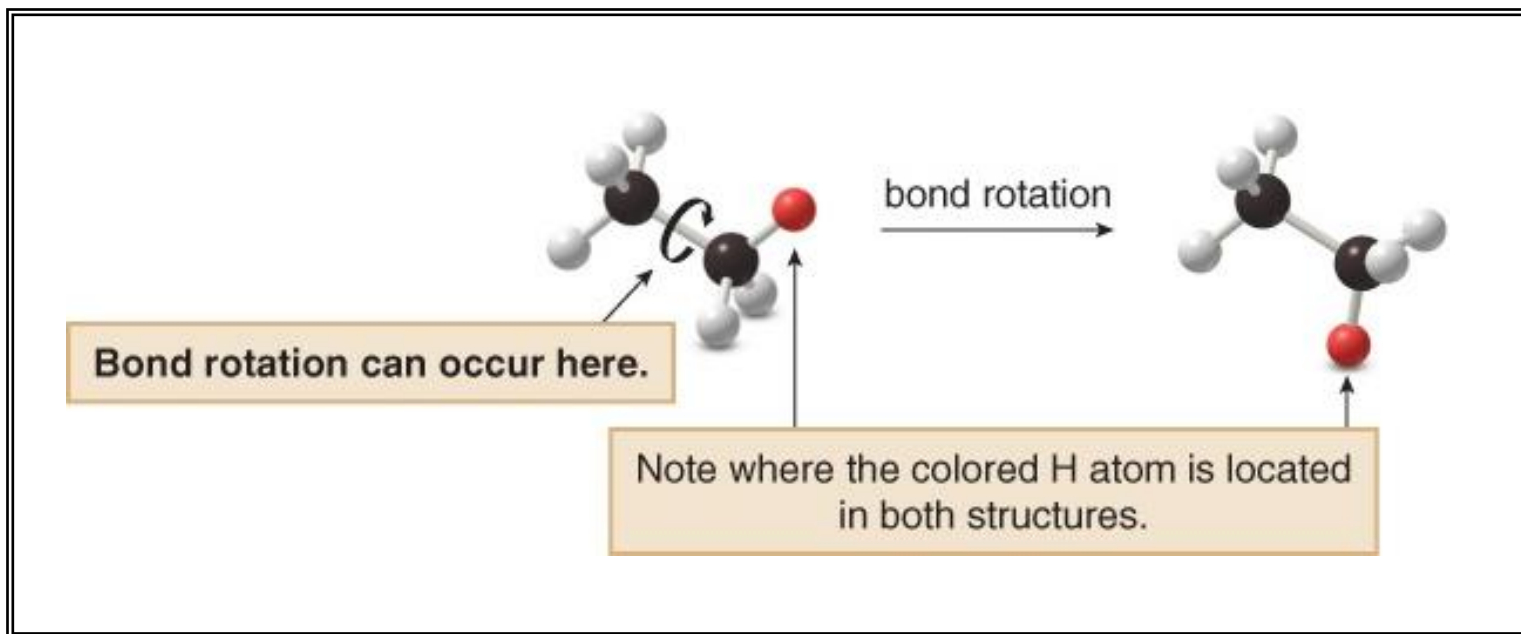
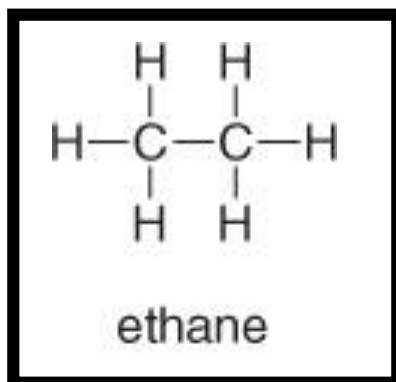
Each C-H bond is formed by overlap of an sp^3 hybrid on C with a $1s$ orbital on H.

Ibridazione del carbonio sp^3

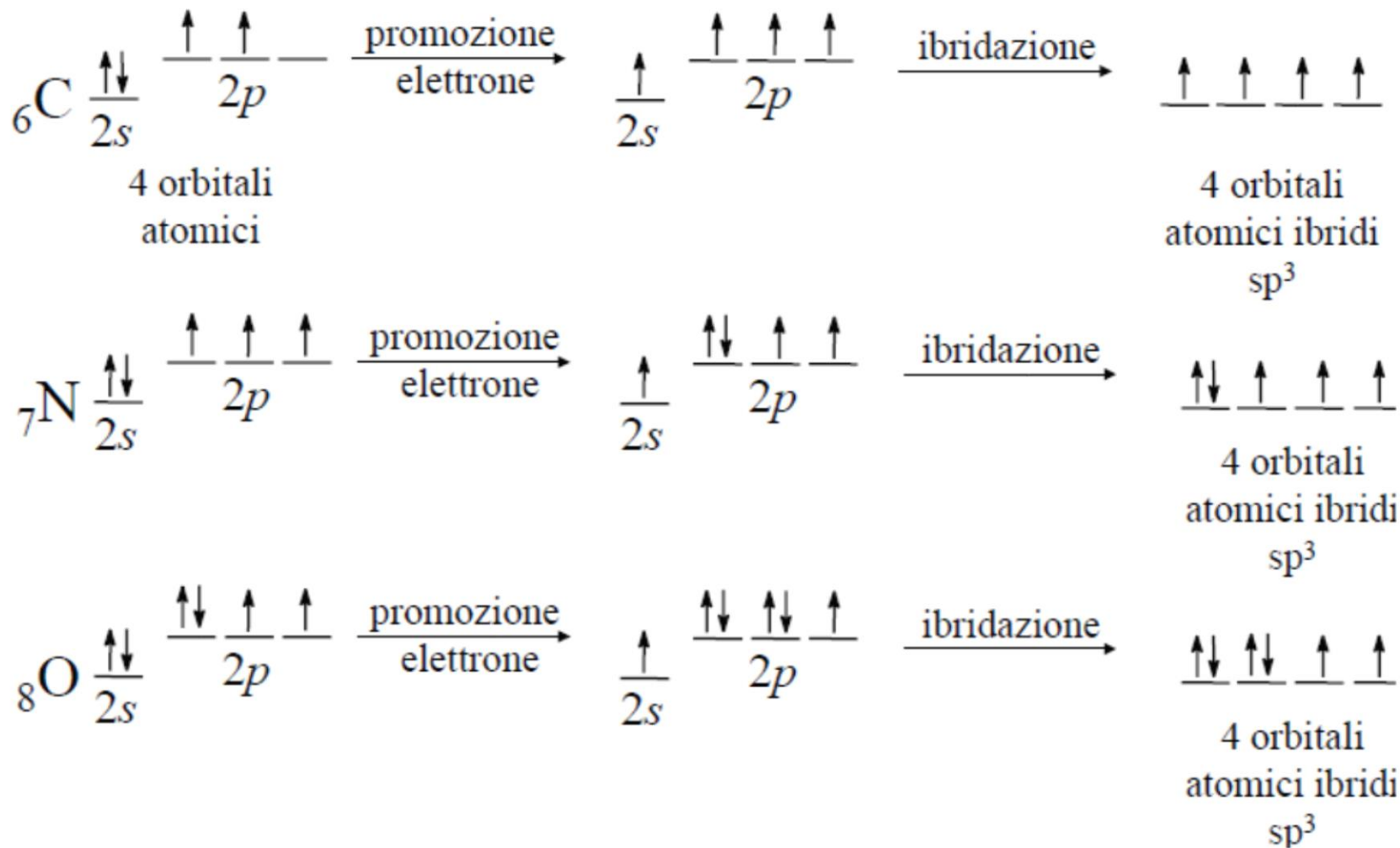


Ibridazione del carbonio sp^3





Atomi diversi dal carbonio



Confronto



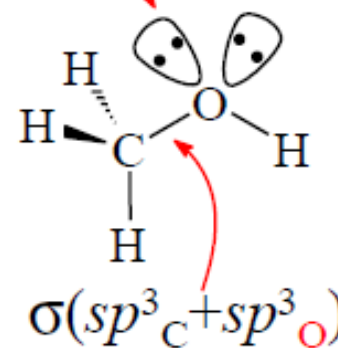
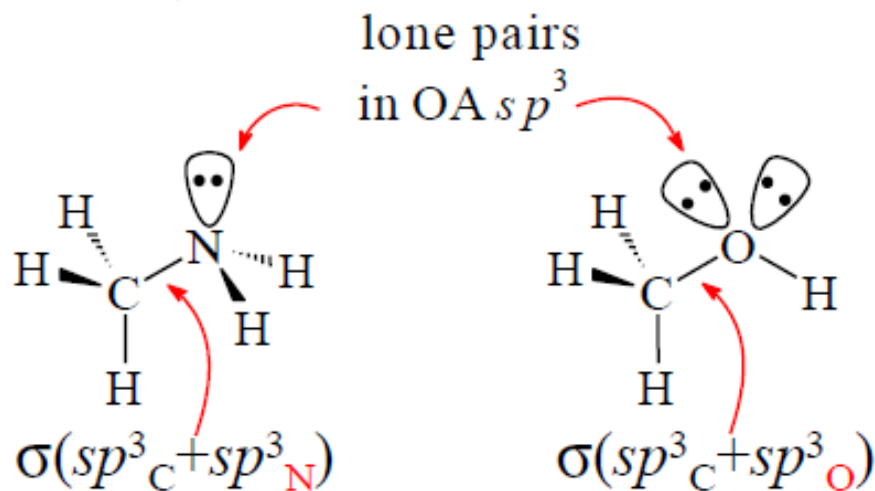
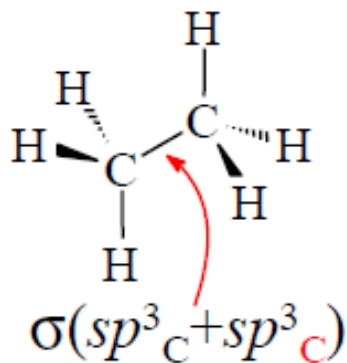
C



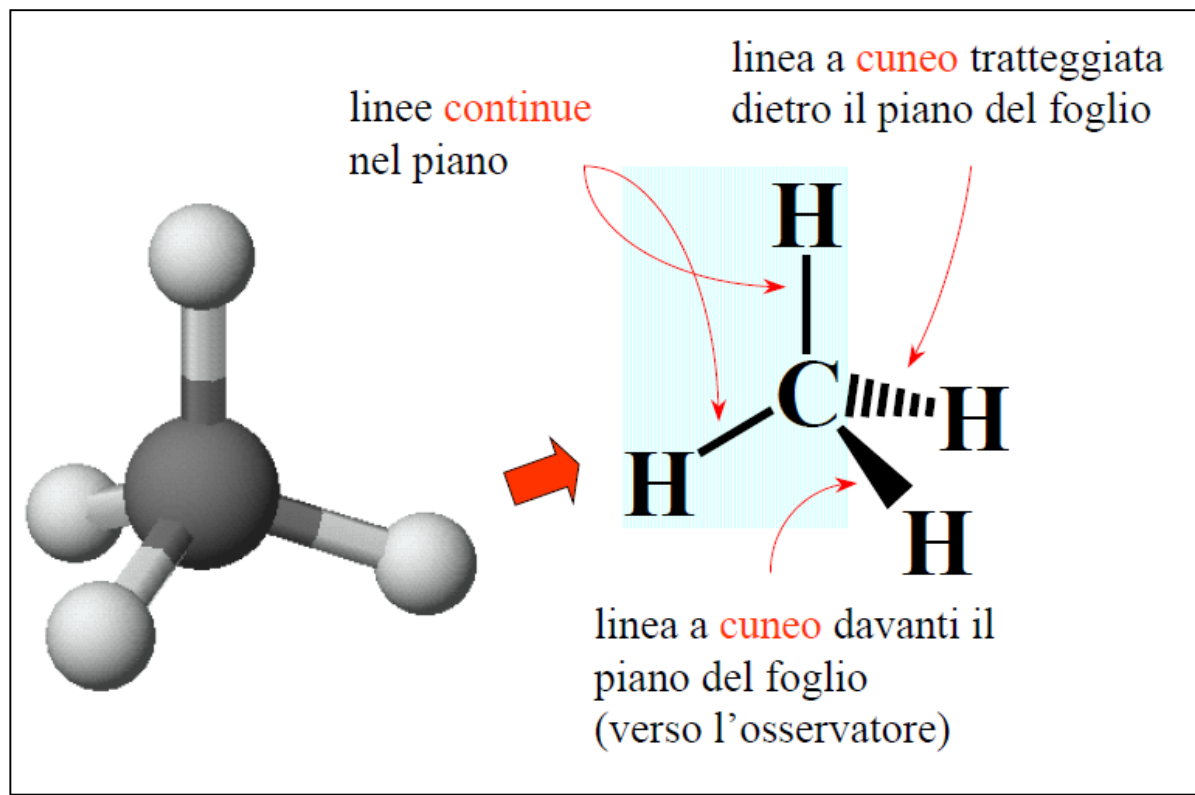
N



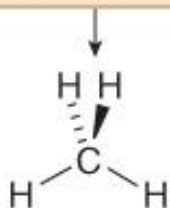
O



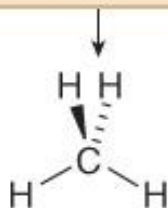
Disegnare un atomo tetraedrico



The position of the wedge and dash does not matter.



=



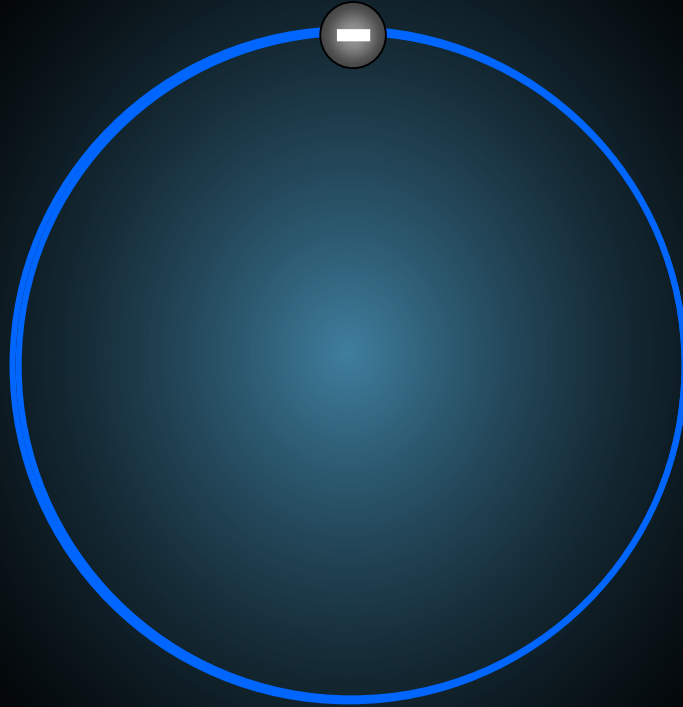
=



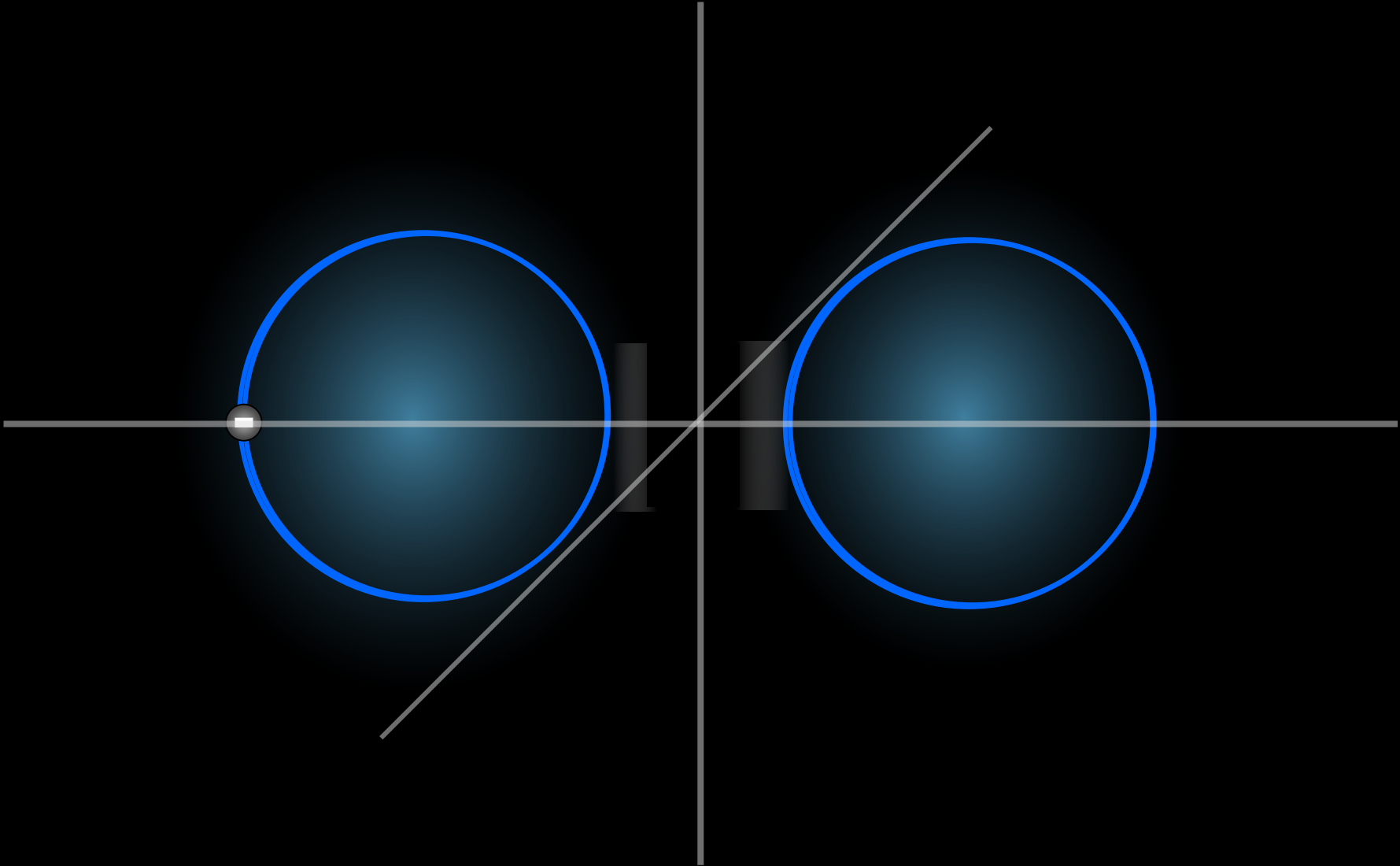
equivalent representations

The two H atoms are really aligned.

Electron, Both wave and particle



Electron: Both wave and particle



FORCE & ENERGY

The **forces** at work are:

Electromagnetic:

Repulsion of like charges:

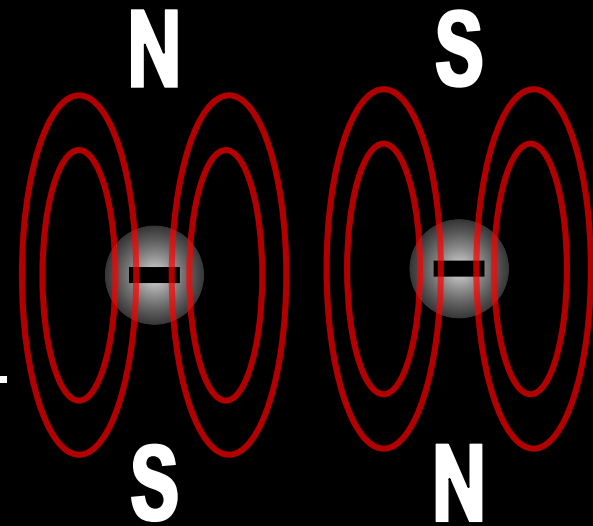
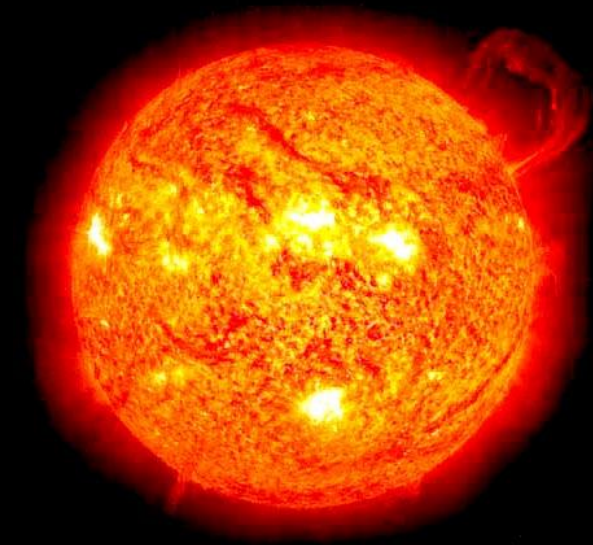
proton-proton and electron-electron

Attraction of unlike charges:

proton-electron.

Magnetic:

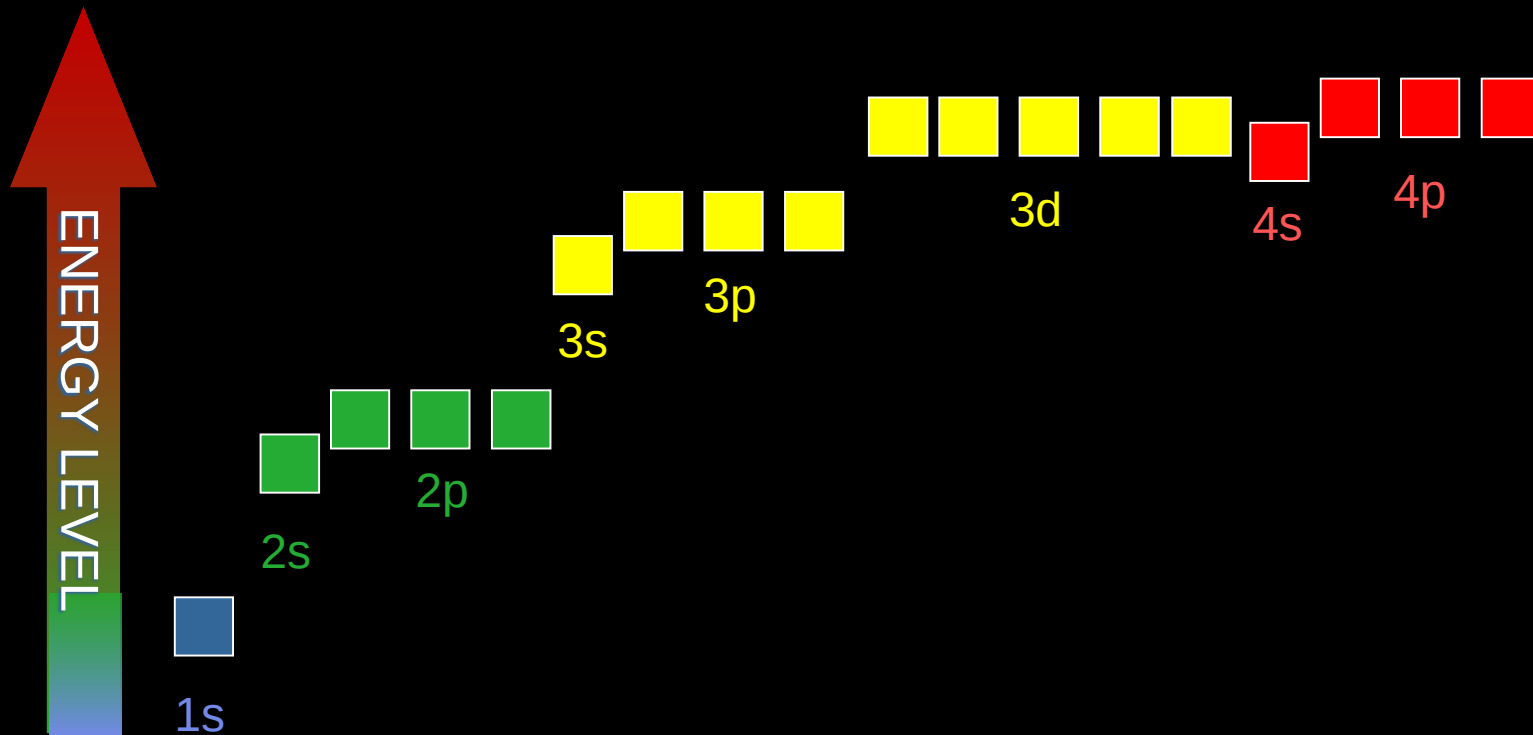
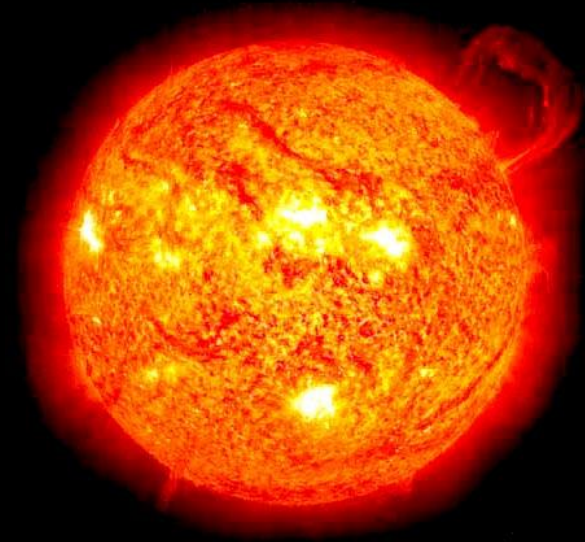
Electron spin introduces magnetic forces. Electrons with opposite spins produce opposite magnetic poles. Opposite magnetic poles attract. Opposite spin is required for electrons to occupy the same orbital.



FORCE & ENERGY

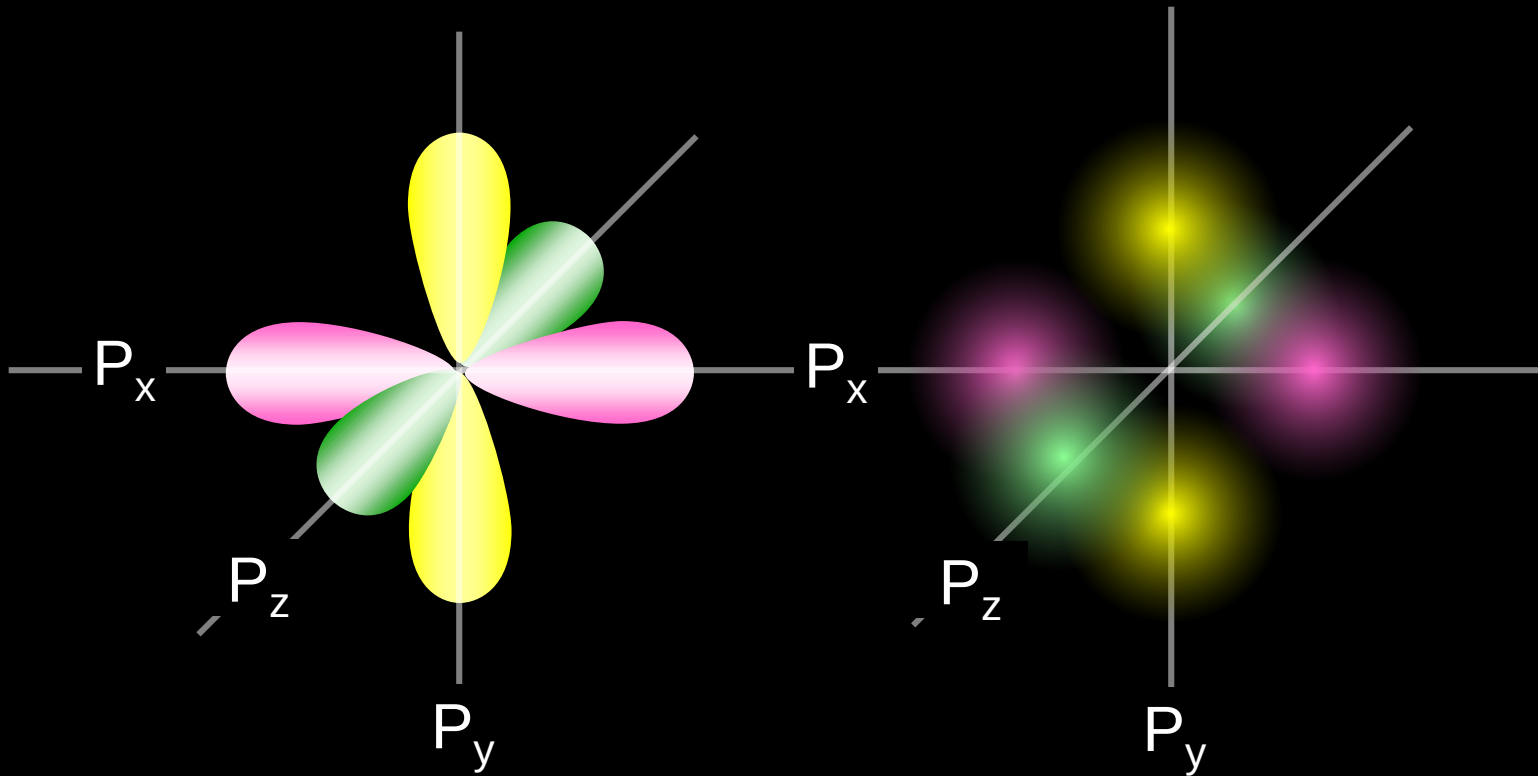
The **Energies** involved:

Electron (orbital) Potential Energy:

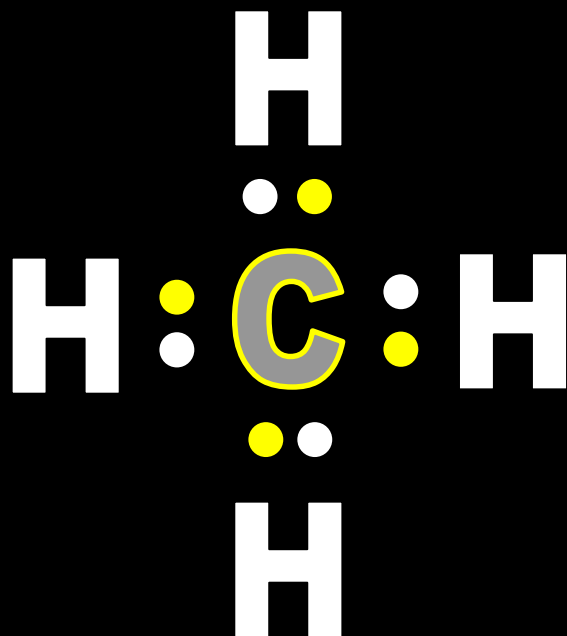
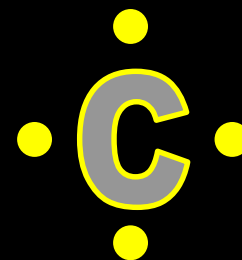


s, p, & d Orbitals

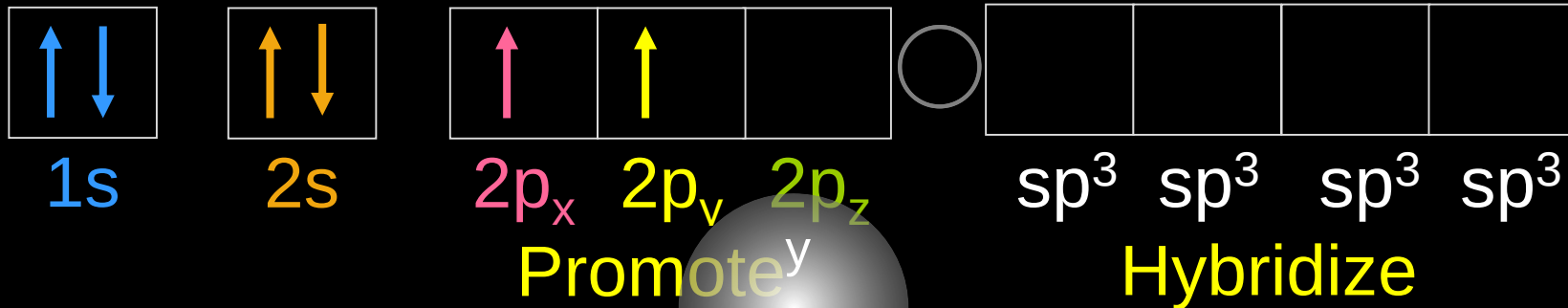
p Orbitals



Methane building blocks

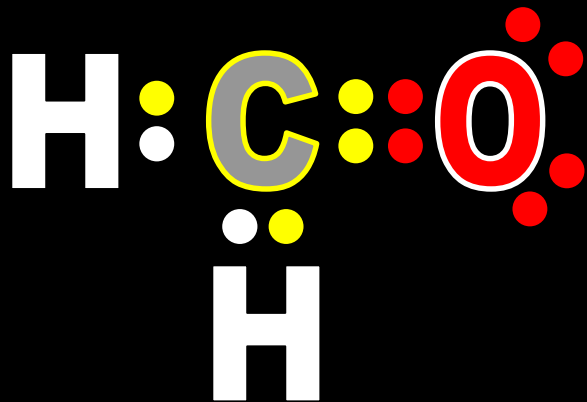
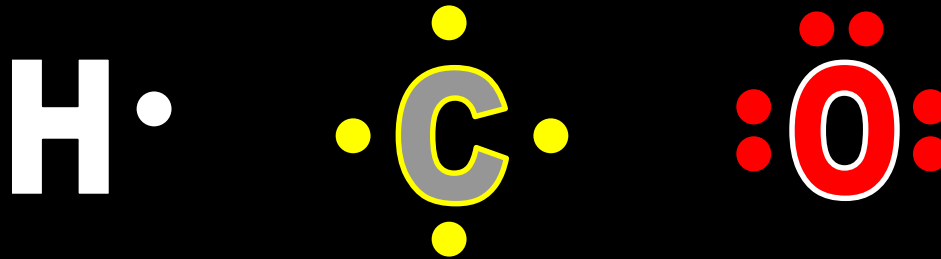


VSEPR

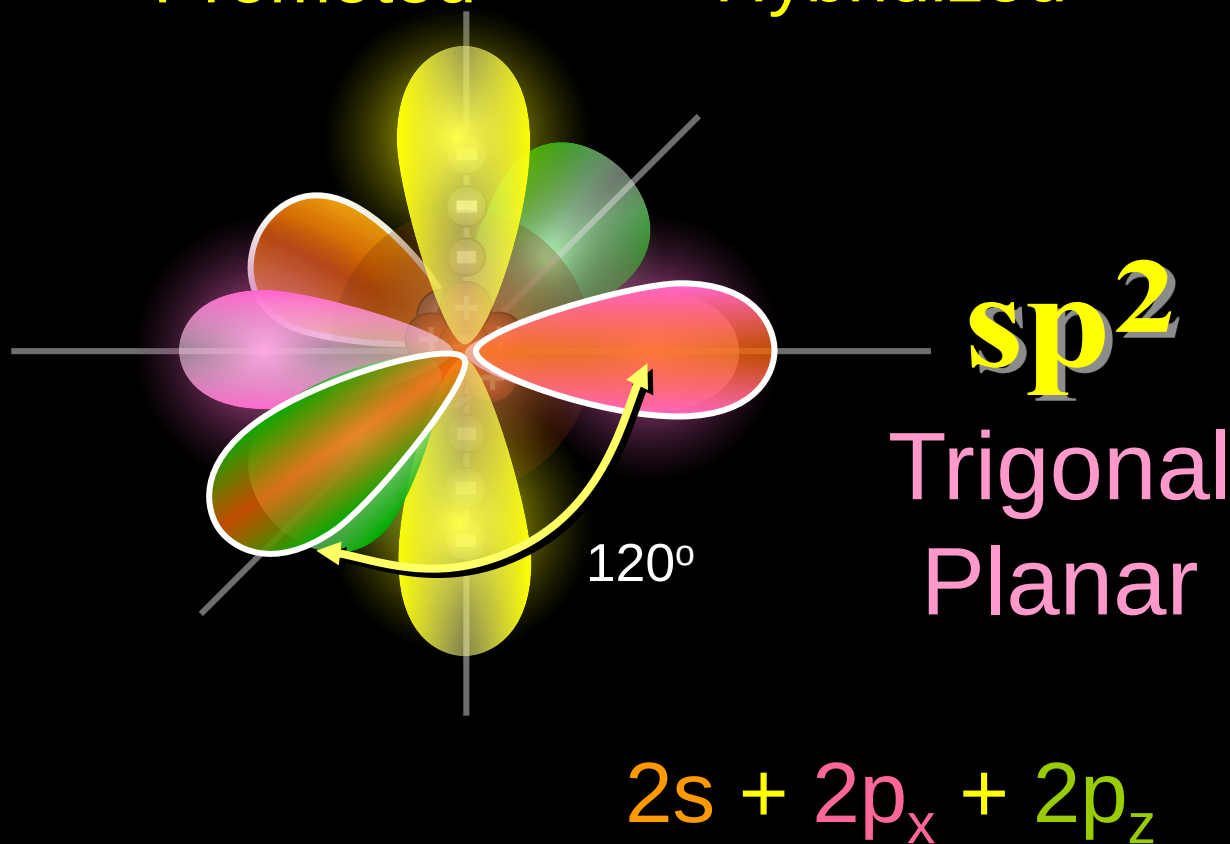
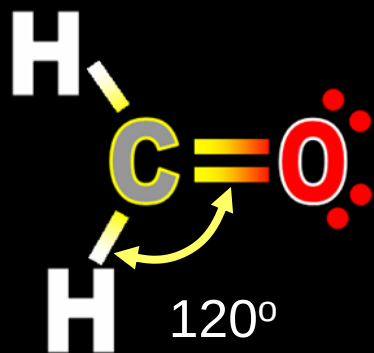
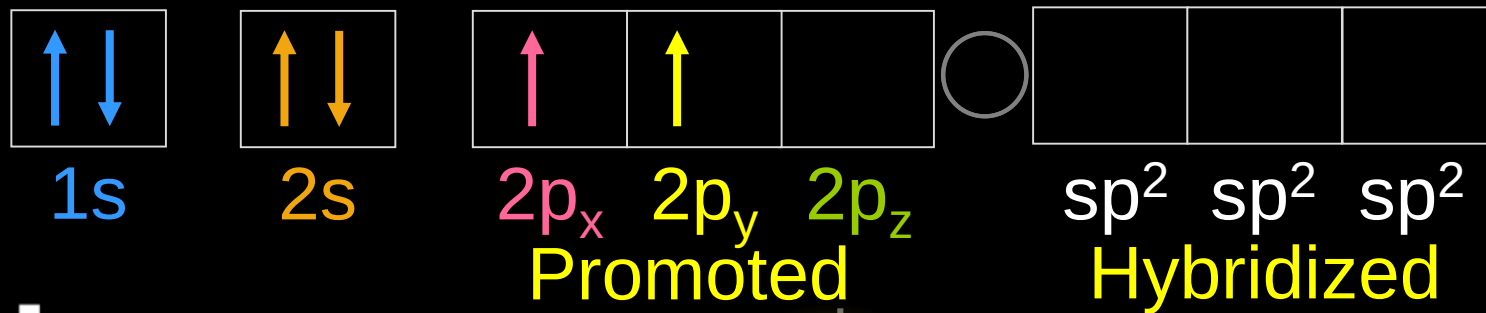


Methane: Carbon

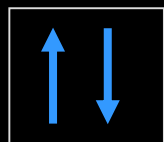
Formaldehyde CH₂O



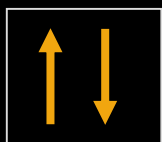
VSEPR



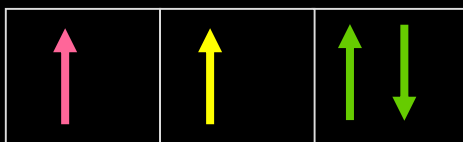
Formaldehyde: Carbon



1s



2s



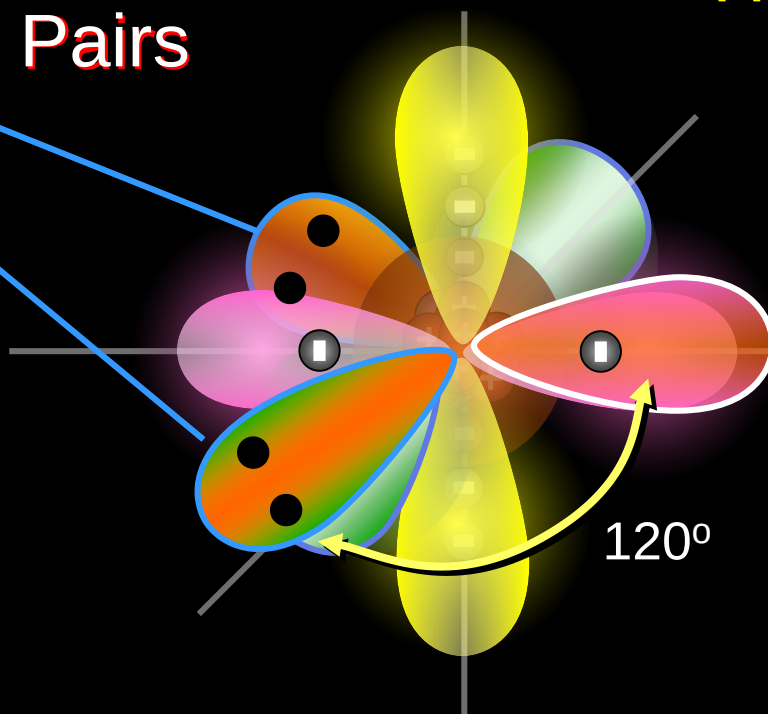
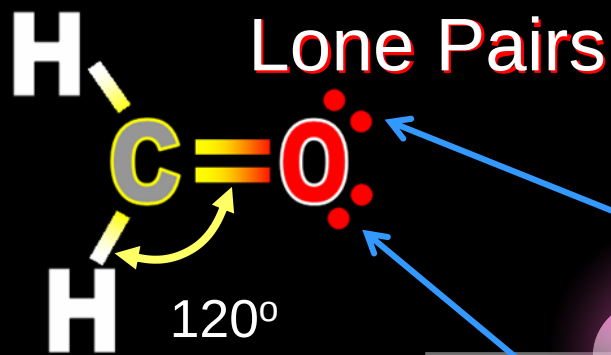
2p_x

2p_y

2p_z



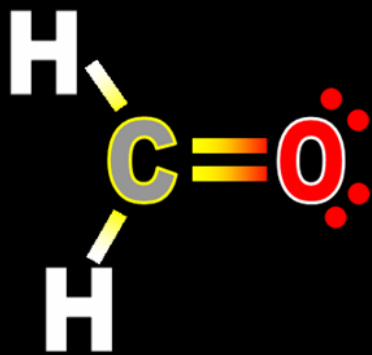
sp² sp² sp²
Hybridized



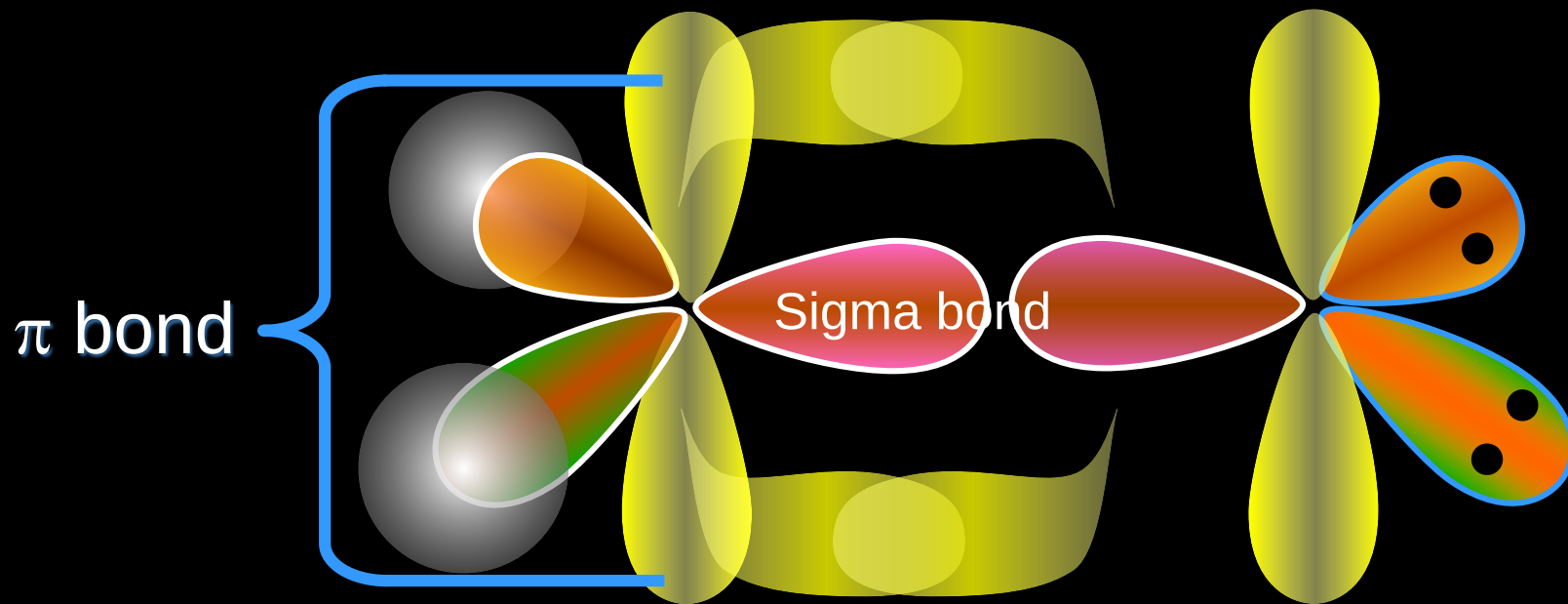
sp²
Trigonal
Planar

2s + 2p_x + 2p_z

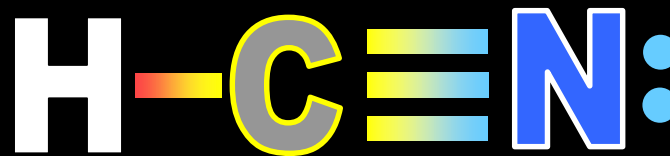
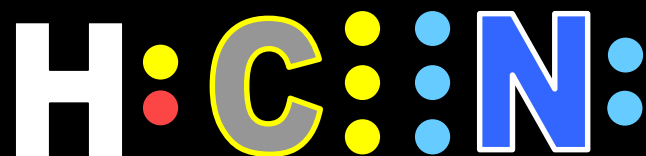
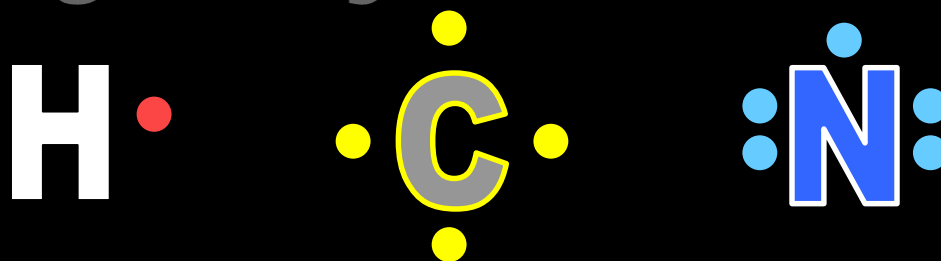
Formaldehyde: Oxygen

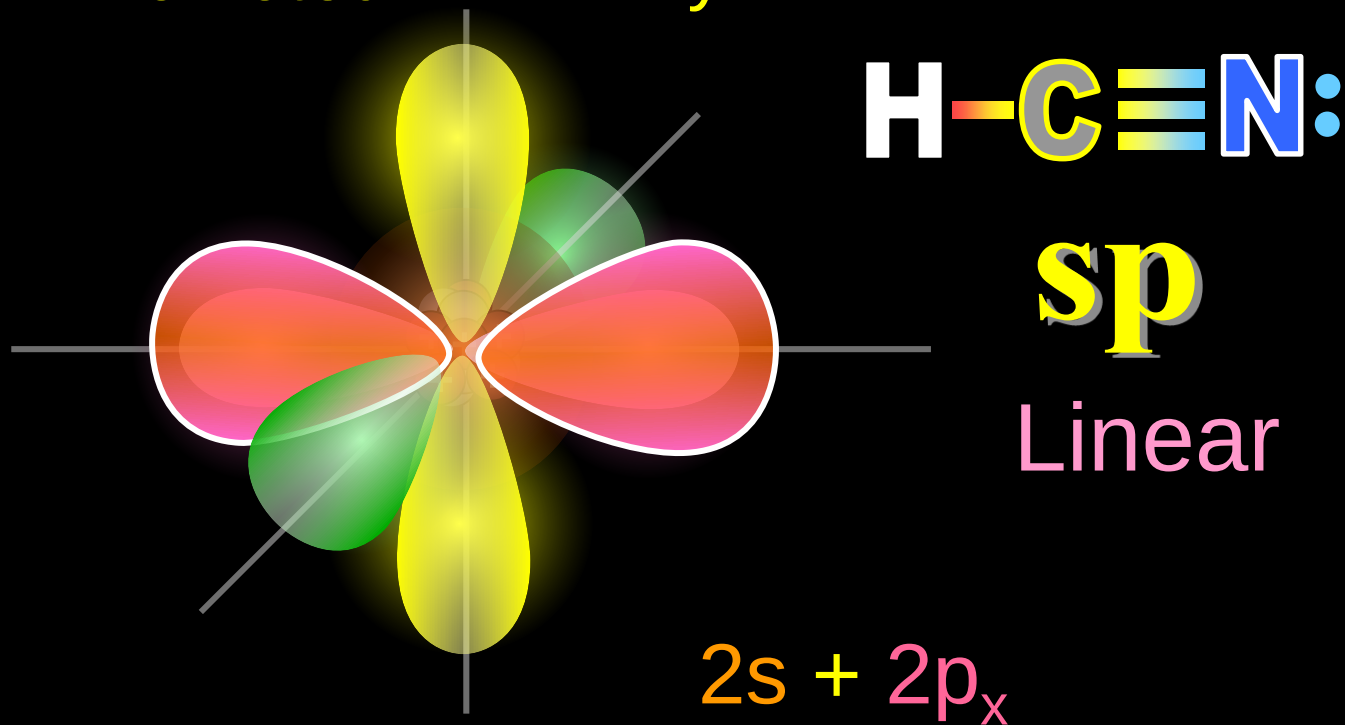


Formaldehyde

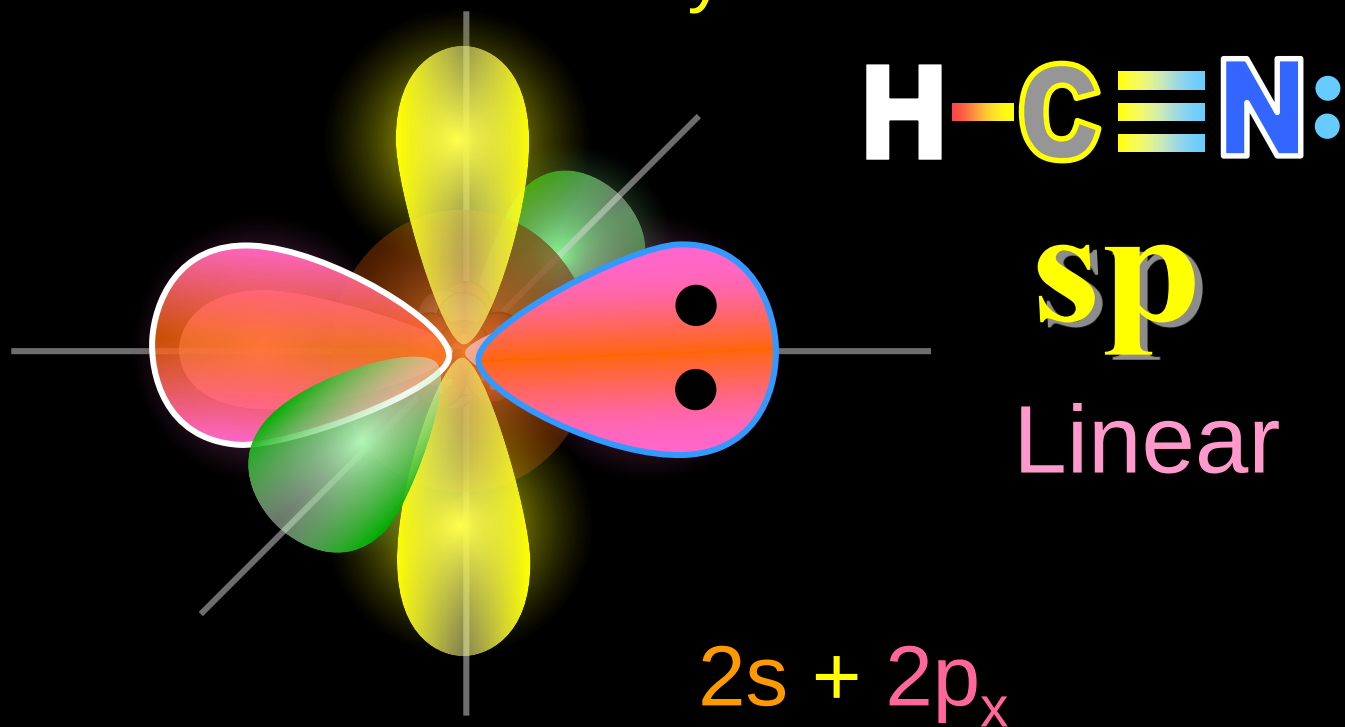
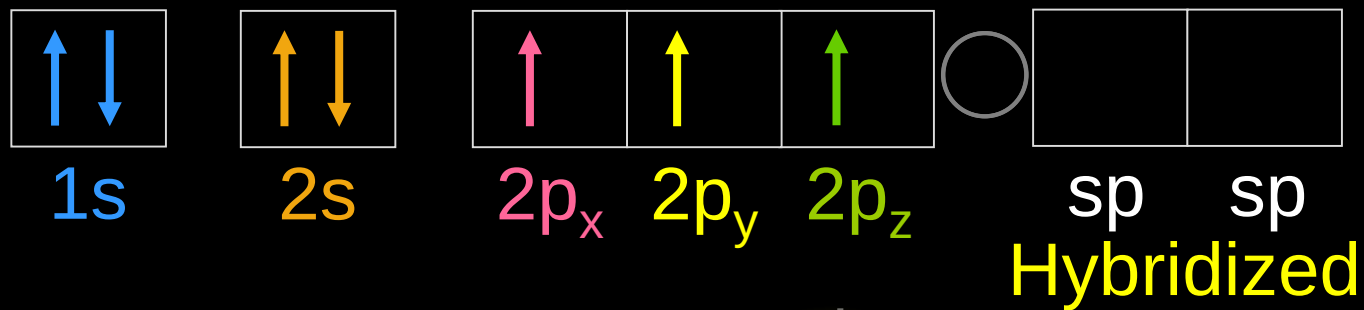


Hydrogen Cyanide HCN



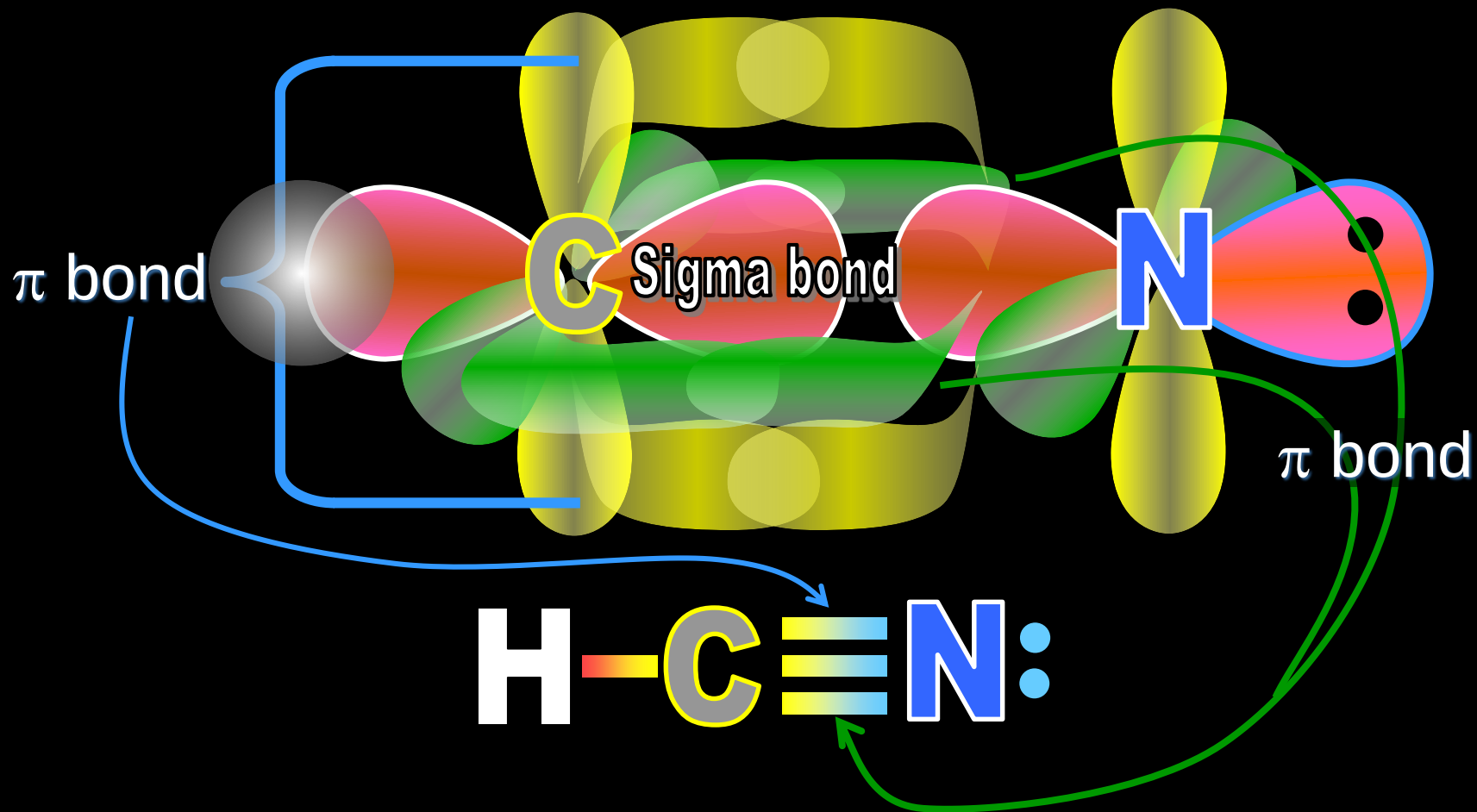


Hydrogen Cyanide: **Carbon**

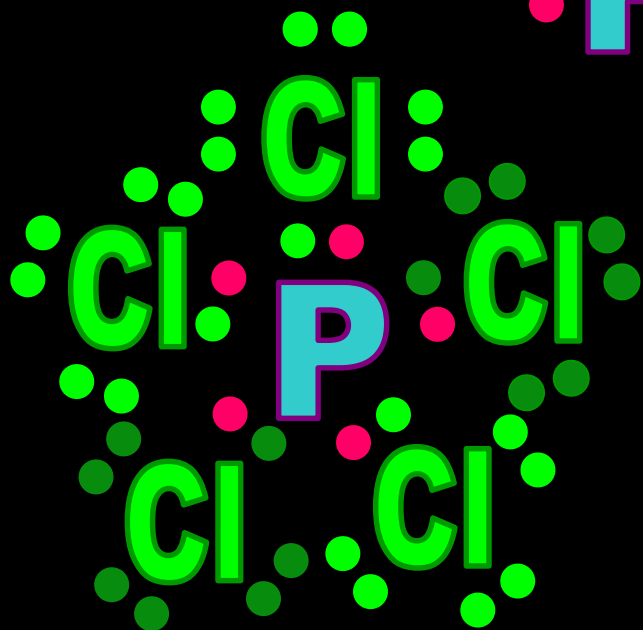
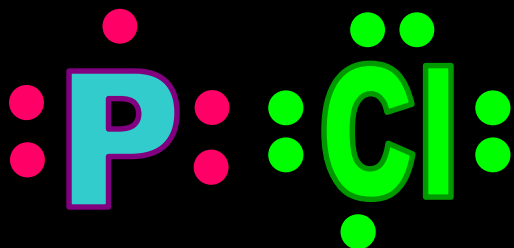


Hydrogen Cyanide: **Nitrogen**

Hydrogen Cyanide **HCN**



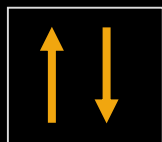
Phosphorus Pentachloride PCl_5



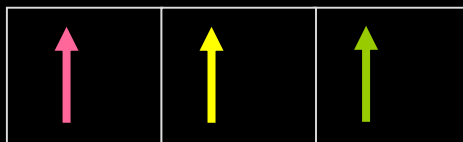
VSEPR

Neon

2



3s



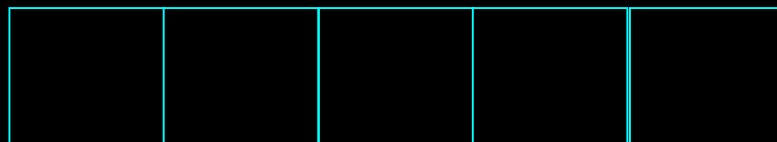
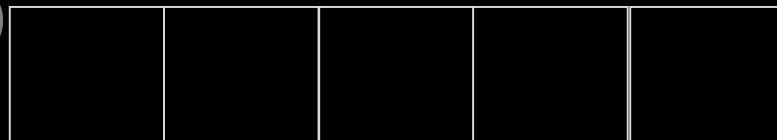
3p_x

3p_y

3p_z



sp³d sp³d sp³d sp³d sp³d



d_{xz} d_{yz} d_{xy} d_{x²-y²} d_{z²}

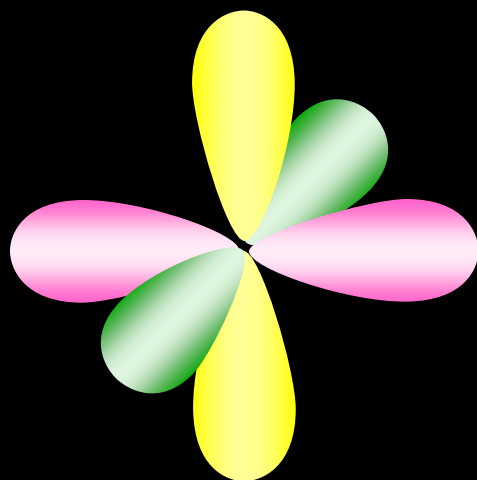
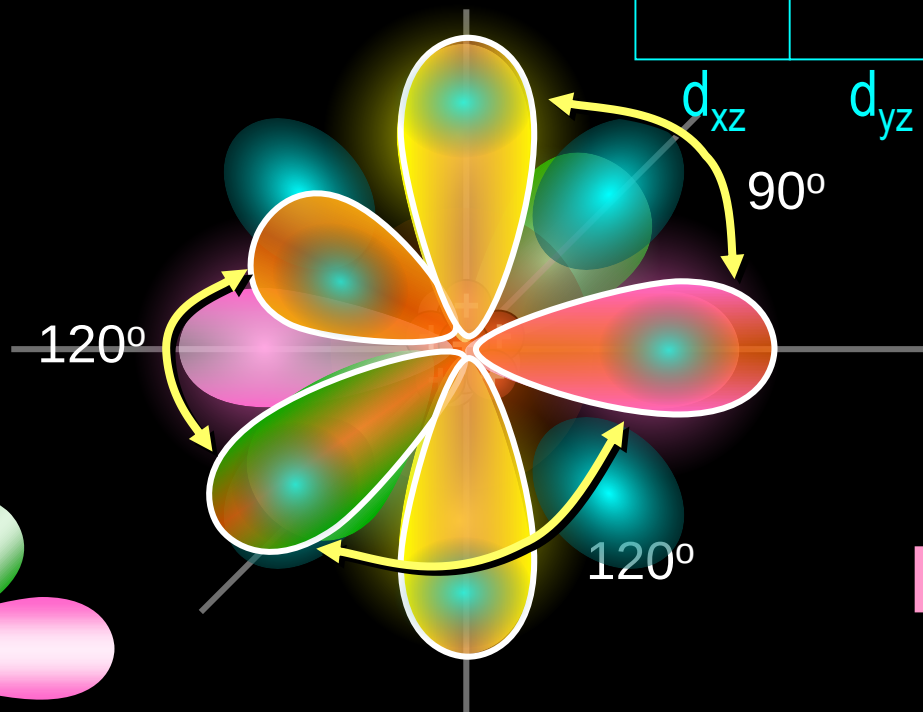
Hybridized

Promoted

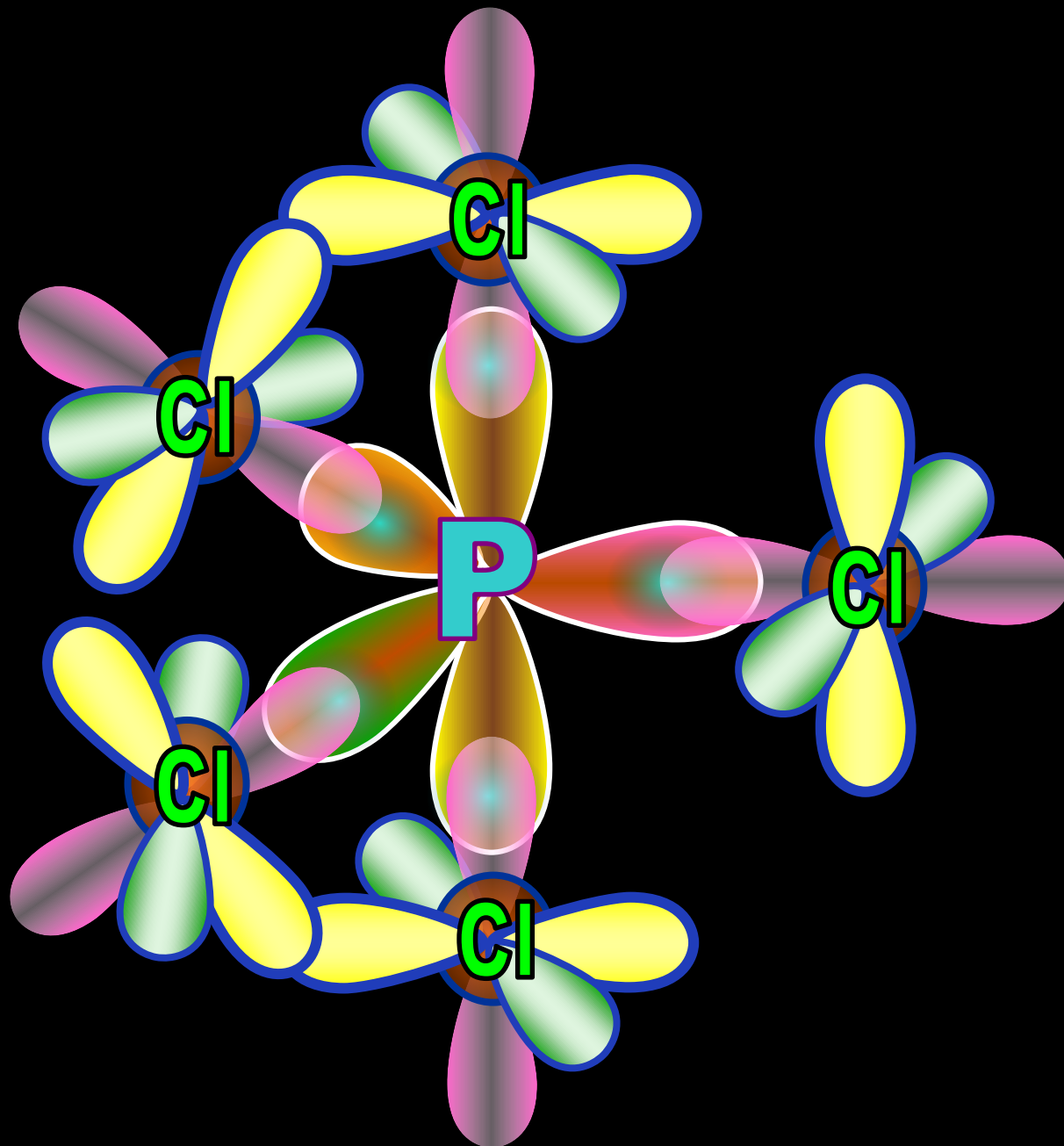
sp³d

Trigonal

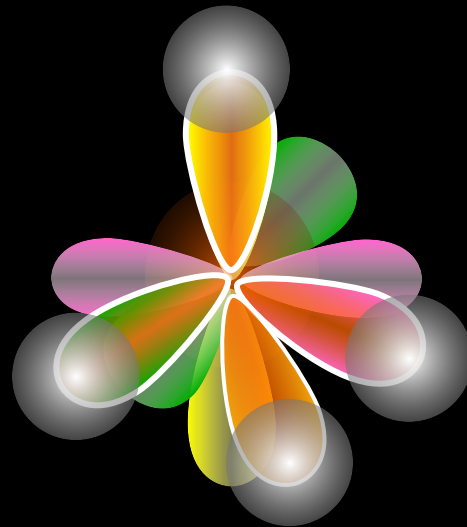
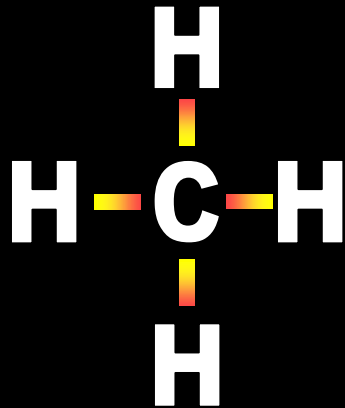
Bipyramidal



Phosphorus Pentachloride: Phosphorus

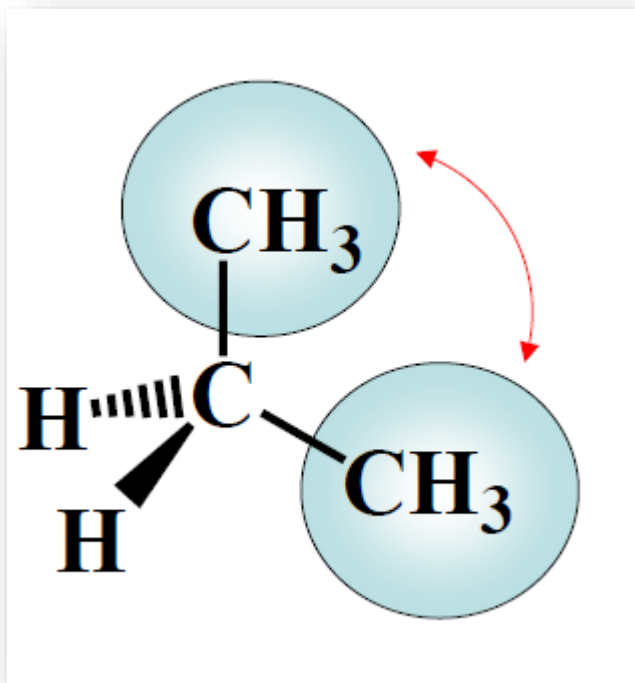


UNDERSTANDING MOLECULAR GEOMETRIES PREDICTED BY VSEPR

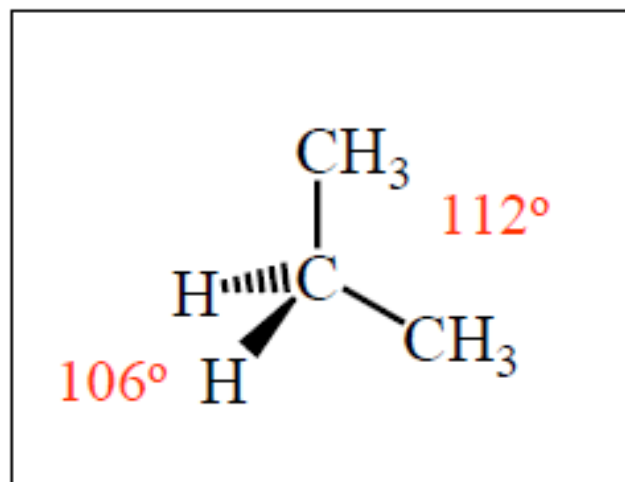


FROM THE PERSPECTIVE OF HYBRIDIZATION OF ATOMIC ORBITALS

Repulsioni steriche

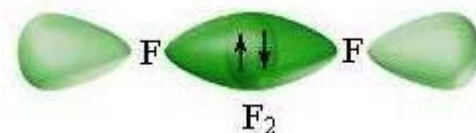
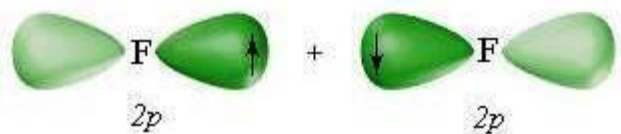


I gruppi CH₃ sono più voluminosi degli H, si respingono allargando l'angolo



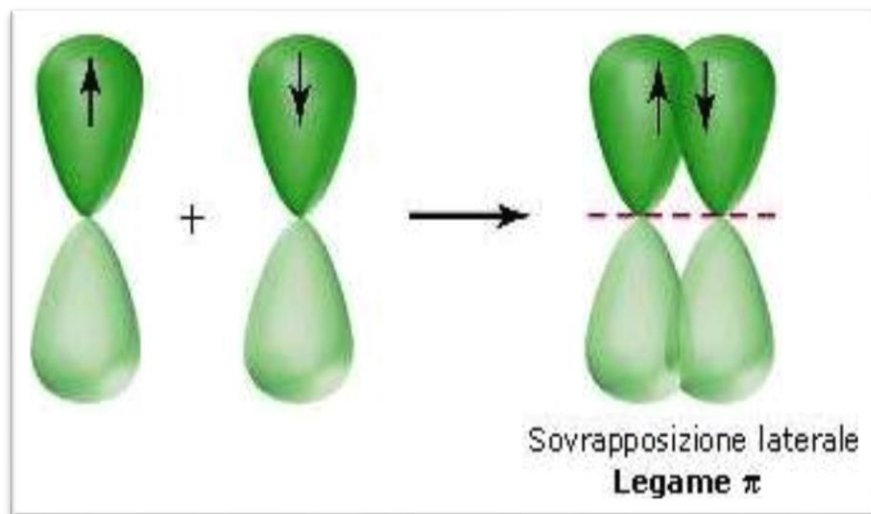
Orbitali molecolari

Consideriamo adesso la **molecola di fluoro F_2** . L'elettrone spaiato coinvolto nella formazione del legame covalente, si trova su un orbitale di tipo p. La formazione dell'orbitale molecolare si spiega ammettendo la sovrapposizione degli orbitali atomici incompleti $2p$ di ciascuno degli atomi. La sovrapposizione avviene utilizzando i lobi aventi il medesimo segno. Si tratta di una **sovrapposizione frontale** poiché i due orbitali p si sovrappongono nella direzione dell'asse congiungente i due nuclei.



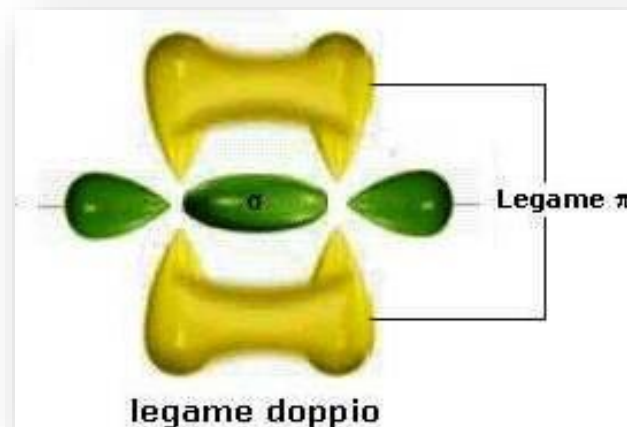
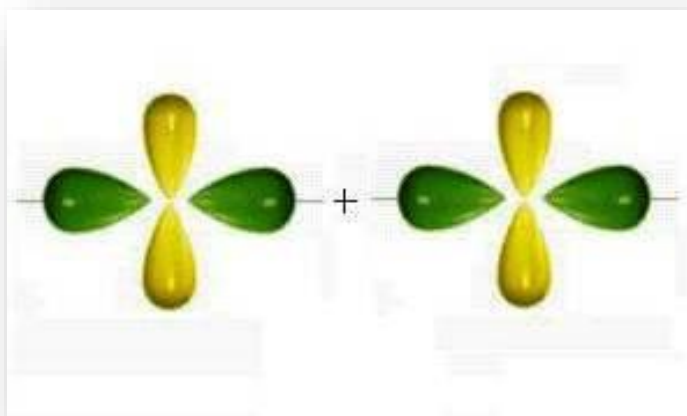
**Simmetrico rispetto alla rotazione attorno all'asse internucleare.
Sovrapposizione assiale**

Orbitali molecolari



Nel caso di **legami covalenti doppi**, si vengono a formare due sovrapposizioni ma solo una delle due può essere frontale (legame σ). Il secondo legame, più debole del primo, consiste in una **sovrapposizione laterale** di due orbitali p paralleli e prende il nome di legame pi-greco (π).

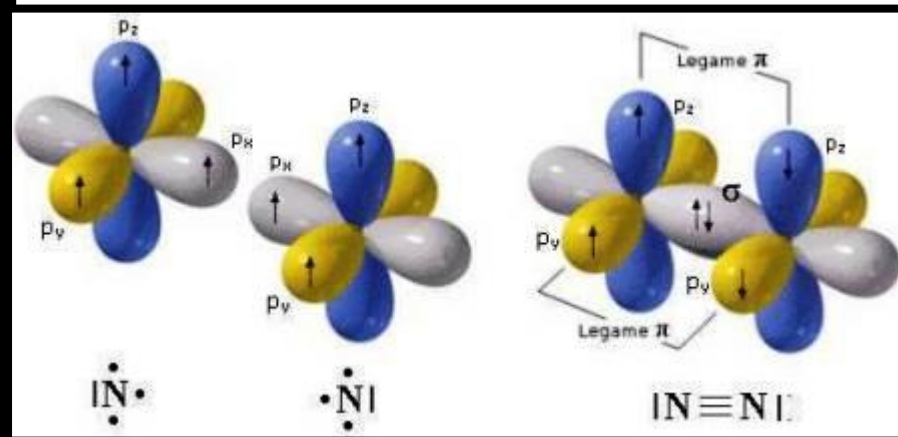
Orbitali molecolari



Il legame π è più debole di un legame σ e non permette la libera rotazione dei due atomi legati attorno all'asse di legame.

Quindi, per esempio, nella **molecola di ossigeno O_2** ($O=O$) si vengono a formare due sovrapposizioni: la prima frontale (legame σ), la seconda laterale (legame π).

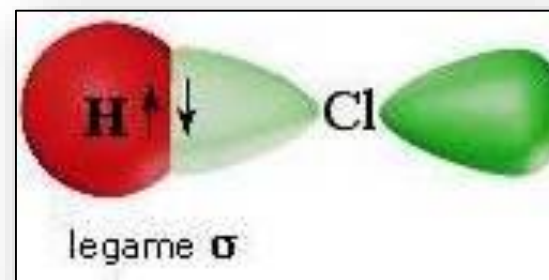
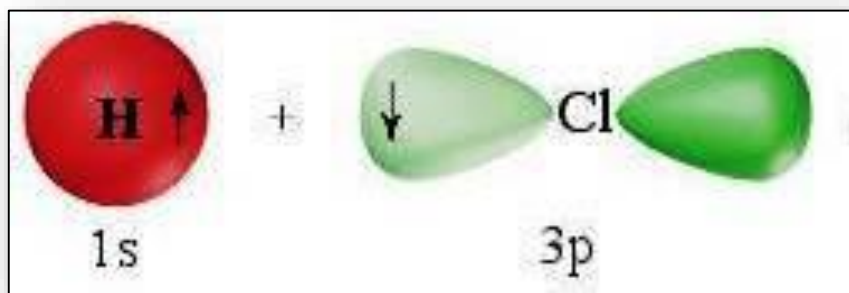
Orbitali molecolari



Nel caso di **legami covalenti tripli**, si vengono a formare tre sovrapposizioni di cui una frontale (legame σ) e due laterali (legami π). Quindi, per esempio, nella **molecola di azoto N_2** , si ha la formazione di un legame σ in seguito alla sovrapposizione di due orbitali atomici di tipo p lungo la congiungente i due nuclei, i restanti orbitali p danno luogo a sovrapposizioni laterali formando due legami π .

Il triplo legame è più forte di un doppio legame e non consente la libera rotazione dei due atomi legati attorno all'asse di legame

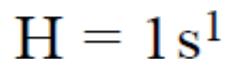
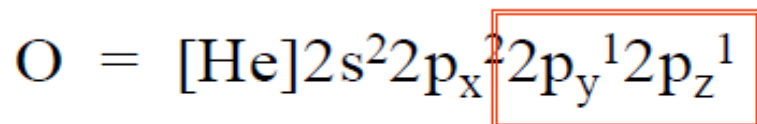
Orbitali molecolari



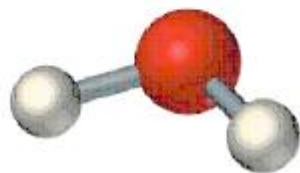
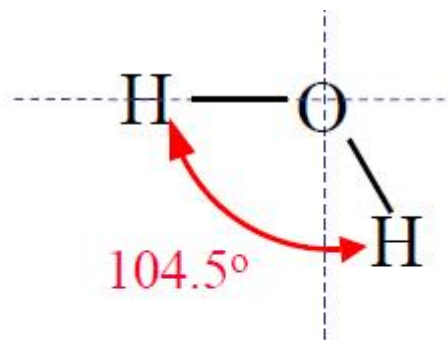
Infine nella molecola del **dell'acido cloridrico HCl**, la sovrapposizione degli orbitali semipieni è tra un orbitale s dell'idrogeno e un orbitale p del cloro con formazione di un legame σ

FORMA DELLE MOLECOLE

- Possiamo predire la forma delle molecole semplicemente combinando gli orbitali atomici disponibili su ciascun atomo?
- No



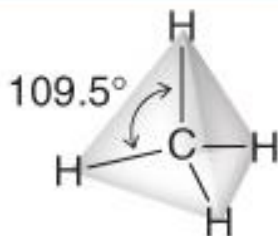
← 2 orbitali
semivuoti a 90°



l'effettivo angolo H-O-H
(misurato con la
diffrazione elettronica)
è di 104.5°
Non c'è accordo con
il modello atomico!

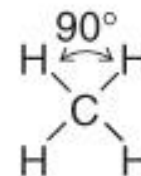
When four groups are around an atom:

Tetrahedral arrangement



preferred geometry
larger H-C-H bond angle

Square planar arrangement



This geometry does **not** occur.

TEORIA VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

repulsione delle coppie elettroniche nel guscio di valenza

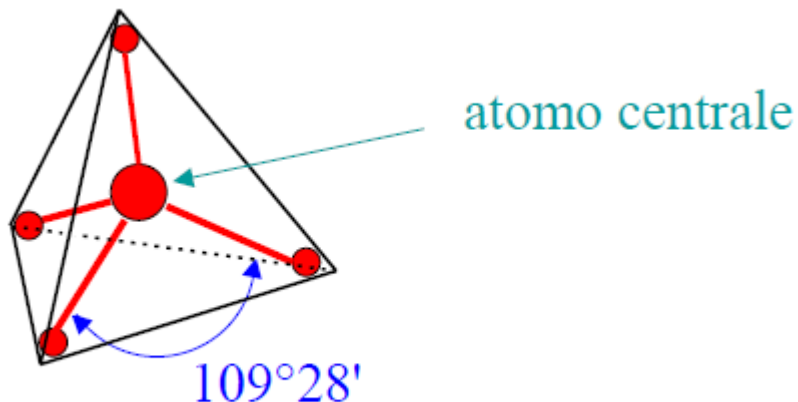
- Gli elettroni di *valenza* possono formare legami singoli, doppi, tripli o restare non condivisi.
- In ogni caso le regioni di densità elettronica attorno al nucleo devono stare il più distanti possibili per minimizzare le repulsioni.
- La necessità di minimizzare le repulsioni determina la *geometria* della molecola.

GEOMETRIA DELLE MOLECOLE

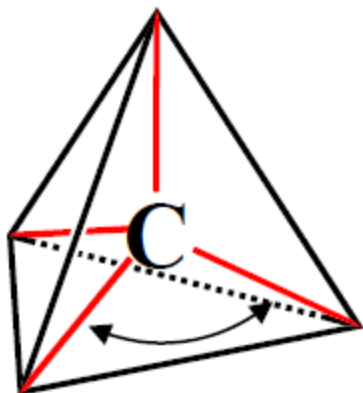
	Geometria
• 4 regioni di densità elettronica attorno all'atomo	TETRAEDRICA
• 3 regioni di densità elettronica attorno all'atomo	TRIGONALE PLANARE
• 2 regioni di densità elettronica attorno all'atomo	LINEARE

GEOMETRIA TETRAEDRICA

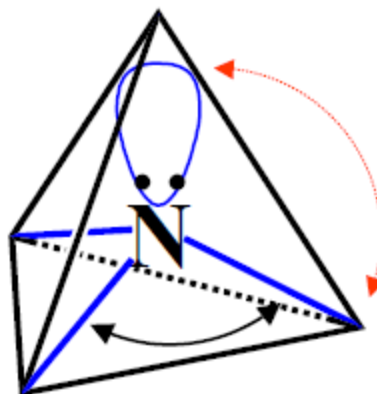
- 4 linee che si irradiano da un atomo centrale formando angoli uguali descrivono un *tetraedro*.
- Gli angoli sono di $109^{\circ}28'$



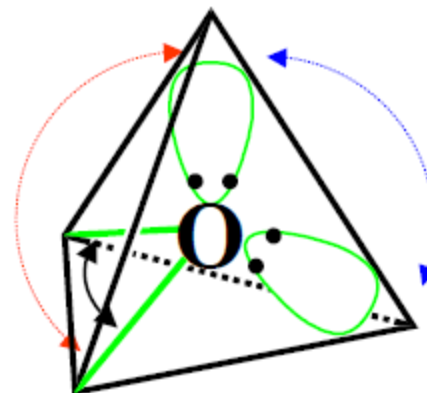
L'atomo centrale può essere C, N, O, etc.



109.5°



107°

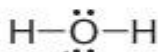


105°

- La repulsione tra coppia di legame e lone pair è maggiore della repulsione tra coppie di legame e quindi l'angolo aumenta.
- La repulsione tra lone pairs è ancora maggiore.
L'atomo centrale può essere C, N, O, etc.

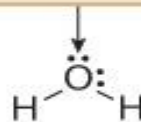
L'atomo centrale può essere C, N, O, etc.

Lewis structure



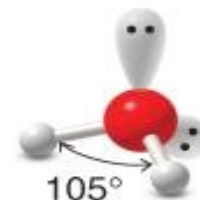
4 groups around O

Two corners of the incomplete tetrahedron have **electron pairs**, not bonds.

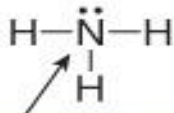


a bent molecule

=

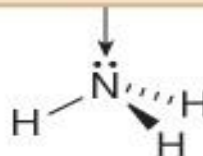


Lewis structure



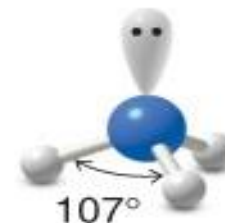
four groups around N

One corner of the tetrahedron has an **electron pair**, not a bond.

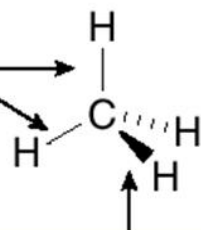


trigonal pyramid

=



bonds in the plane



bond behind

bond in front

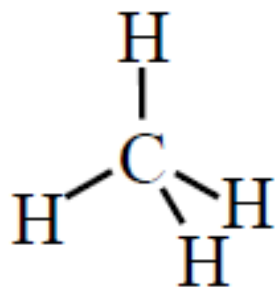
=



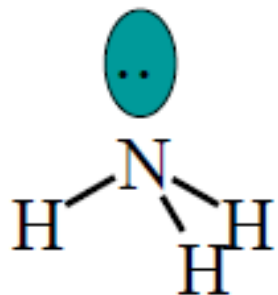
ball-and-stick model of CH₄

Variazioni sul tetraedro

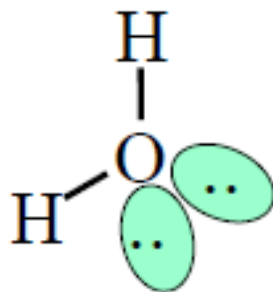
tetraedrico



piramidale



angolare



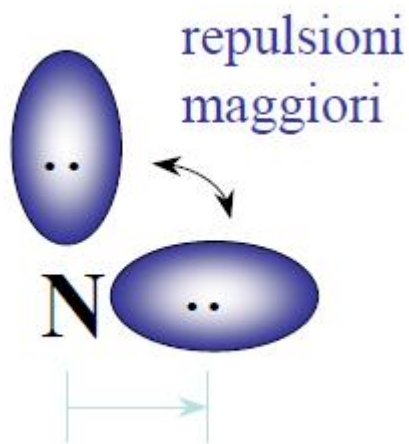
In chimica generale si fanno delle distinzioni. Sebbene le molecole abbiano forme differenti, gli orbitali usano un Arrangiamento tetraedrico (coppie incluse)

Variazioni sul tetraedro

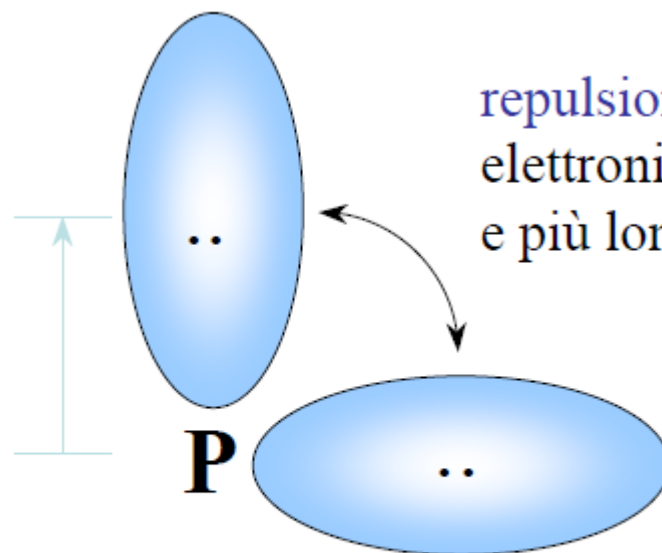
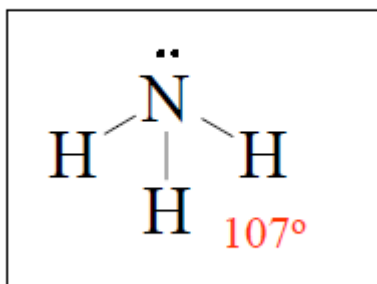


Anche l'azoto usa orbitali ibridi per formare i suoi legami covalenti. Come per il carbonio e l'ossigeno, l'orbitale $2s$ e i 3 orbitali p si ibridizzano per formare 4 orbitali sp^3 . I legami N-H si formano per sovrapposizione sp^3-s . L'unica coppia solitaria occupa un orbitale sp^3 .

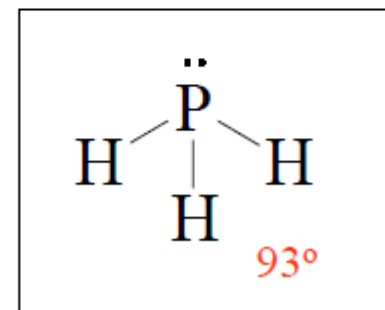
Elementi del 3° periodo non hanno tendenza a diventare tetraedric



2° PERIODO

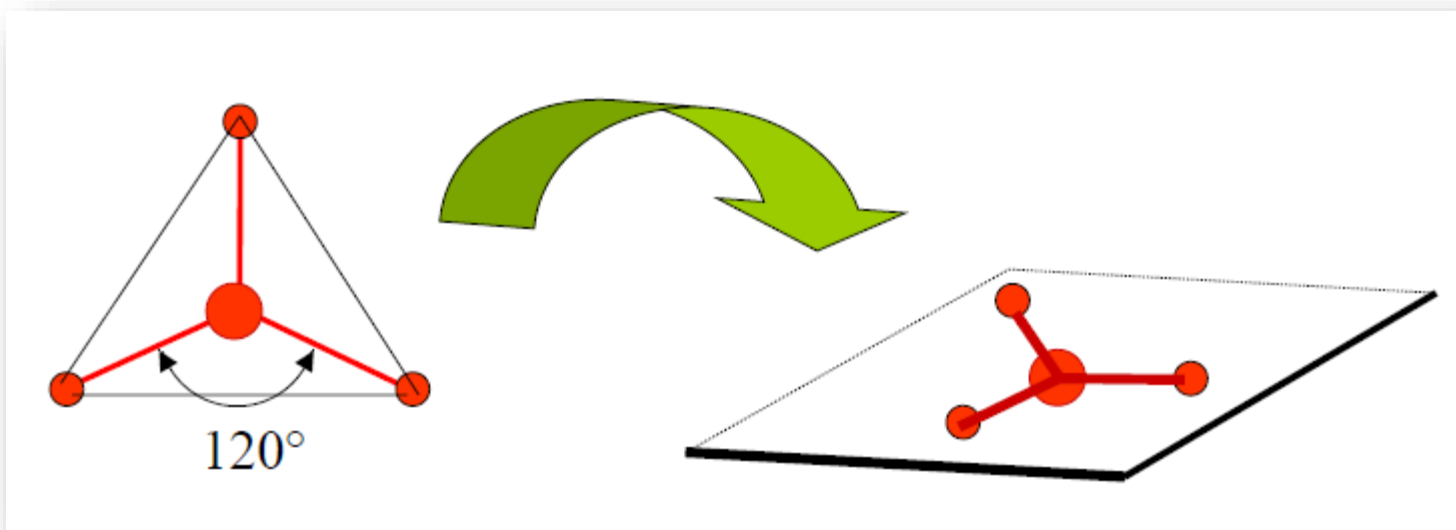


3° PERIODO



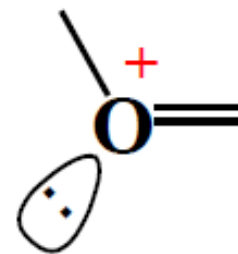
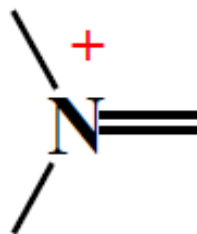
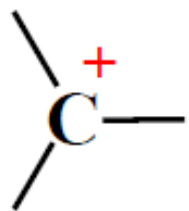
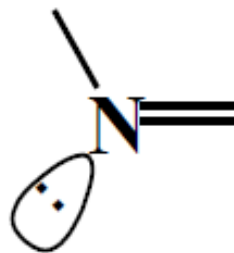
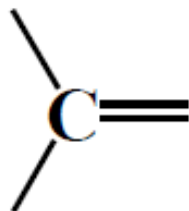
La coppia non condivisa sul P occupa molto più spazio di quella dell'azoto

Geometria trigonale planare



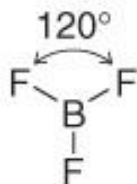
3 linee che si irradiano da un atomo centrale descrivono un triangolo equilatero, con angoli di 120° .

Alcuni triangoli planari



When three groups are around an atom with no lone pairs:

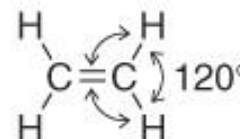
Two trigonal planar molecules



three atoms around B

three groups

All three B-F bonds lie in one plane.



three atoms around each C

three groups

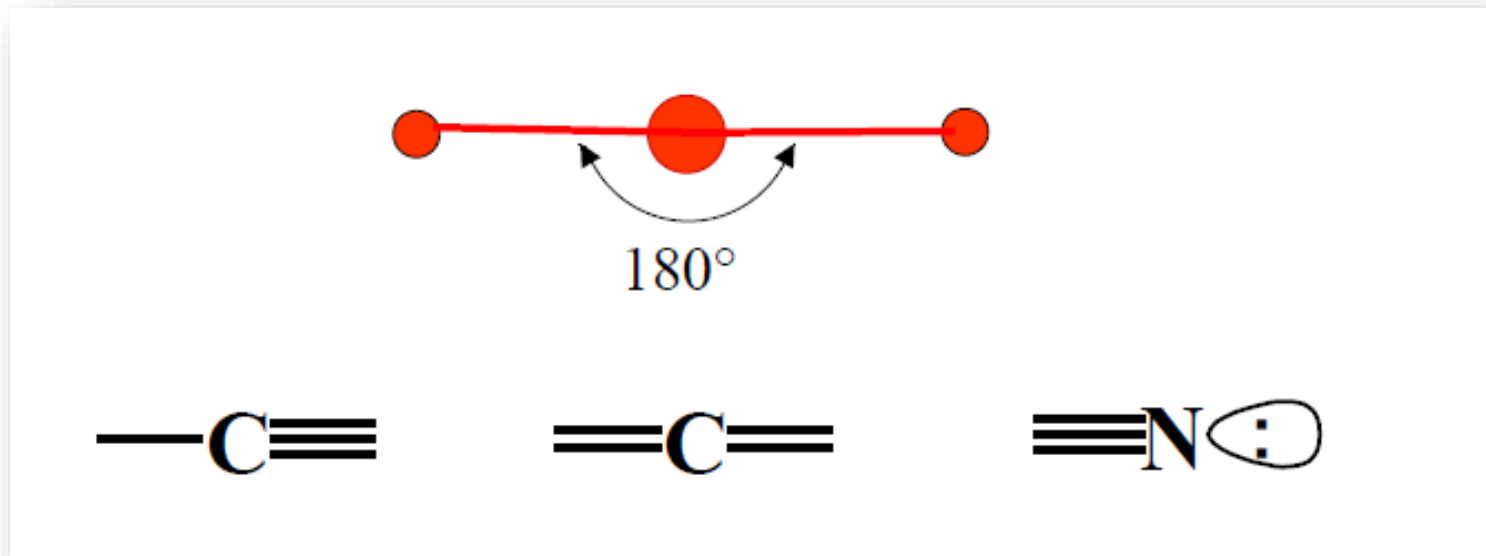
All six atoms lie in one plane.

=



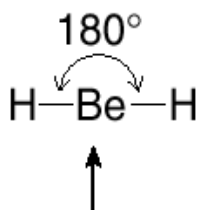
ethylene

Geometria lineare



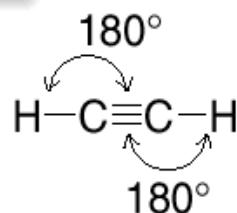
2 linee che si irradiano da un atomo formando angoli uguali, stanno su una retta, con angoli di 180° .

Two linear molecules



two atoms around Be

two groups



two atoms around each C

two groups

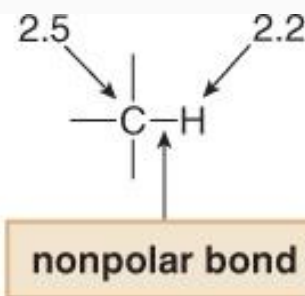
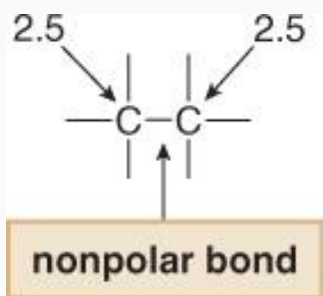
=



ball-and-stick model

Elettronegatività e polarità nei composti del carbonio

I valori di elettronegatività sono utilizzati come linea guida per indicare se gli elettroni in un legame sono equamente condivisi o inegualmente ripartiti tra i due atomi. Quando gli atomi esercitano sugli elettroni di legame una diversa forza attrattiva (elettronegatività) si forma un legame covalente polare e si osserva una parziale "separazione di carica" o "dipolo".



The small electronegativity difference between C and H is ignored.

- A carbon—carbon bond is nonpolar. The same is true whenever two different atoms having similar electronegativities are bonded together.
- C—H bonds have very slight polarity and are considered to be nonpolar because the electronegativity difference between C (2.5) and H (2.2) is small.

Bonding between atoms of different electronegativity values results in unequal sharing of electrons.

Example: In the C—O bond, the electrons are pulled away from C (2.5) toward O (3.4), the element of higher electronegativity. The bond is polar, or *polar covalent*. The bond is said to have dipole; that is, separation of charge.