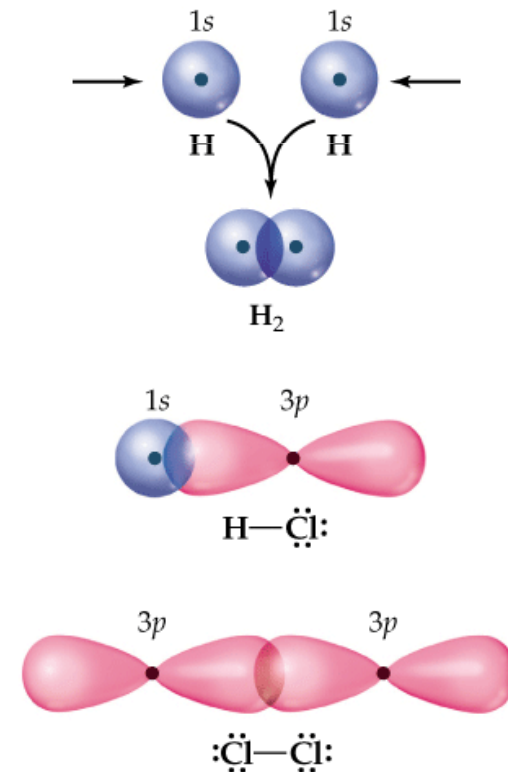
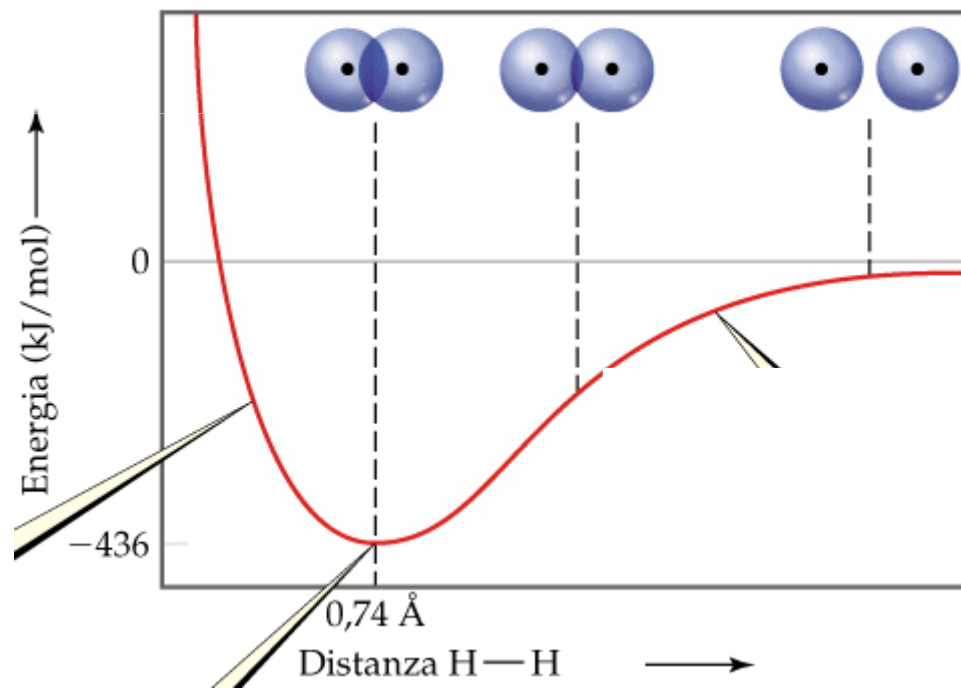


# La Teoria del Legame di Valenza

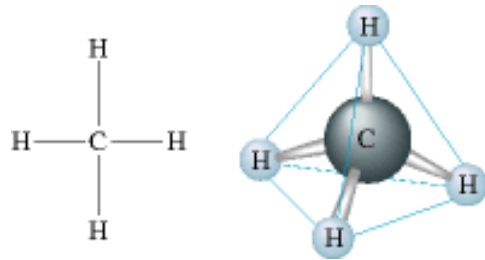
Un legame covalente tra due atomi A e B viene spiegato in termini di sovrapposizione tra due orbitali atomici appartenenti ai due atomi e 'descrittivi' dei due elettroni di legame. Gli elettroni di legame provengono normalmente da entrambi gli atomi. La forza del legame è funzione dell'entità della sovrapposizione degli orbitali.



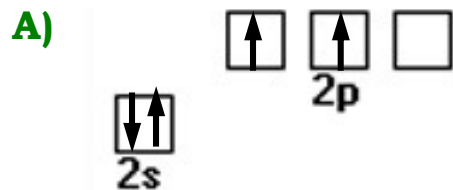
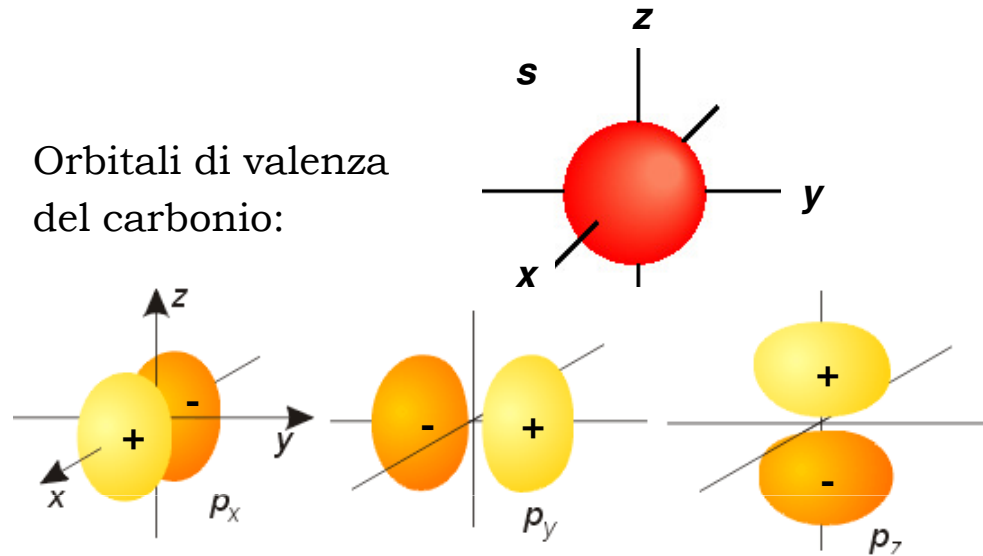
# Il Modello dell'Orbitale Ibrido di Legame

Posso spiegare ogni legame covalente mediante la teoria del legame di valenza?

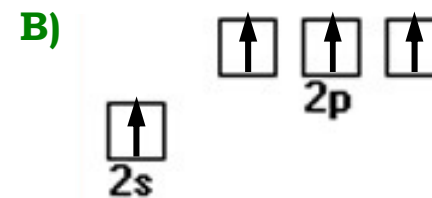
**E.g.:** Metano, CH<sub>4</sub>



Orbitali di valenza  
del carbonio:



2 e<sup>-</sup> spaiati:  
'disponibile' per 2 legami



4 e<sup>-</sup> spaiati:  
'disponibile' per 4 legami

In ambo i casi gli orbitali atomici del carbonio sono orientati in maniera inadeguata

# Il Concetto di Ibridazione

Interferenza tra funzioni d'onda, *i.e.* 'rimescolamento' di orbitali

## Ibridazione $sp^3$

$$\Psi_a = \frac{1}{2} (s + p_x + p_y + p_z)$$

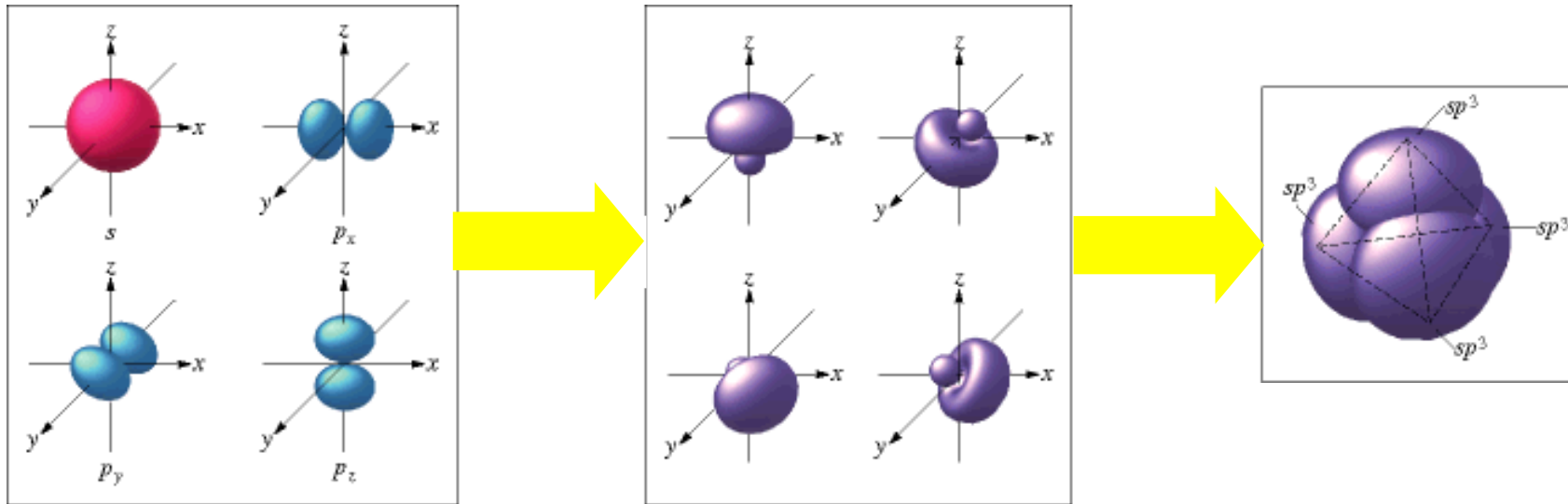
$$\Psi_a = \frac{1}{2} (s + p_x - p_y - p_z)$$

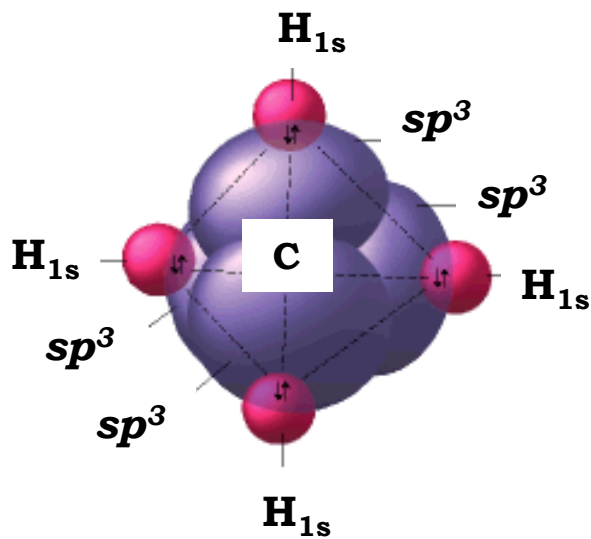
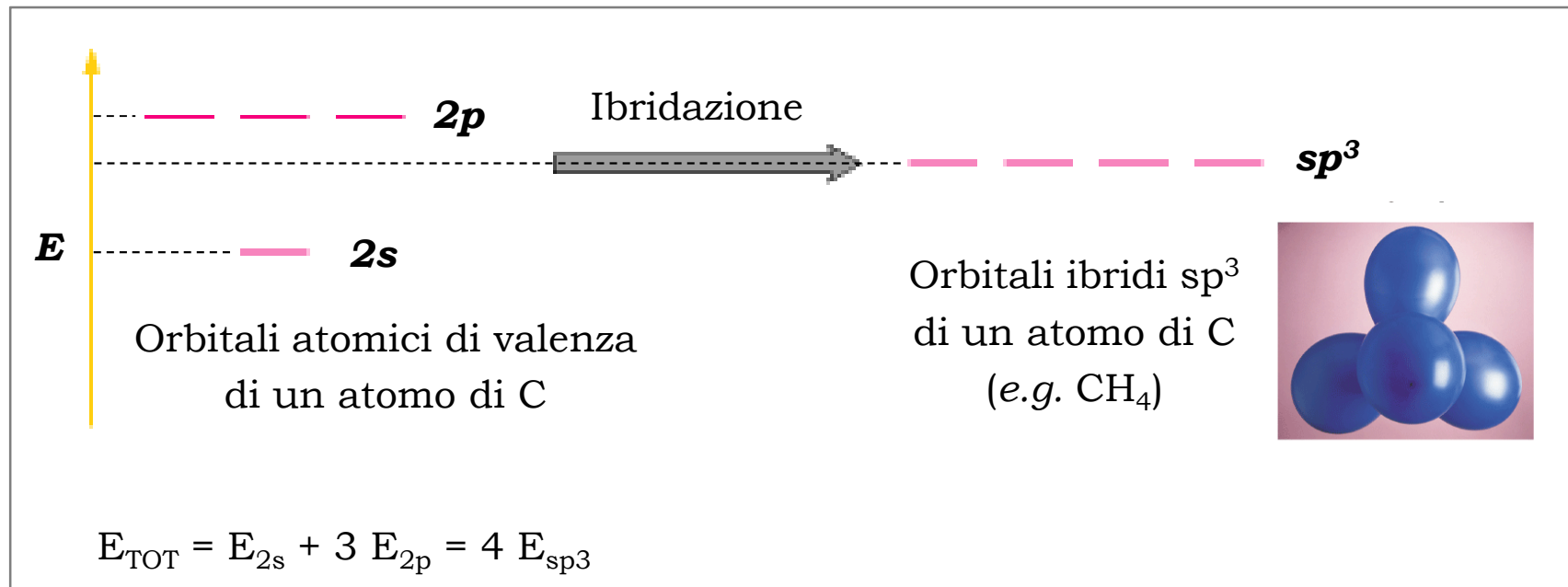
$$\Psi_a = \frac{1}{2} (s - p_x + p_y - p_z)$$

$$\Psi_a = \frac{1}{2} (s - p_x - p_y + p_z)$$

4 orbitali ibridi  $sp^3$

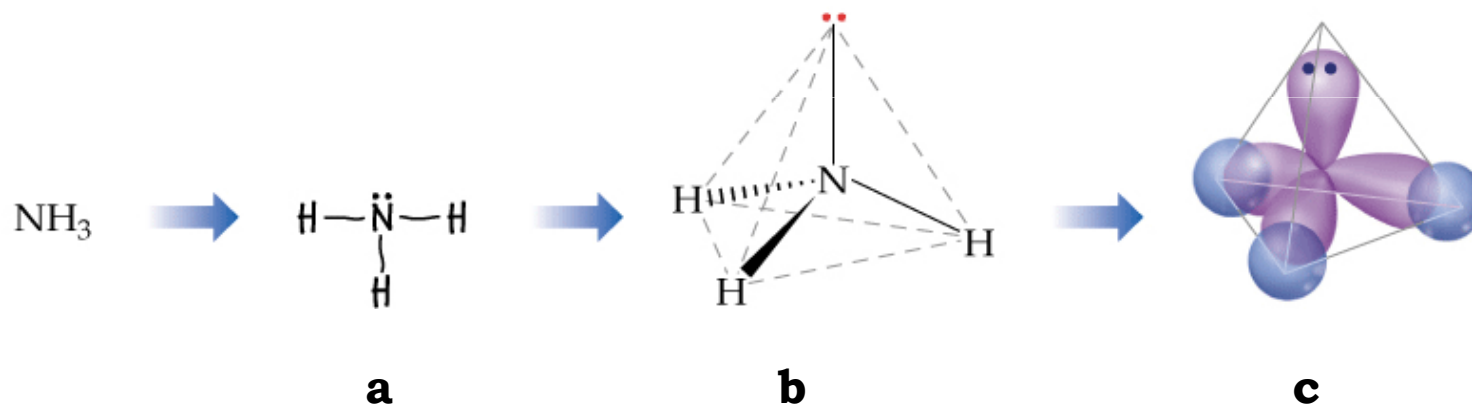
orientati verso i vertici di un tetraedro regolare ( $109,5^\circ$ )

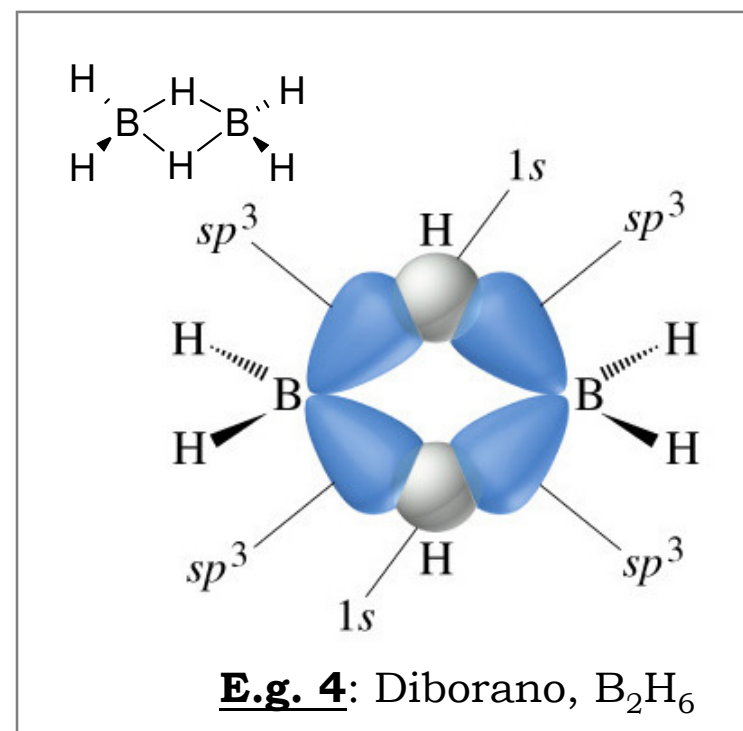
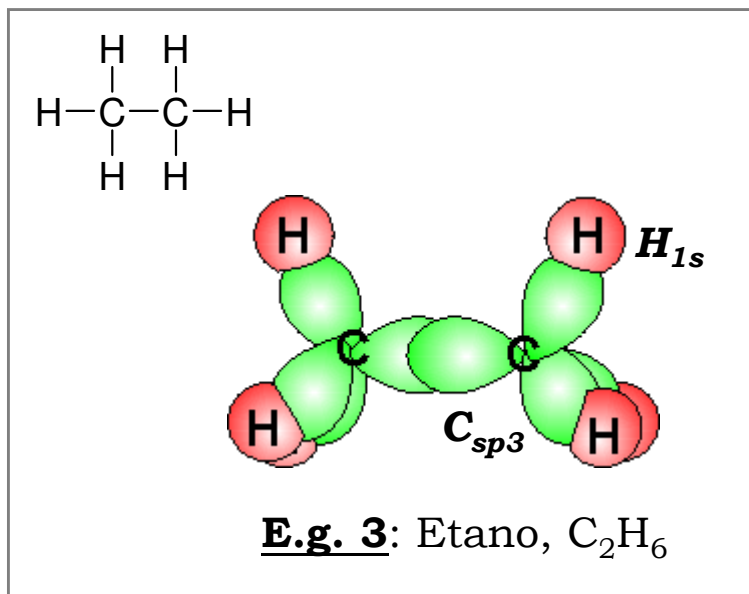
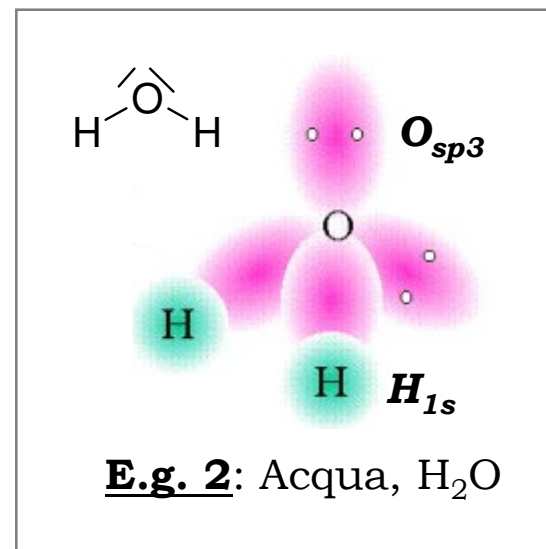
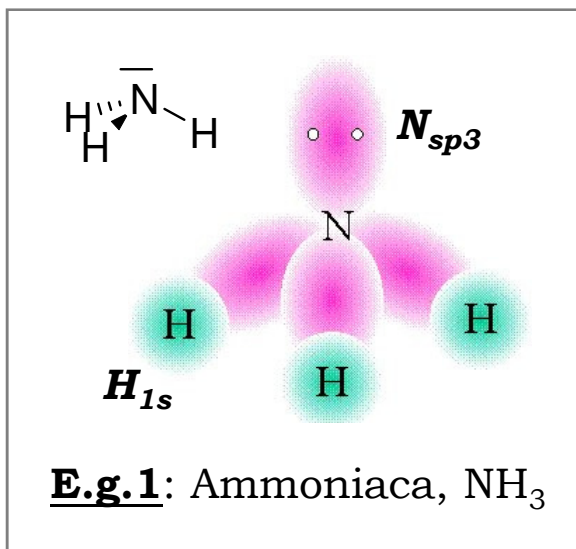




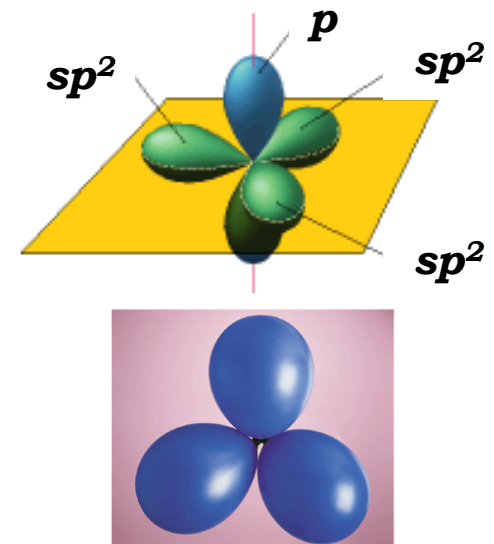
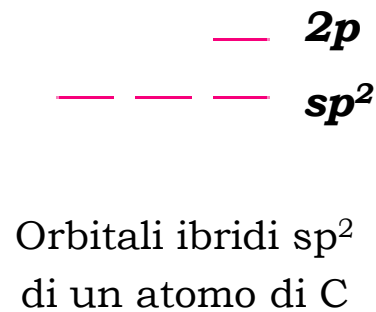
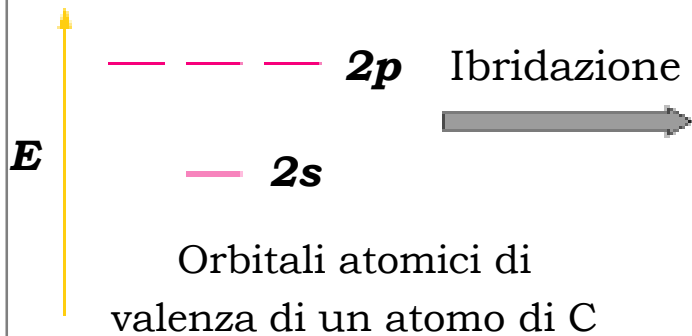
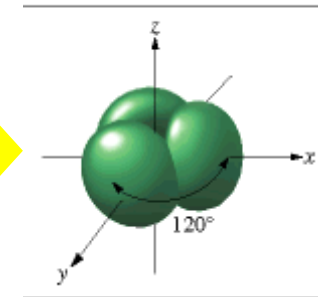
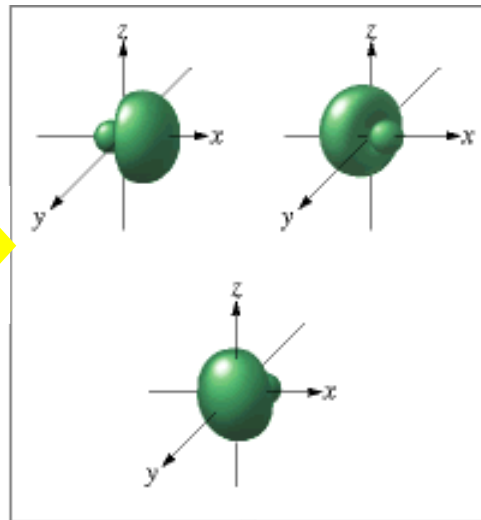
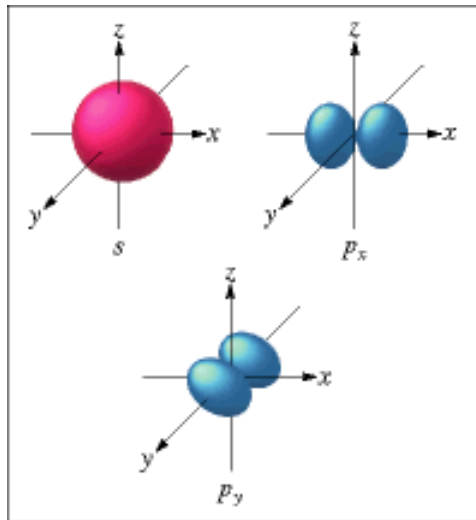
Il modello dell'orbitale ibrido di legame correla:

- Formule di Lewis
- Teoria VSEPR
- Quantomeccanica

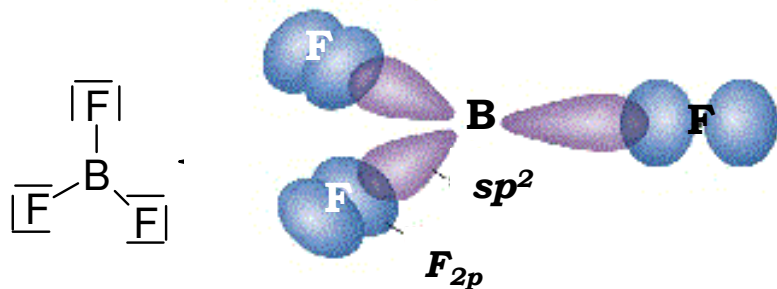




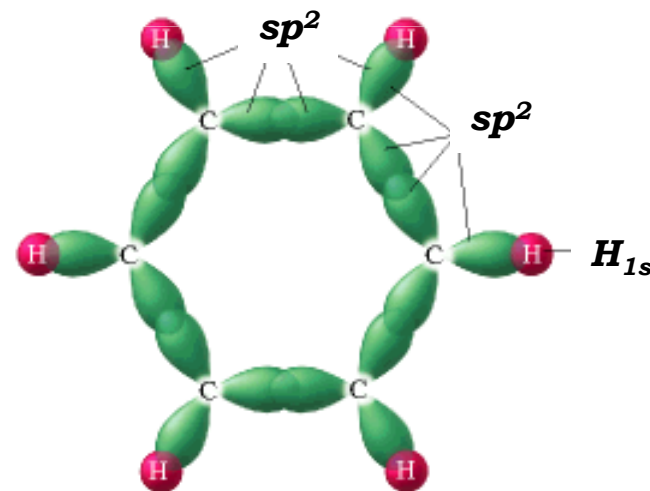
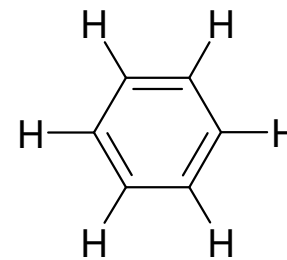
# Ibridazione $sp^2$



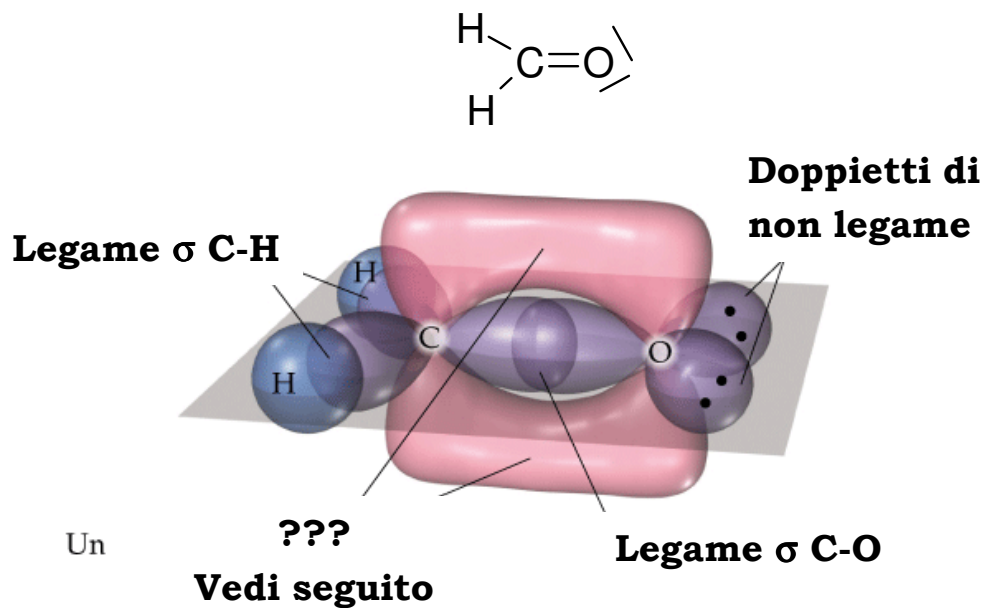
**E.g.1:** Trifluoruro di boro,  $\text{BF}_3$



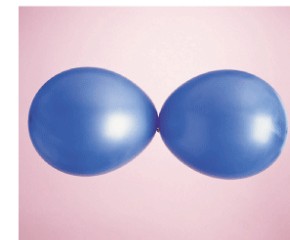
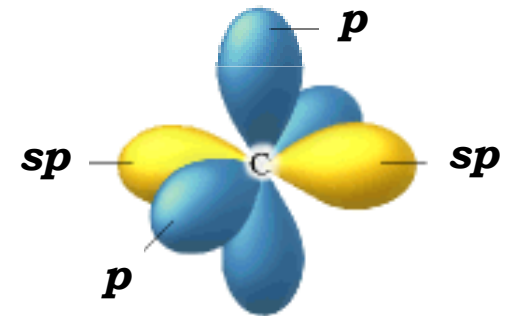
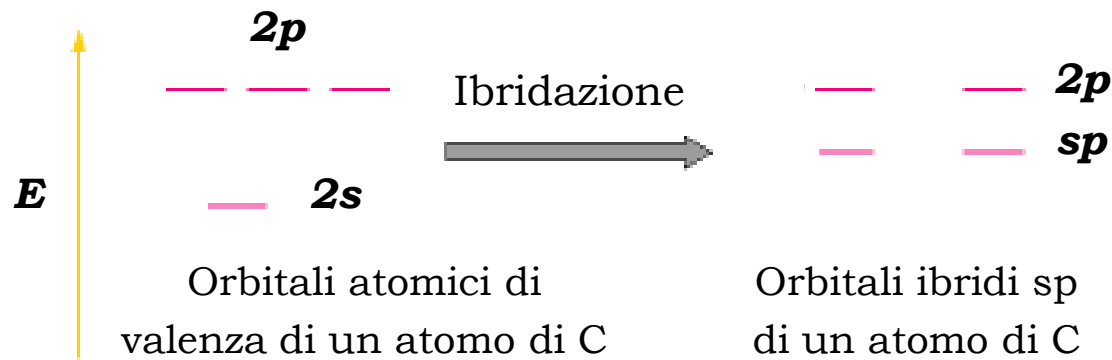
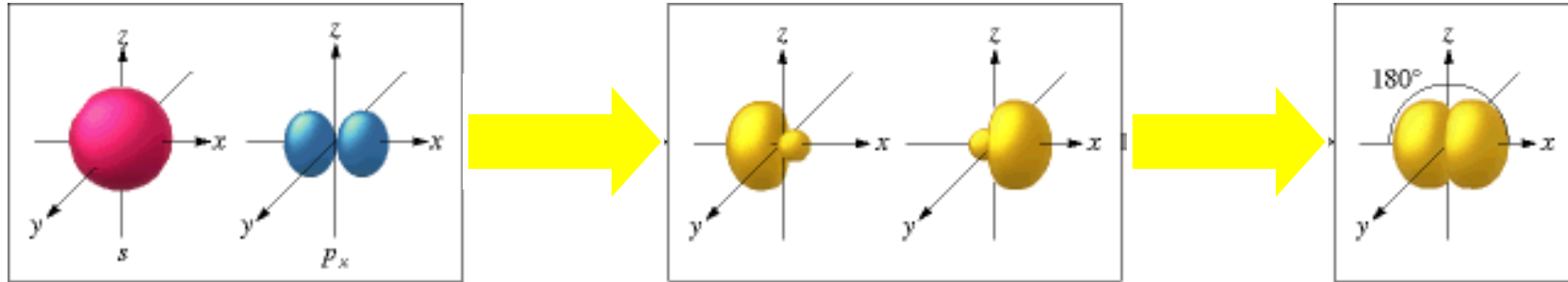
**E.g.3:** Benzene,  $\text{C}_6\text{H}_6$



**E.g.2:** Formaldeide,  $\text{CH}_2\text{O}$



# Ibridazione $sp$



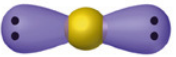
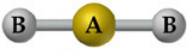
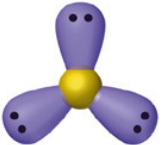
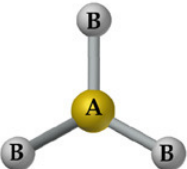
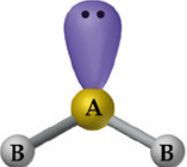
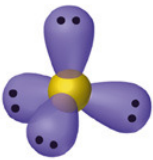
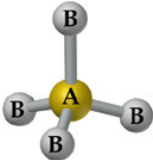
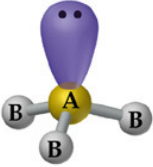
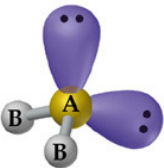
## Ibridazione e Forma Molecolare

<b>Nr. di Valenza</b>	<b>Nr. AO Combinati</b>	<b>Tipo Ibridazione</b>	<b>Geometria Orbitali Ibridi</b>
2	2	sp	Lineare
3	3	sp <sup>2</sup>	Trigonale Planare
4	4	sp <sup>3</sup>	Tetraedrica
5	5 *	sp <sup>3</sup> d	Bipiramidale Trigonale
6	6 *	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	Ottaedrica

\* Molecole Ipervalenti, dal III Periodo (*e.g.*  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ...)

## Geometria

## Geometria VSEPR

	Ibridi	Nr. Valenza		
 Linear	<b>sp</b>	<b>2</b>	 Linear	BeH <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
 Trigonal planar	<b>sp<sup>2</sup></b>	<b>3</b>	 Trigonal planar	BF <sub>3</sub> , SO <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	<b>sp<sup>2</sup></b>	<b>3</b>	 Bent	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>
 Tetrahedral	<b>sp<sup>3</sup></b>	<b>4</b>	 Tetrahedral	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl
	<b>sp<sup>3</sup></b>	<b>4</b>	 Trigonal pyramidal	NH <sub>3</sub> , PF <sub>3</sub>
	<b>sp<sup>3</sup></b>	<b>4</b>	 Bent	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S, SF <sub>2</sub>

## Geometria

## Geometria VSEPR

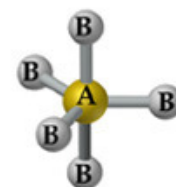
Ibridi Nr. Valenza



Trigonal  
bipyramidal

$sp^3d$

5

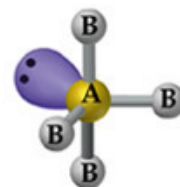


Trigonal  
bipyramidal

$PCl_5$ ,  $PF_5$ ,  $AsF_5$

$sp^3d$

5

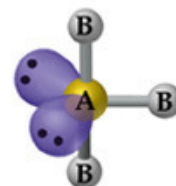


Seesaw

$SF_4$

$sp^3d$

5

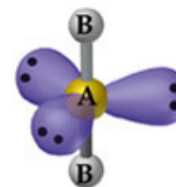


T-shaped

$ClF_3$

$sp^3d$

5



Linear

$XeF_2$

## Geometria

## Geometria VSEPR

Ibridi

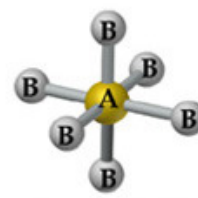
Nr. Valenza



Octahedral

$sp^3d^2$

6

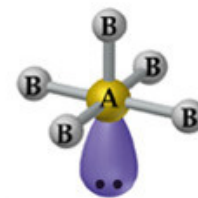


Octahedral

$SF_6$ ,  $PF_6^-$ ,  $SiF_6^{2-}$

$sp^3d^2$

6

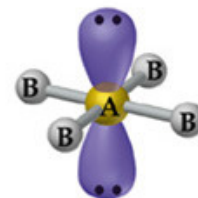


Square pyramidal

$BrF_5$ ,  $IF_5$

$sp^3d^2$

6



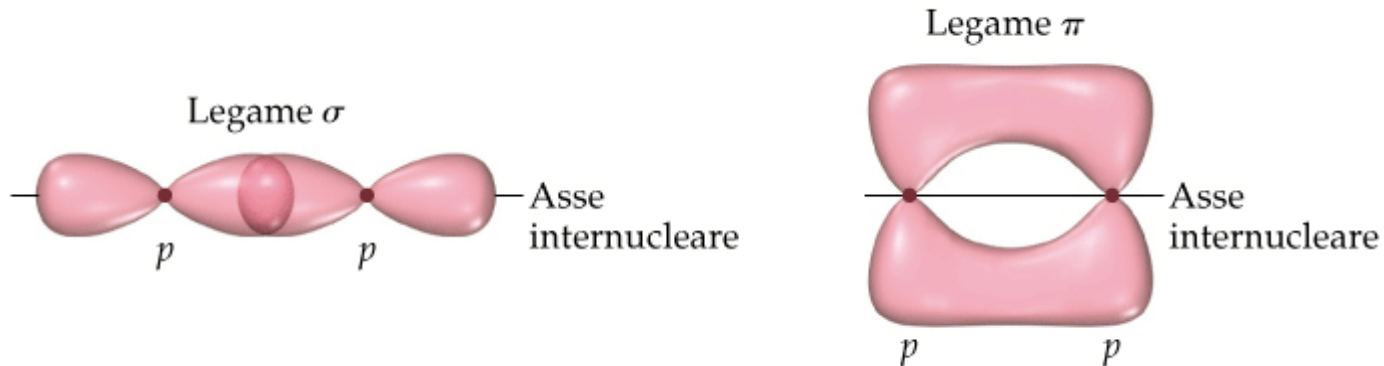
Square planar

$XeF_4$

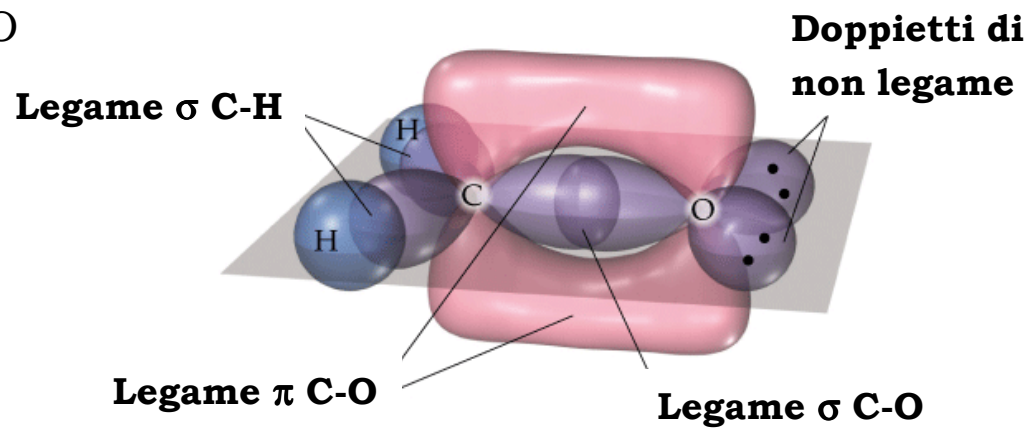
## Legami $\sigma$ e Legami $\pi$

I legami covalenti descritti sino ad ora, che hanno luogo per sovrapposizione di due orbitali lungo l'asse di legame, prendono il nome di **legami  $\sigma$** .

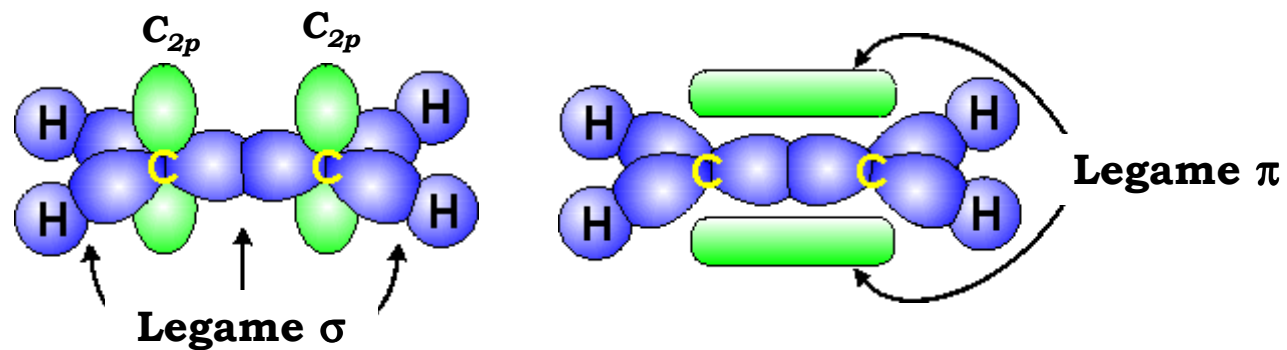
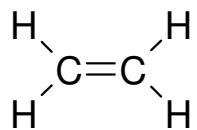
Esiste una seconda tipologia di legame, qualora l'ibridazione sia di tipo  $sp^2$  o  $sp$ . Coinvolge gli orbitali  $p$  ortogonali all'asse di legame a dare luogo a **legami  $\pi$** .  
In questo modo si rende ragione di legami doppi e tripli.



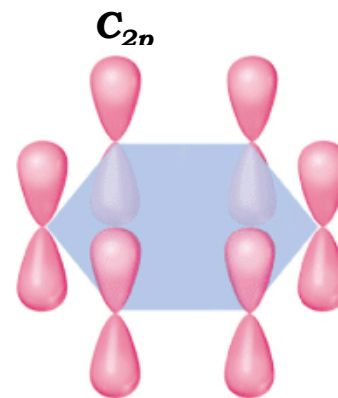
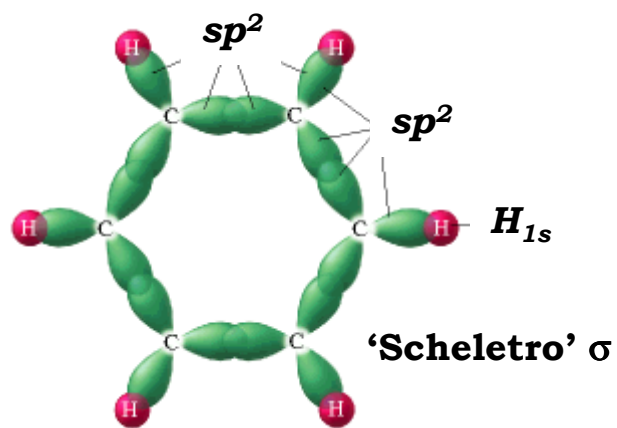
**E.g. 1:** Formaldeide,  $\text{CH}_2\text{O}$



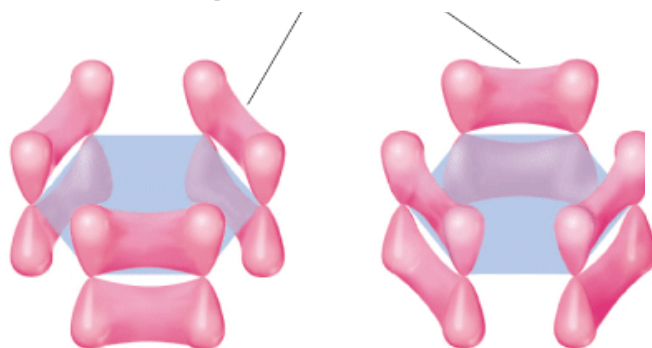
**E.g. 2:** Etilene,  $\text{C}_2\text{H}_4$



**E.g. 3:** Benzene,  $C_6H_6$

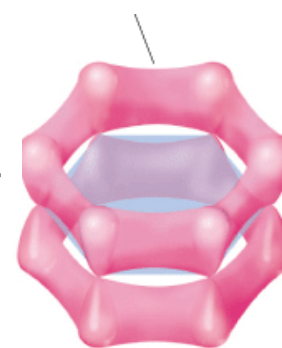


**Legame  $\pi$  localizzato**

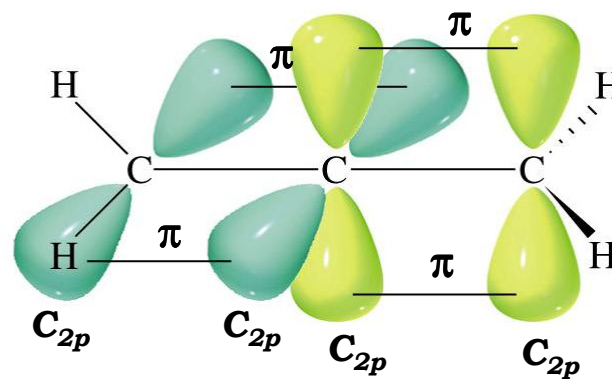
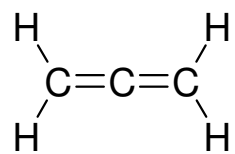


**Risonanza**

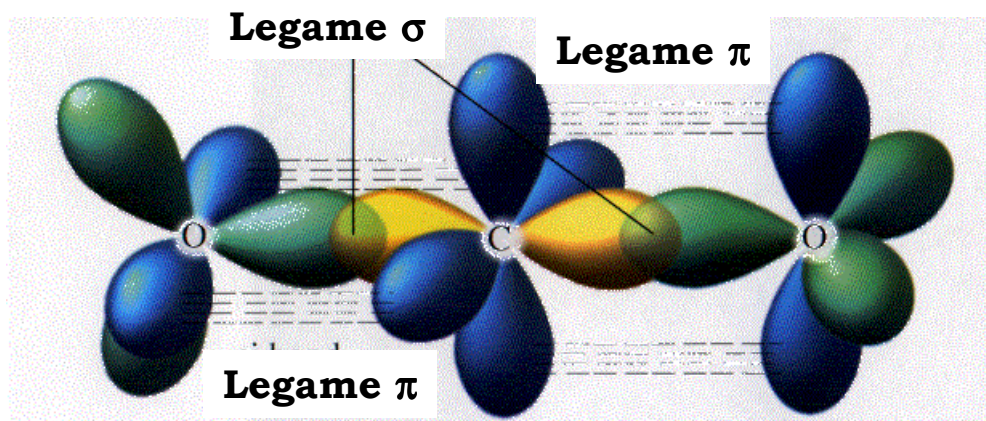
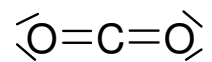
**Legame  $\pi$  delocalizzato**



**E.g. 5:** Allene,  $C_3H_4$

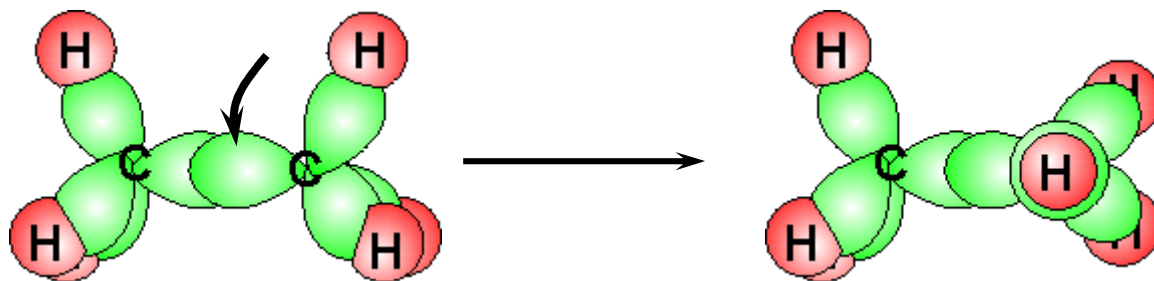


**E.g. 6:** Diossido di carbonio,  $CO_2$



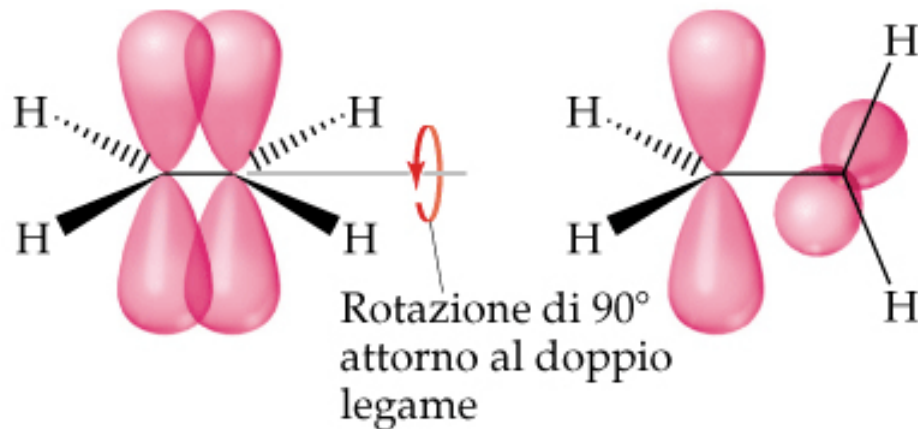
## Rigidità Torsionale dei Legami $\pi$

Etano,  $C_2H_6$



Rotazione di  $90^\circ$   
attorno a C-C: non  
si ha rottura del  
legame

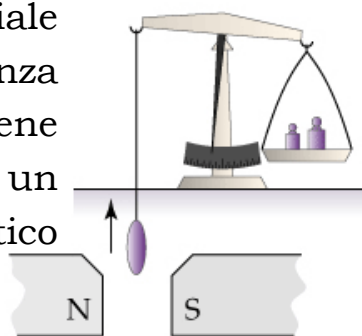
Etilene,  $C_2H_4$



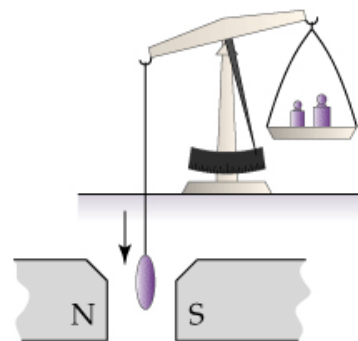
Rotazione di  $90^\circ$   
attorno a C=C: si ha  
rottura del legame  $\pi$

## I Limiti della Teoria degli Orbitali Ibridi

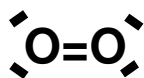
Un materiale diamagnetico (senza elettroni spaiati) viene debolmente respinto da un campo magnetico



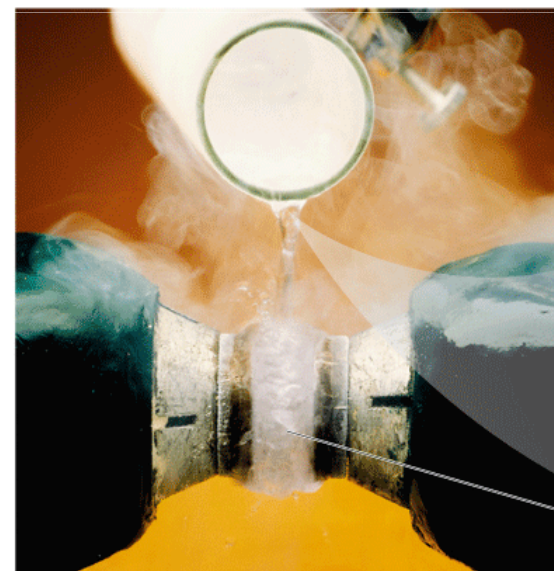
Un materiale paramagnetico (con elettroni spaiati) viene attratto da un campo magnetico



La descrizione dei legami nella molecola di ossigeno mediante la relativa formula di Lewis e la teoria del legame di valenza prevede che tutti gli elettroni della molecola siano appaiati, *i.e.* che  $O_2$  sia diamagnetico.



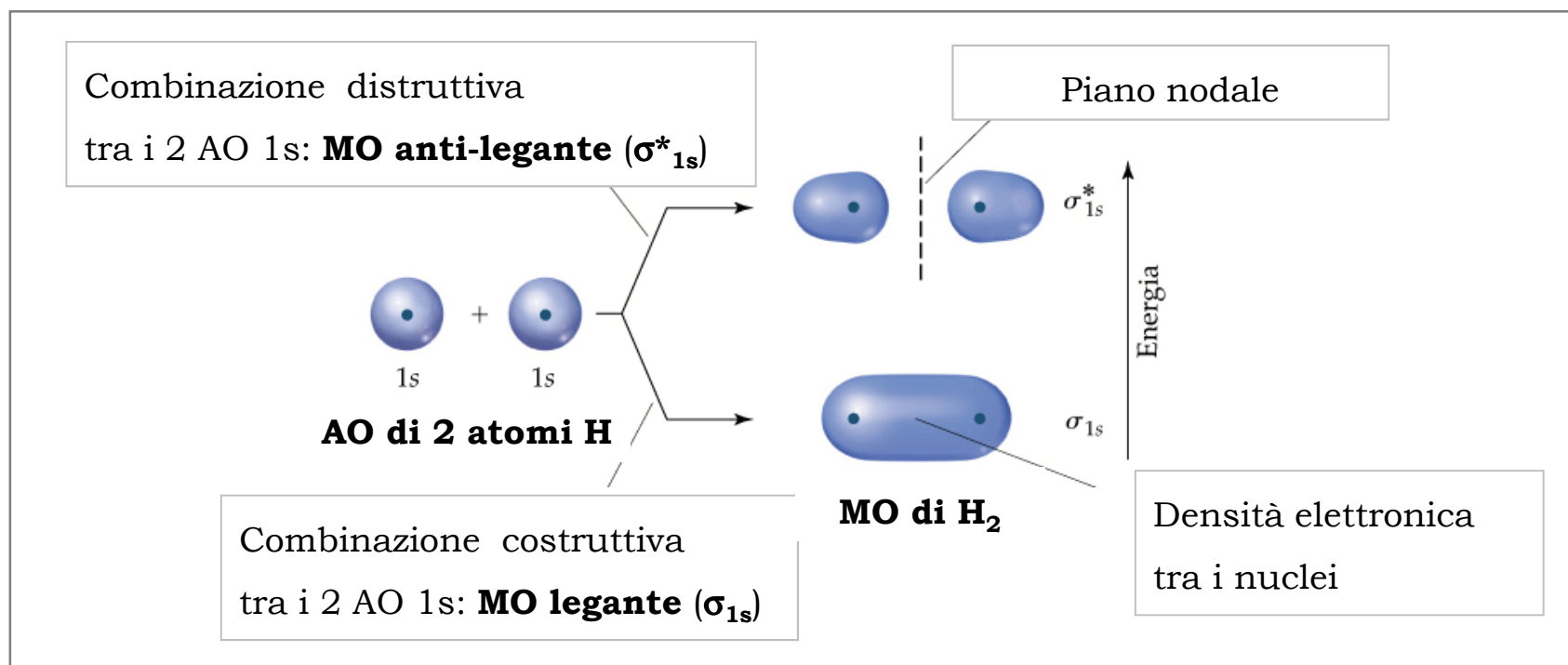
Sperimentalmente si osserva (Figura a lato) che l'ossigeno viene attratto da un campo magnetico, *i.e.* è paramagnetico.



# Il Modello degli Orbitali Molecolari

Il modello degli orbitali molecolari (MO) descrive la densità elettronica dell'intera molecola mediante funzioni d'onda (gli MO, appunto) estese su tutta la molecola e derivanti dalla combinazione di orbitali atomici (AO) appartenenti ai diversi atomi della molecola.

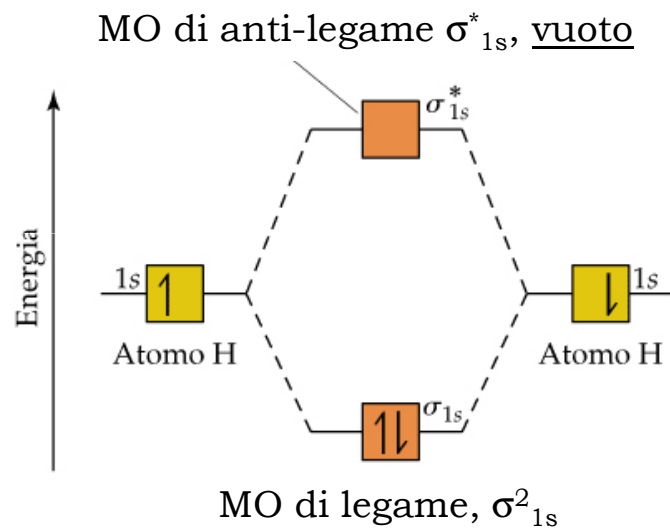
Gli orbitali ibridi, al contrario, derivano dalla combinazione di AO descrittivi della densità elettronica di un solo atomo: in ragione di ciò, non sono estesi su tutta la molecola bensì centrati sull'atomo di origine.



1. Il numero di MO formati eguaglia il numero di AO combinati.
2. La combinazione tra AO è tanto più efficace quanto più hanno energia confrontabile.
3. Quanto più efficace è la combinazione degli AO, tanto più l'energia dell'MO legante si abbassa, mentre quella dell'MO anti-legante è elevata.
4. Le funzioni d'onda MO descrivono la densità elettronica nel rispetto del principio di Pauli e della regola di Hund.
5. Si definisce ordine di legame la quantità:  
$$\frac{1}{2} (\text{nr. elettroni di legame} - \text{nr. elettroni di anti-legame})$$

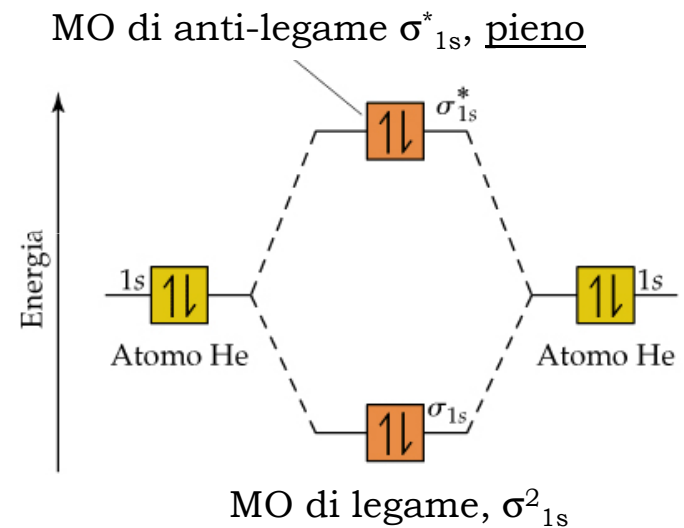
# MO: Molecole Biatomiche Omonucleari del I Periodo

Molecola  $H_2$   
H, configurazione elettronica  $1s^1$



**La molecola  $H_2$  è stabile**

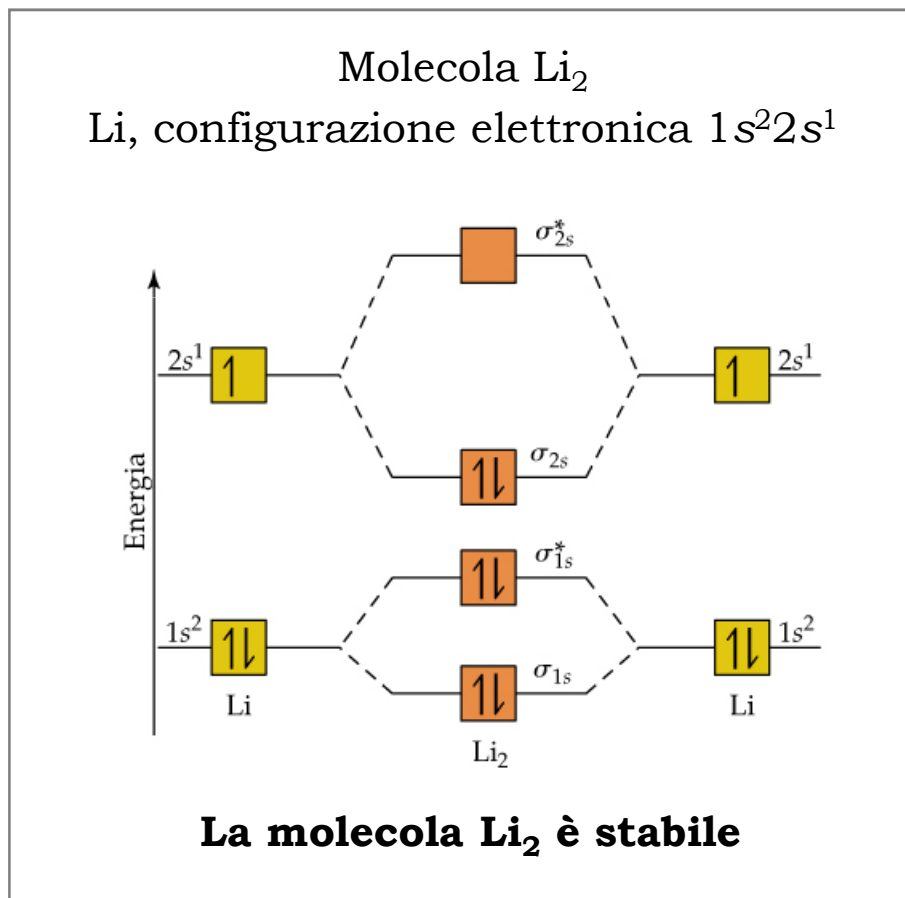
Molecola  $He_2$   
He, configurazione elettronica  $1s^2$



**La molecola  $He_2$  NON è stabile**

# MO: Molecole Biatomiche Omonucleari del II Periodo: $\text{Li}_2$ e $\text{Be}_2$

A pressione ambiente, scaldato oltre i  $1342\text{ }^\circ\text{C}$ , il Li passa allo stato di vapore. Esiste come molecola biatomica?



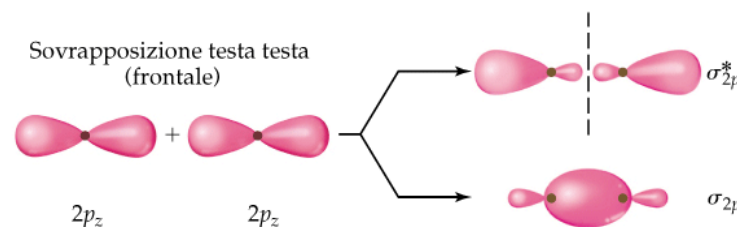
Dal diagramma emerge che:

1. Gli elettroni di *core* non contribuiscono alla formazione del legame. L'apporto al legame degli elettroni in  $\sigma_{1s}$  è vanificato dal contributo 'distruttivo' di quelli in  $\sigma_{1s}^*$ .
2. La molecola  $\text{Be}_2$  NON esiste. Il Be ha configurazione elettronica  $1s^2 2s^2$ : la formazione della molecola prevedrebbe l'occupazione completa dell'orbitale non-legante  $\sigma_{2s}^*$ .

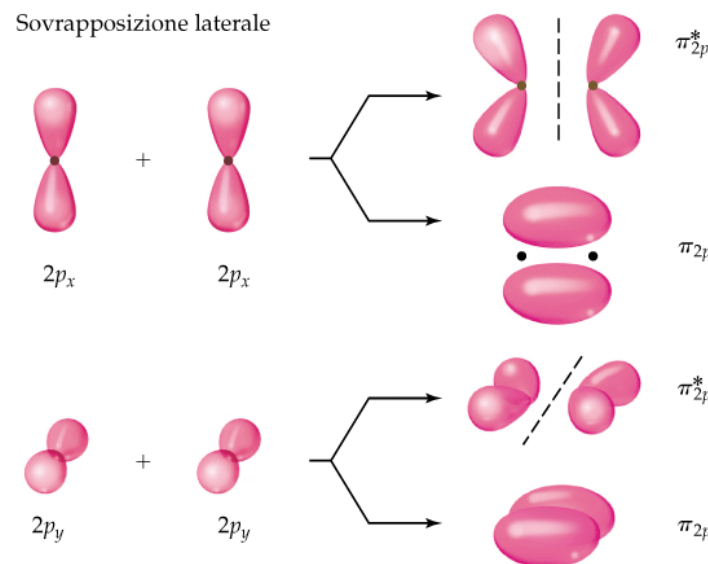
## MO: Molecole Biatomiche Omonucleari del II Periodo – Da B<sub>2</sub> a Ne<sub>2</sub>

Dopo l'elemento Be, da B a Ne la descrizione della configurazione elettronica richiede l'uso di funzioni d'onda  $2p$ . Come si traduce ciò in termini di teoria MO? Si assuma arbitrariamente che l'asse di legame si estenda lungo  $z$ .

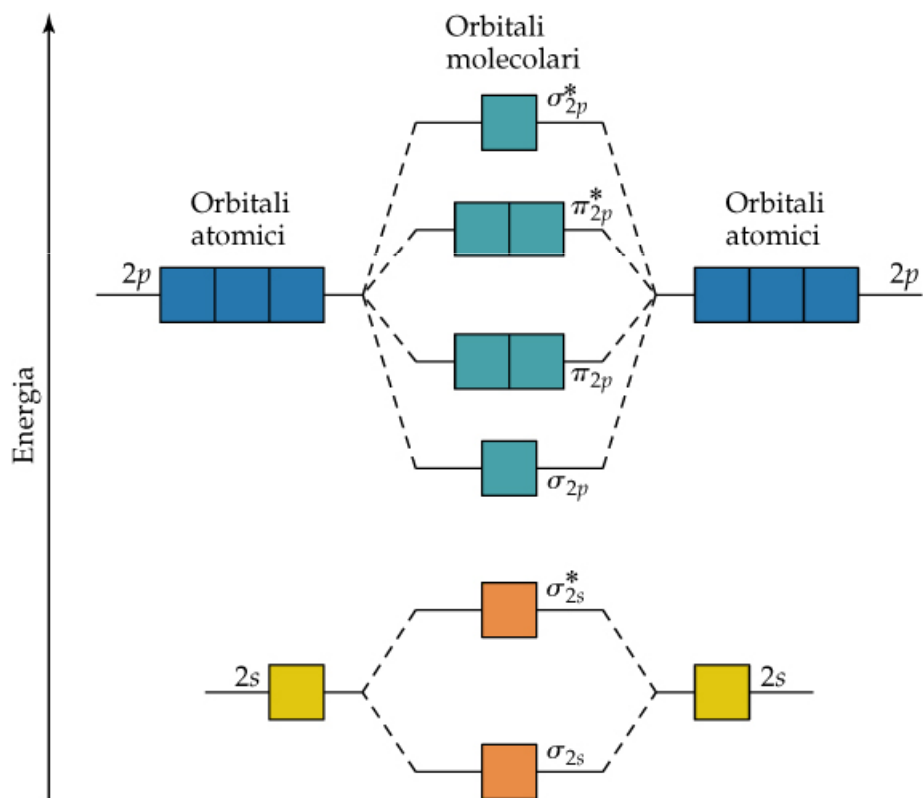
Gli AO  $2p_z$  si combinano per sovrapposizione frontale, a dare 1 MO legante ( $\sigma_{2p}$ ) e 1 MO anti-legante ( $\sigma^*_{2p}$ )



Gli AO  $2p_x$  e  $2p_y$  si combinano per sovrapposizione laterale. Ciascuno dei 2 AO dà 1 MO legante ( $\pi_{2p}$ ) e 1 MO anti-legante ( $\pi^*_{2p}$ ), per un totale di 2 MO leganti  $\pi_{2p}$  isoenergetici (o degeneri) e 2 MO anti-leganti  $\pi^*_{2p}$  tra loro isoenergetici.



Complessivamente, il diagramma energetico degli MO per molecole biatomiche omonucleari dovrebbe essere:



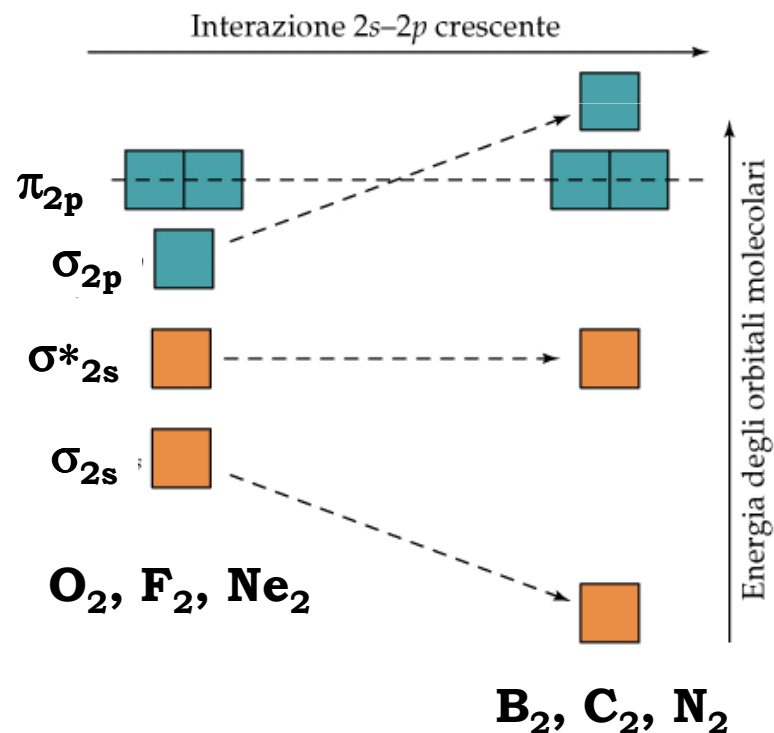
Tale schema NON prevede che vi siano interazioni tra gli AO 2s di un atomo e gli AO 2p dell'altro atomo all'atto della formazione degli orbitali molecolari.

Il comportamento magnetico indica che la distribuzione degli elettroni risultante da tale schema è un modello adeguato solo per O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> e Ne<sub>2</sub>.

Avevamo già sottolineato (Cap. 2) che la separazione energetica tra funzioni d'onda  $2s$  e  $2p$  aumenta andando da sinistra verso destra in un periodo.

1. Per O, F e Ne la differenza di energia tra  $2s$  e  $2p$  è sufficientemente elevata da non consentire la loro combinazione.
2. Per B, C e N si deve ammettere invece la combinazione tra  $2s$  e  $2p$ .

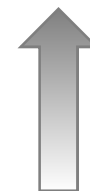
Si hanno quindi 2 schemi, in ragione dell'entità dell'interazione tra  $2s$  e  $2p$ :



L'interazione  $2s-2p$  porta a:

1. stabilizzare progressivamente  $\sigma_{2s}$
2. Destabilizzare progressivamente  $\sigma_{2p}$ , che diviene energeticamente meno stabile di  $\pi_{2p}$ .

	Grande interazione 2s-2p			Piccola interazione 2s-2p		
	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma_{2p}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>
$\pi_{2p}^*$	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>
$\sigma_{2p}$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>
$\pi_{2p}$	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/> <input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/>	<input type="checkbox" value="1"/>
$\sigma_{2s}^*$	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>
$\sigma_{2s}$	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>	<input type="checkbox" value="1↓"/>
Ordine di legame	1	2	3	2	1	0
Entalpia di legame (kJ/mol)	290	620	941	495	155	—
Lunghezza di legame (Å)	1,59	1,31	1,10	1,21	1,43	—
Comportamento magnetico	Paramagnetico	Diamagnetico	Diamagnetico	Paramagnetico	Diamagnetico	—



# MO: Molecole Biatomiche Eteronucleari del II Periodo: NO

Ricordiamo:

ossido di azoto, NO, 11 elettroni di valenza, radicale.

