

IL LEGAME CHIMICO – Parte 2^a

Teoria del legame di valenza (VB)

Ibridazione

Geometria molecolare

Teoria dell'orbitale molecolare (MO)

Struttura molecolare

Nella nostra discussione sulle teorie del legame covalente dobbiamo tener presente che le teorie rappresentano un tentativo di spiegare e organizzare quello che conosciamo.

Affinché le teorie del legame siano valide queste devono essere consistenti con la grande quantità di osservazioni sperimentali relative alla struttura delle molecole.

Repulsione tra coppie di elettroni

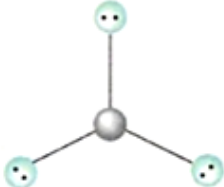
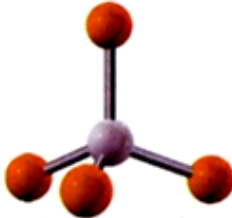
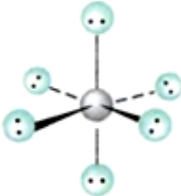
(**VSEPR** : *Valence Shell Electron Pair Repulsion*)

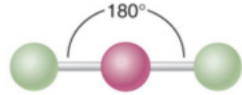
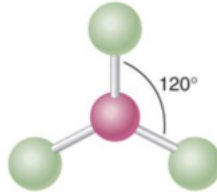
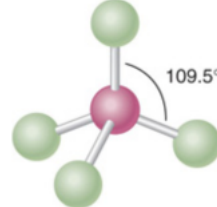
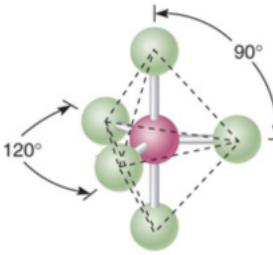
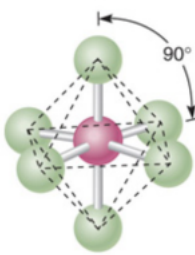
Le coppie di elettroni del guscio di valenza sull'atomo centrale si respingono tra di loro e si dispongono pertanto attorno ad esso in maniera che le repulsioni fra loro siano minime.

Le molecole, o gli ioni, hanno la massima stabilità quando le coppie di elettroni del guscio di valenza si trovano alla massima distanza reciproca sull'atomo centrale.

Disposizioni stabili di *electron pairs*

TABELLA 8-1 Numero di regioni ad elevata densità elettronica attorno all'atomo centrale

Numero regioni ad alta densità elettronica	Geometria elettronica*		
	descrizione; angoli [†]	disegno a linea [‡]	Modello Ball-and-Stick
2	lineare; 180°		
3	planare trigonale; 120°		
4	tetraedrica; 109.5°		
5	bipiramidale trigonale; 90°, 120°, 180°		
6	ottaedrica; 90°, 180°		

Specie tipiche	Orientazione delle coppie elettroniche	Angoli di legame previsti	Esempio	Modello ball & stick
AX_2	Lineare	180°	BeF_2	
AX_3	Trigonale planare	120°	BF_3	
AX_4	Tetraedro	109.5°	CH_4	
AX_5	Bipiramide trigonale	90° 120° 180°	PF_5	
AX_6	Ottaedro	90° 180°	SF_6	

Geometrie di molecole con legami a coppia di elettroni da due a sei attorno all'atomo centrale (A).

Molecole polari

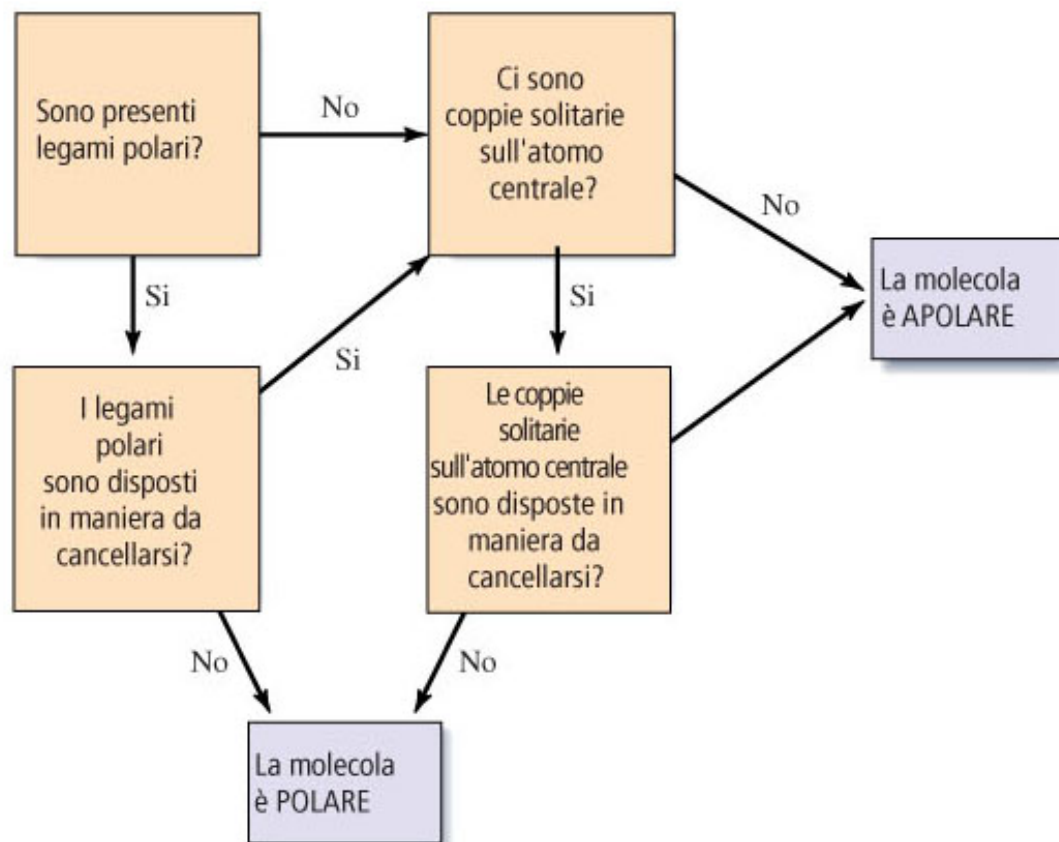
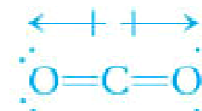


Figura 8-1 Una guida per stabilire se una molecola è polare o apolare. Studia l'illustrazione riportata nel testo in forma più dettagliata.



molecola lineare;
i dipoli di legame si cancellano;
la molecola è apolare.



molecola angolare;
i dipoli di legame non si cancellano;
la molecola è polare.

Teoria del legame di valenza (VB)

La teoria del legame di valenza (o *valence bond*) descrive come si forma il legame.

Affinché si possa formare un legame chimico tra atomi è necessario che il sistema (= molecola) abbia una energia minore dello stato di atomi separati.

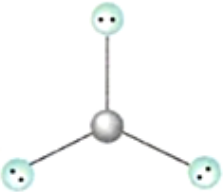
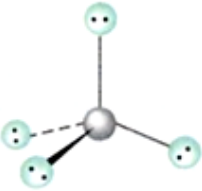
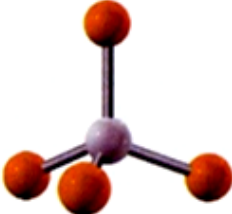
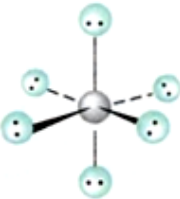
Dagli orbitali atomici si possono formare gli orbitali ibridi mediante un processo detto ***ibridazione***. Questi orbitali ibridi si sovrappongono con gli orbitali di altri atomi per condividere gli elettroni e formare i legami.

Per meglio comprendere il fenomeno dell'ibridazione, è conveniente ipotizzare che per formare i legami gli elementi tendano a **disaccoppiare** gli elettroni, quando possibile, in orbitali liberi a contenuto energetico superiore.

Nonostante questo processo richieda una spesa di energia, esso è energeticamente vantaggioso poiché consente la formazione di un numero maggiore di legami, dando così origine ad un "sistema" a più basso contenuto di energia e di conseguenza più stabile (nella formazione del legame chimico si libera infatti energia, come vedremo avanti).

TABELLA 8-1

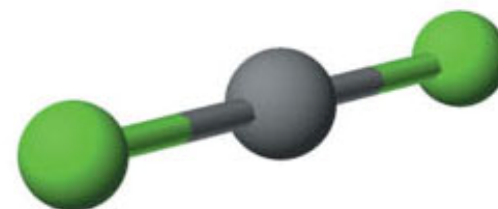
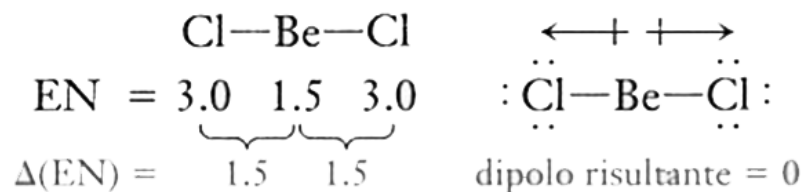
Numero di regioni ad elevata densità elettronica attorno all'atomo centrale

Numero regioni ad alta densità elettronica	Geometria elettronica*		
	descrizione; angoli [†]	disegno a linea [‡]	Modello Ball-and-Stick
2	lineare; 180°		
3	planare trigonale; 120°		
4	tetraedrica; 109.5°		
5	bipiramidale trigonale; 90°, 120°, 180°		
6	ottaedrica; 90°, 180°		

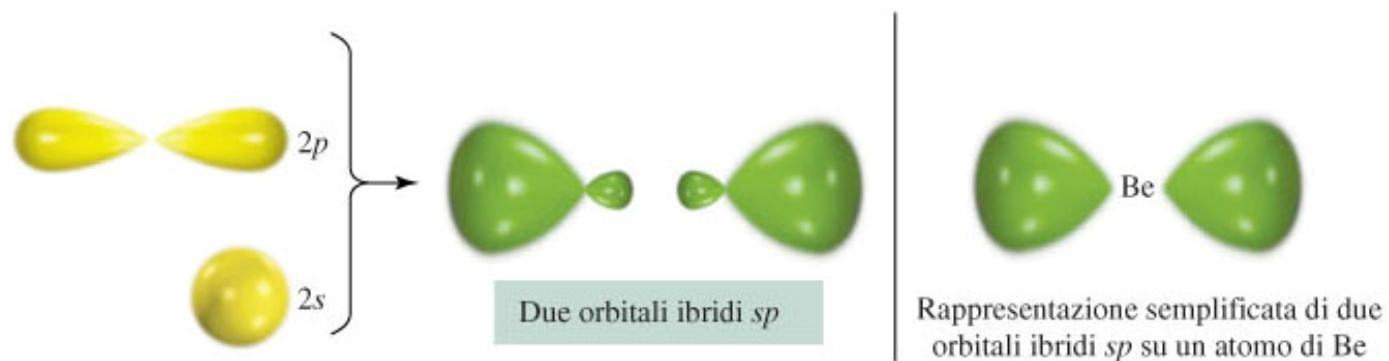
Geometria elettronica ed ibridazione

electron pairs	geometria	Orbitali usati per l'ibridazione	ibridazione
2	Lineare	un <i>s</i> , un <i>p</i>	<i>sp</i>
3	Planare trigonale	un <i>s</i> , due <i>p</i>	<i>sp</i> ²
4	tetraedrica	un <i>s</i> , tre <i>p</i>	<i>sp</i> ³
5	Bipiramide trigonale	un <i>s</i> , tre <i>p</i> e un <i>d</i>	<i>sp</i> ³ <i>d</i>
6	ottaedrica	un <i>s</i> , tre <i>p</i> e due <i>d</i>	<i>sp</i> ³ <i>d</i> ²

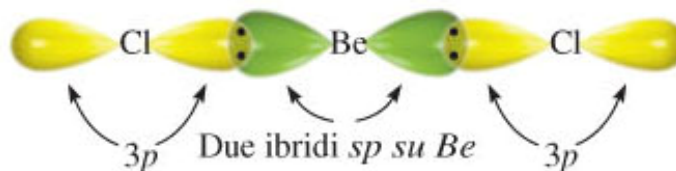
Orbitali ibridi sp



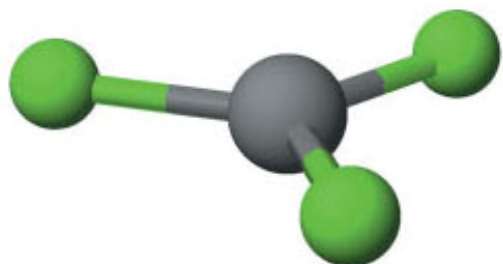
Un modello di BeCl_2 , una molecola AB_2 lineare.



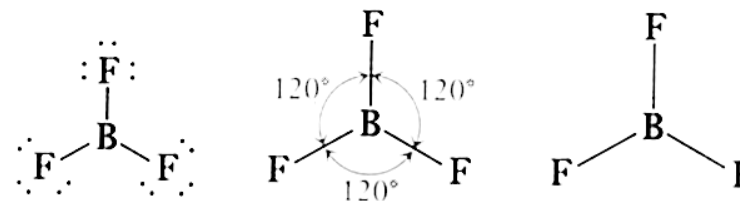
Come abbiamo fatto per gli orbitali atomici puri, spesso disegniamo gli orbitali ibridi meno ampi di quanto realmente sono. Questi disegni servono a ricordare le orientazioni e le forme generali degli orbitali.



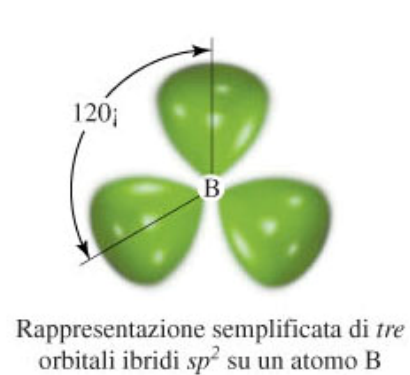
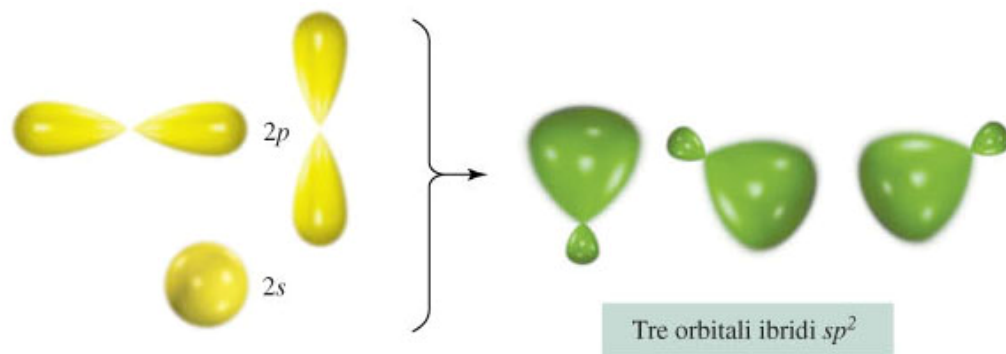
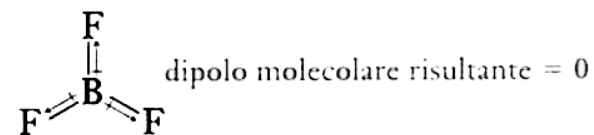
Orbitali ibridi sp^2



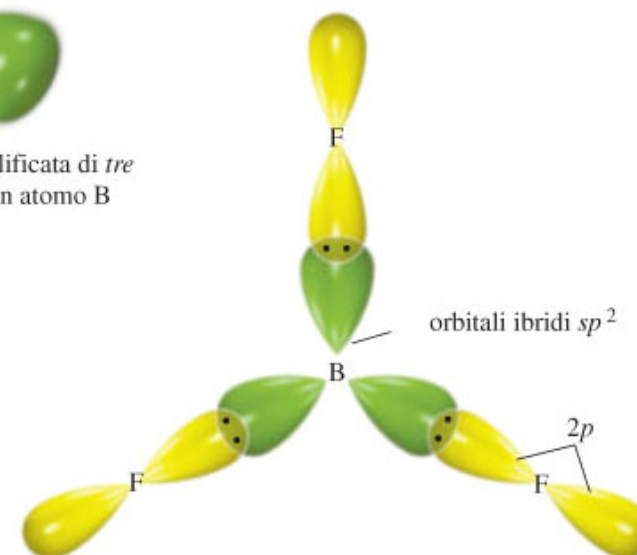
Un modello di BF_3 , una molecola AB_3 planare trigonale.



$$\begin{array}{l} \text{B}-\text{F} \\ \text{EN} = \underbrace{2.0 \quad 4.0}_{2.0} \\ \Delta(\text{EN}) = \end{array}$$



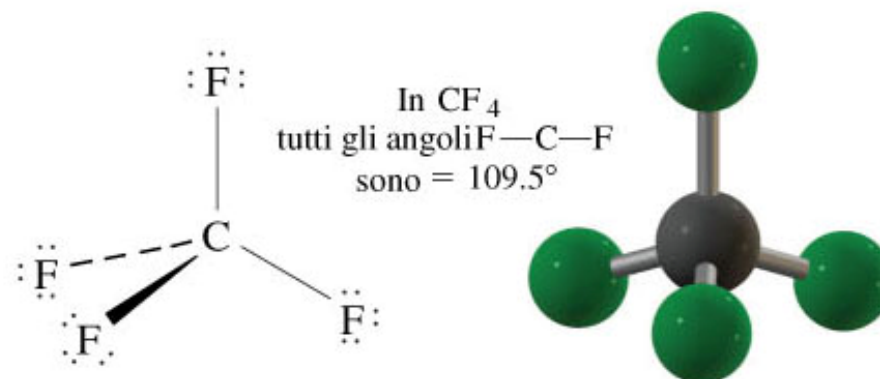
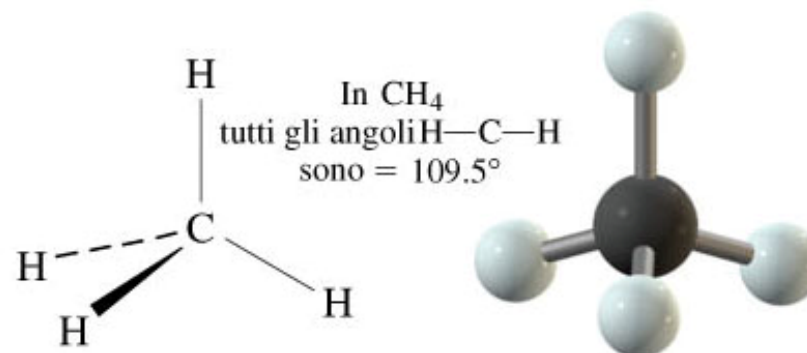
I lone pairs sul fluoro non sono riportati



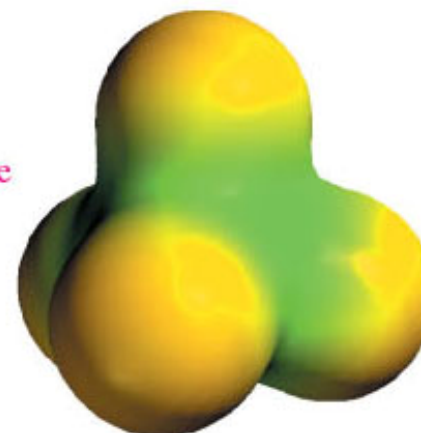
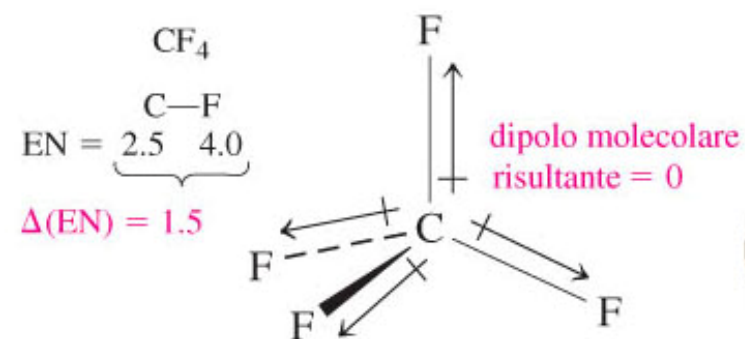
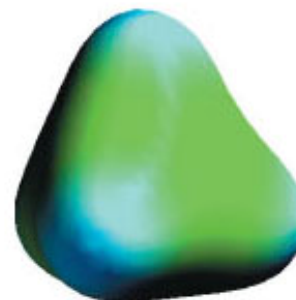
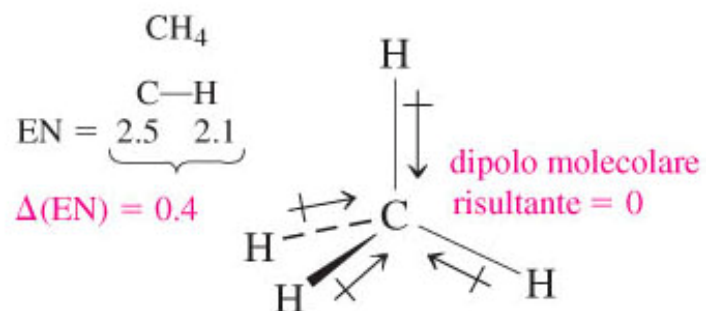
Orbitali ibridi sp^3

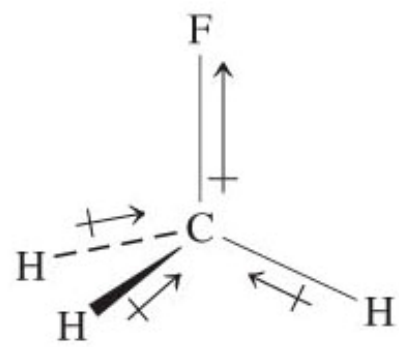


Il nome di molte figure solide deriva dal numero delle loro facce piane. Un tetraedro *regolare* è una figura tridimensionale con quattro facce triangolari equilateri della stessa dimensione (il prefisso *tetra-* significa "quattro").

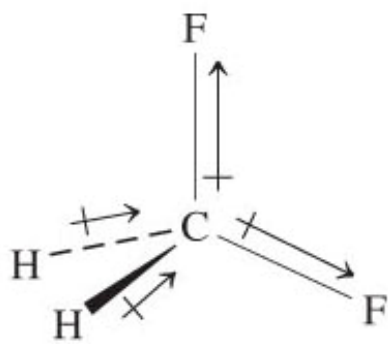
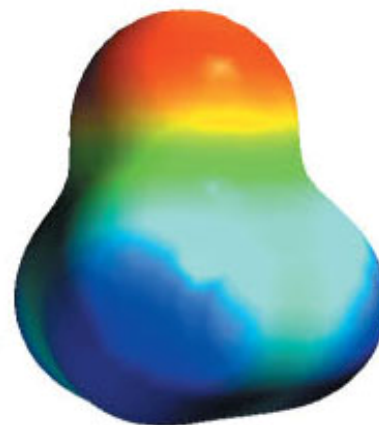


Dipolo molecolare

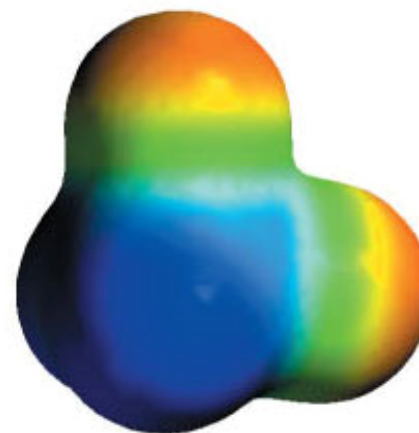




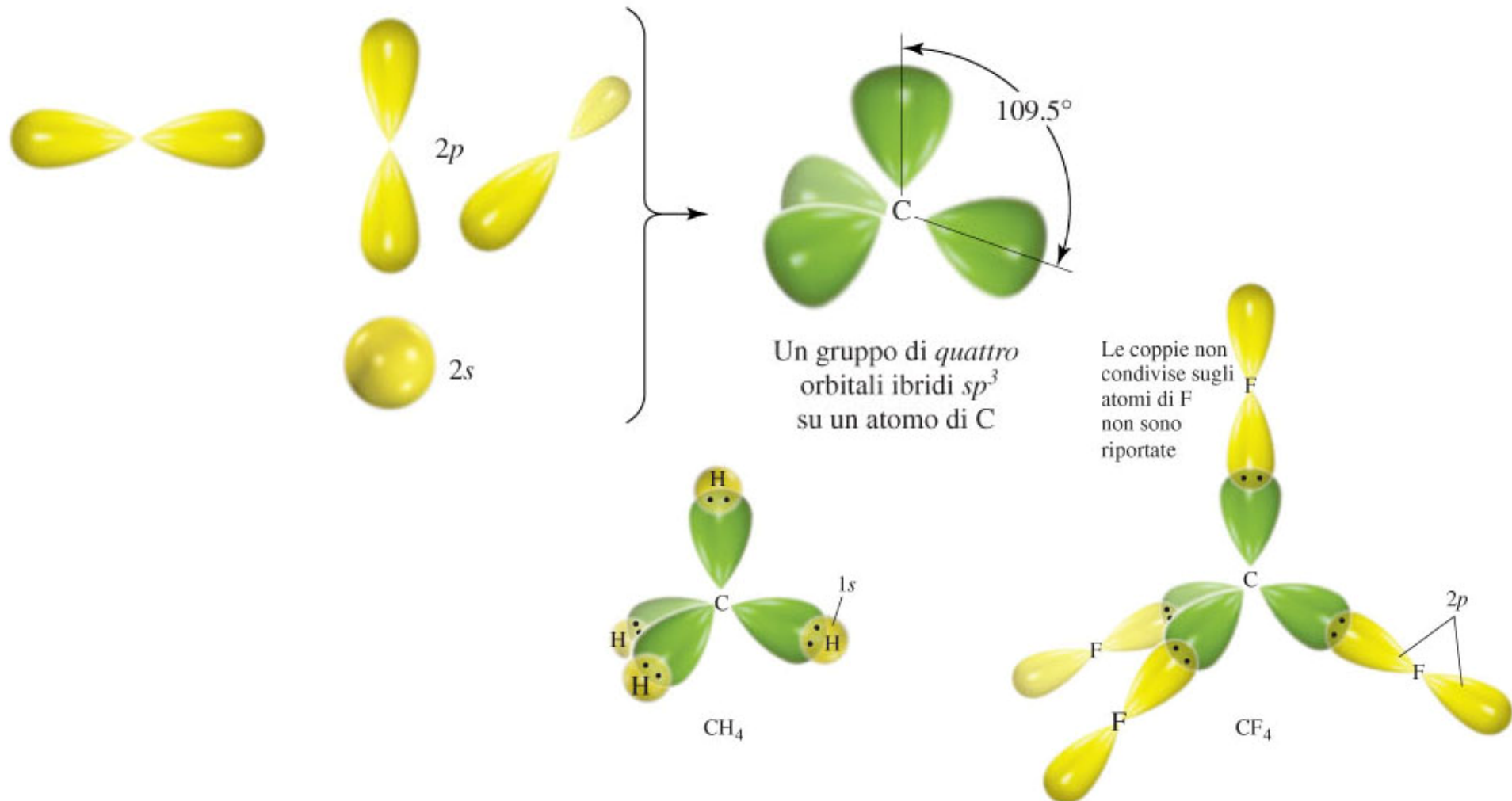
dipolo molecolare
risultante > 0



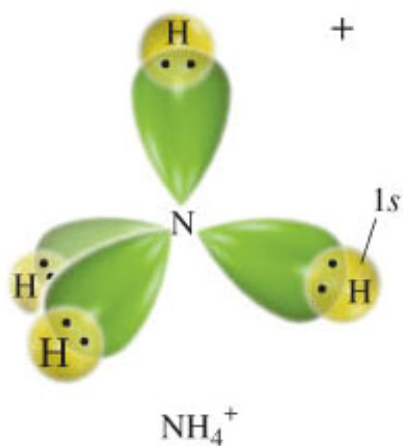
dipolo molecolare
risultante > 0



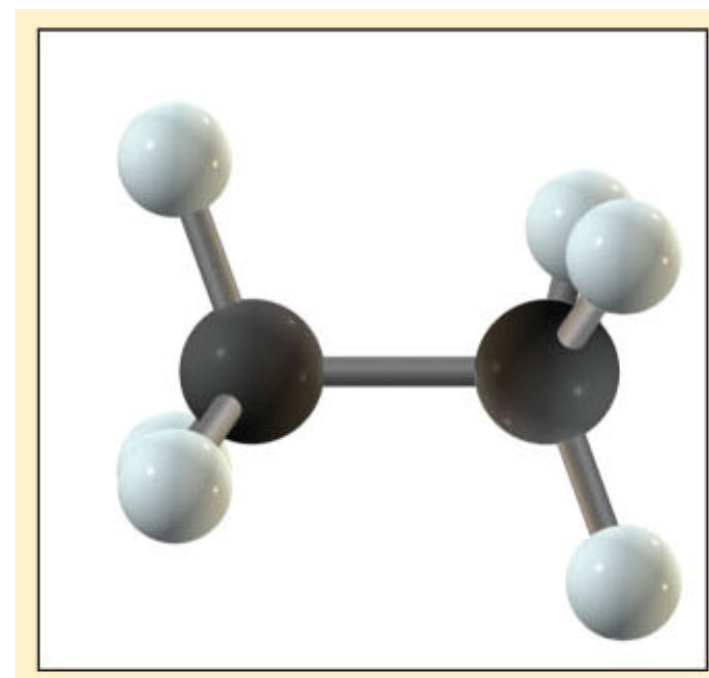
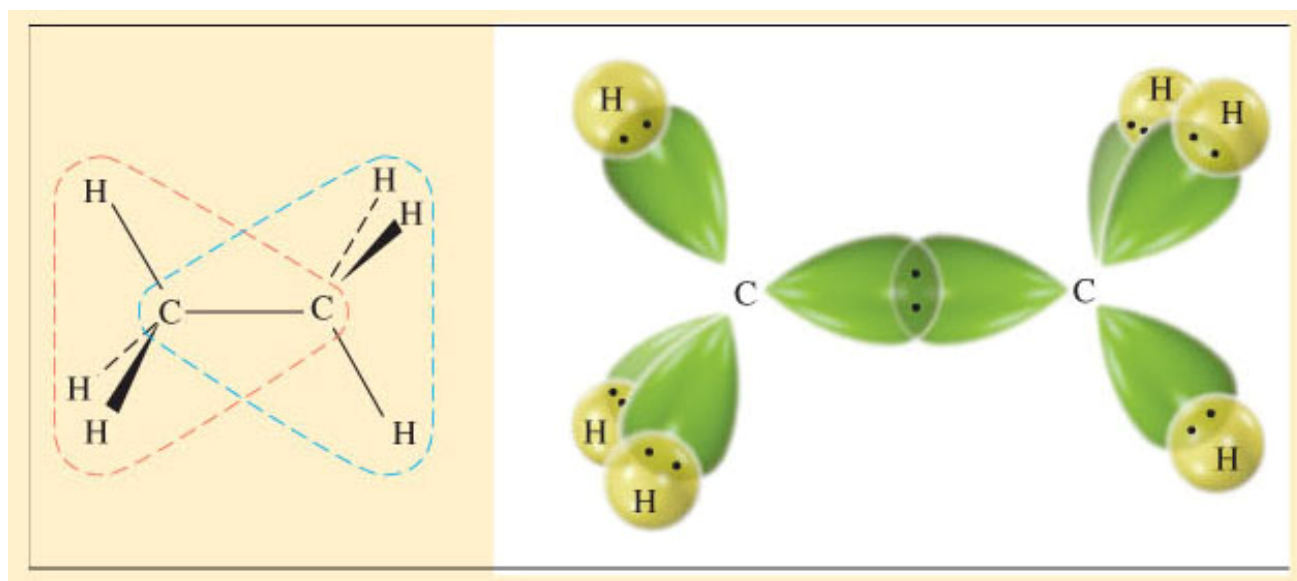
Ibridazione CH_4 , CF_4



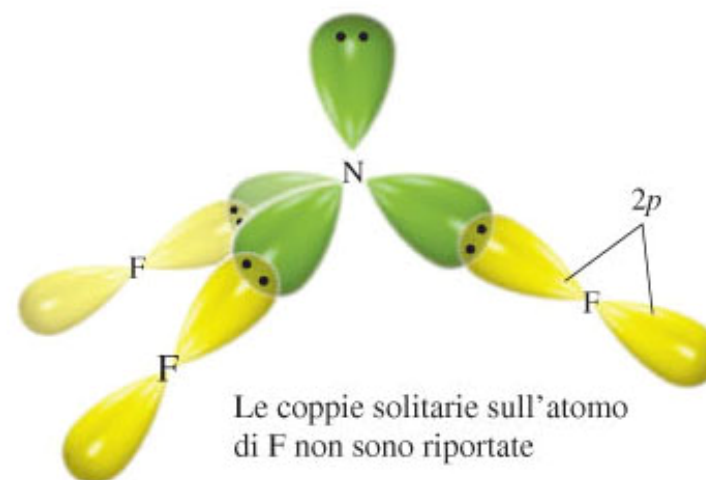
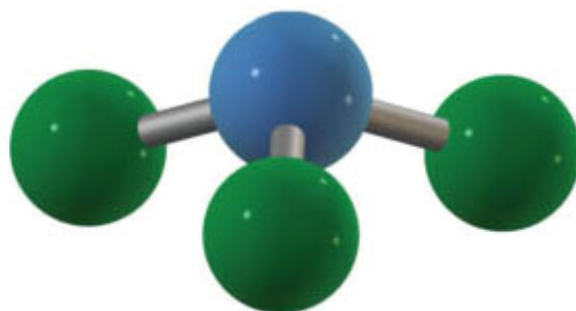
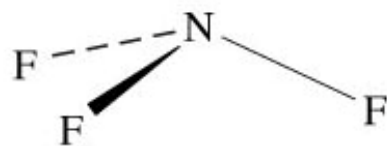
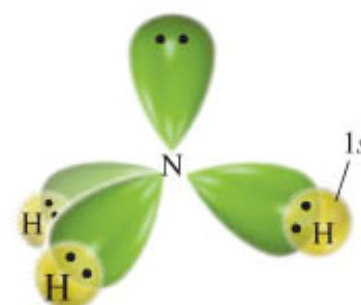
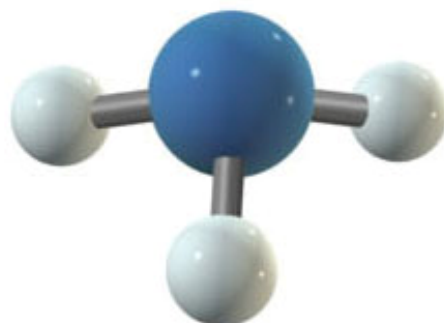
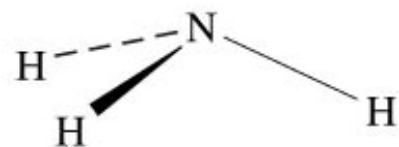
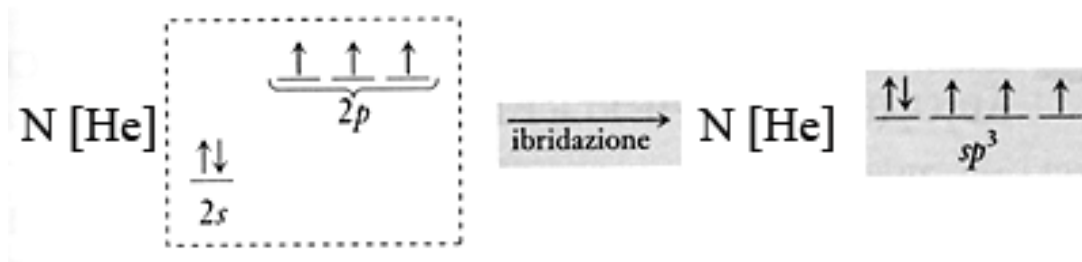
Ibridazione in NH_4^+ , $\text{CH}_3\text{-CH}_3$



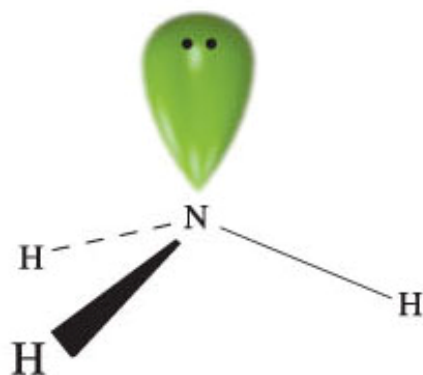
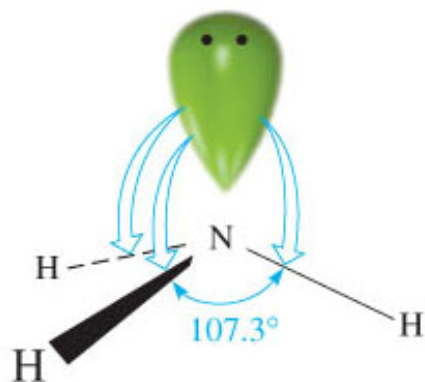
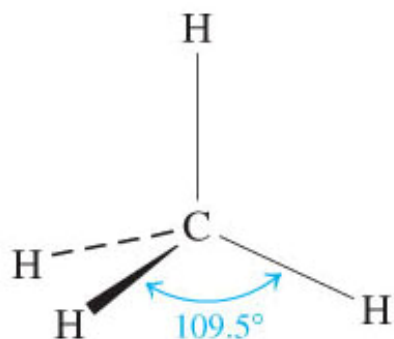
Vediamo che si ha ibridazione sp^3 sull'atomo centrale ogni qualvolta ci sono quattro regioni ad elevata densità elettronica attorno a questo atomo. Molecole e ioni AB_4 senza coppie non condivise sull'atomo centrale hanno geometria elettronica tetraedrica, geometria molecolare tetraedrica, e ibridazione sp^3 sull'atomo centrale.



NH₃, NF₃



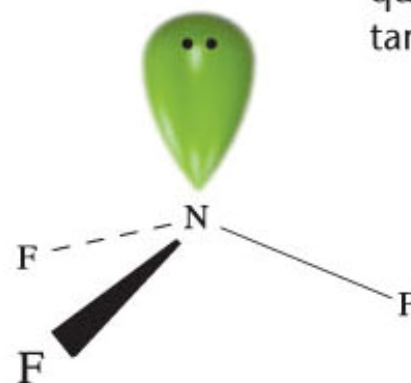
Coppie solitarie



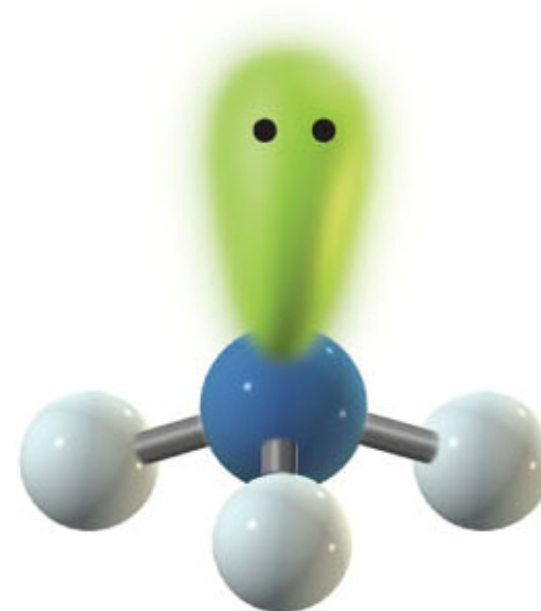
In NH_3 gli angoli H-N-H sono 107.3°

Geometria
elettronica tetraedrica

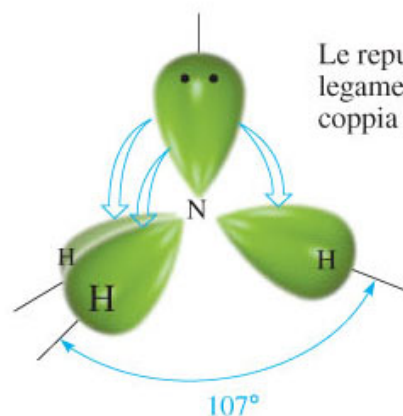
Geometria molecolare
piramidale trigonale



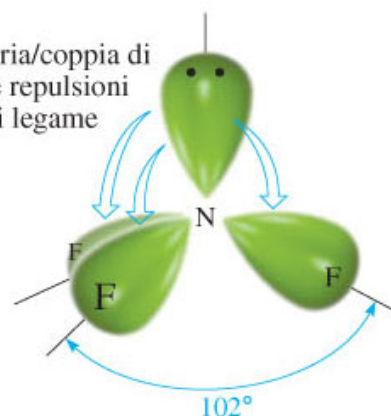
In NF_3 gli angoli F-N-F sono 102.1°



Un modello di NH_3 , una molecola AB_3U piramidale trigonale, nel quale è rappresentata la coppia solitaria.



Le repulsioni coppia solitaria/coppia di legame sono più forti delle repulsioni coppia di legame/coppia di legame

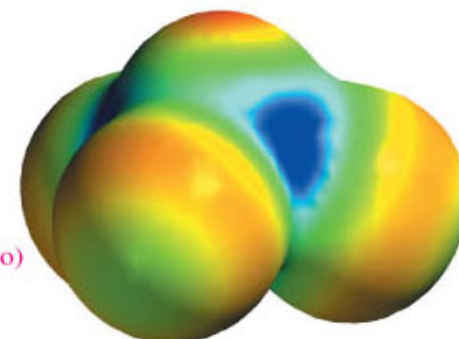
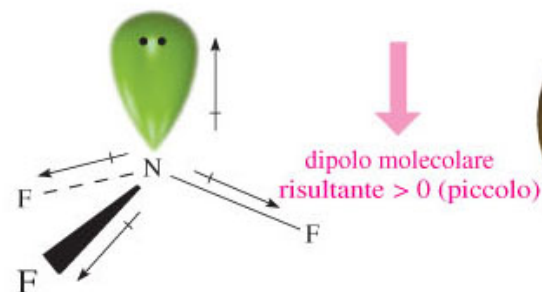
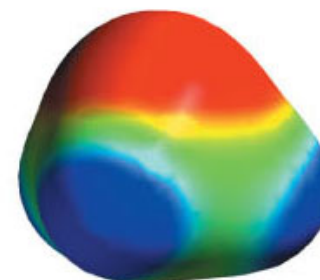
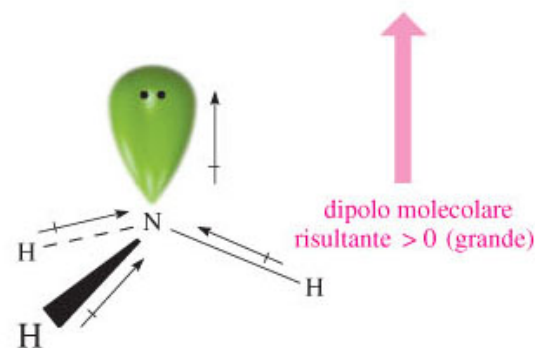


Le repulsioni coppia di legame/coppia di legame sono più deboli in NF_3 che in NH_3 a causa del più lungo legame N—F

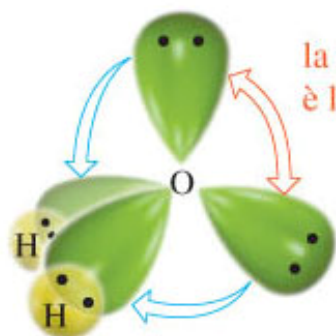
Ci potremmo attendere che gli atomi di F, essendo più grandi ($r = 0.72 \text{ \AA}$), si respingano fra loro più degli atomi di idrogeno ($r = 0.37 \text{ \AA}$), conducendo ad angoli di legame più ampi in NF_3 che in NH_3 . Ma non è così, poiché il legame N—F è più lungo di quello N—H. La densità elettronica del legame N—F è più distante dall'atomo di N di quanto lo sia la densità elettronica del legame N—H.

In NH_3 i dipoli di legame *rafforzano* l'effetto della coppia solitaria, e quindi NH_3 è molto polare ($m = 1.47 \text{ D}$). In NF_3 i dipoli di legame *contrastano* l'effetto della coppia solitaria, per cui NF_3 è solo debolmente polare ($m = 0.23 \text{ D}$).

N—H		N—F	
EN = 3.0	2.1	EN = 3.0	4.0
$\Delta(\text{EN}) = 0.9$		$\Delta(\text{EN}) = 1.0$	
$\leftarrow +$		$+ \rightarrow$	
N—H		N—F	



Ibridazione H₂O



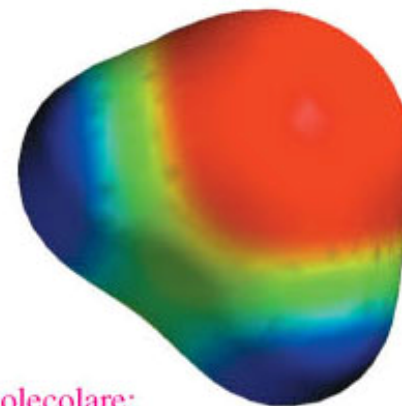
la repulsione *cs/cs*
è la più forte

Ci sono *due*
coppie solitarie che respingono
le coppie di legame

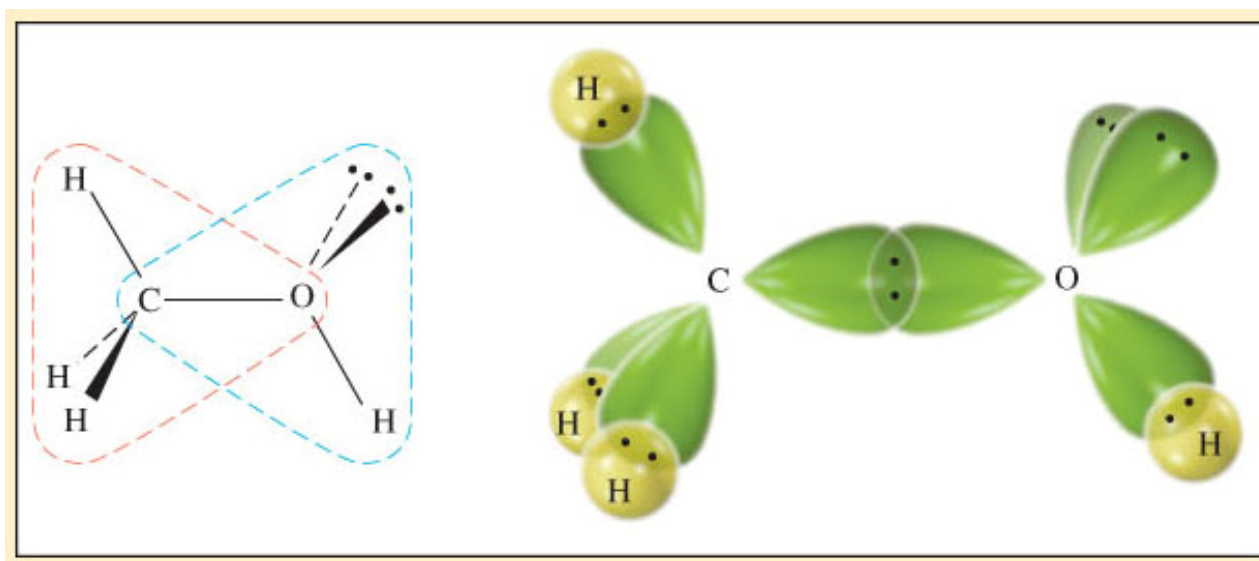
$$\text{EN} = \underbrace{\begin{matrix} \text{O} & \text{H} \\ 3.5 & 2.1 \end{matrix}} \\ \Delta(\text{EN}) = 1.4$$



Dipolo molecolare;
include l'effetto dovuto alle
due coppie elettroniche solitarie



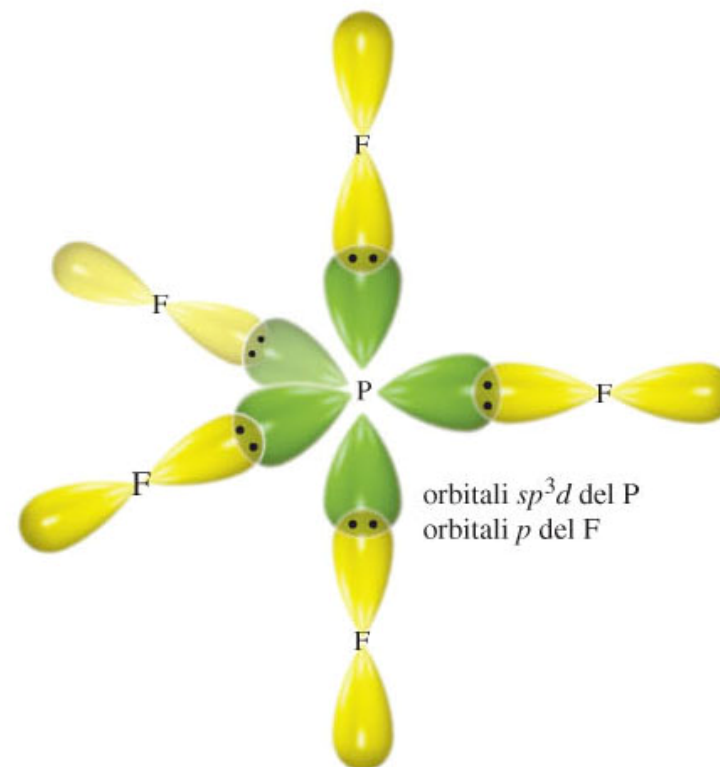
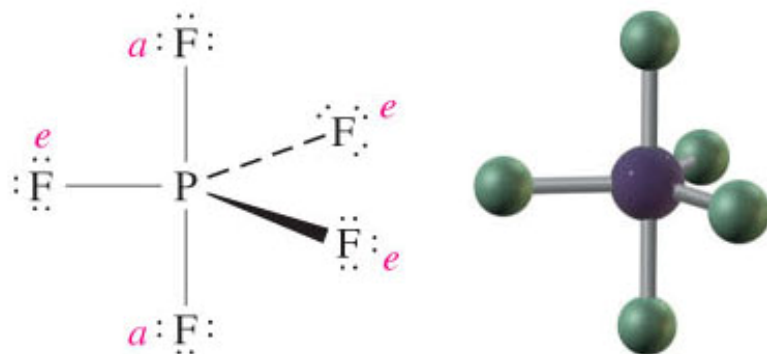
metanolo



Orbitali sp^3d

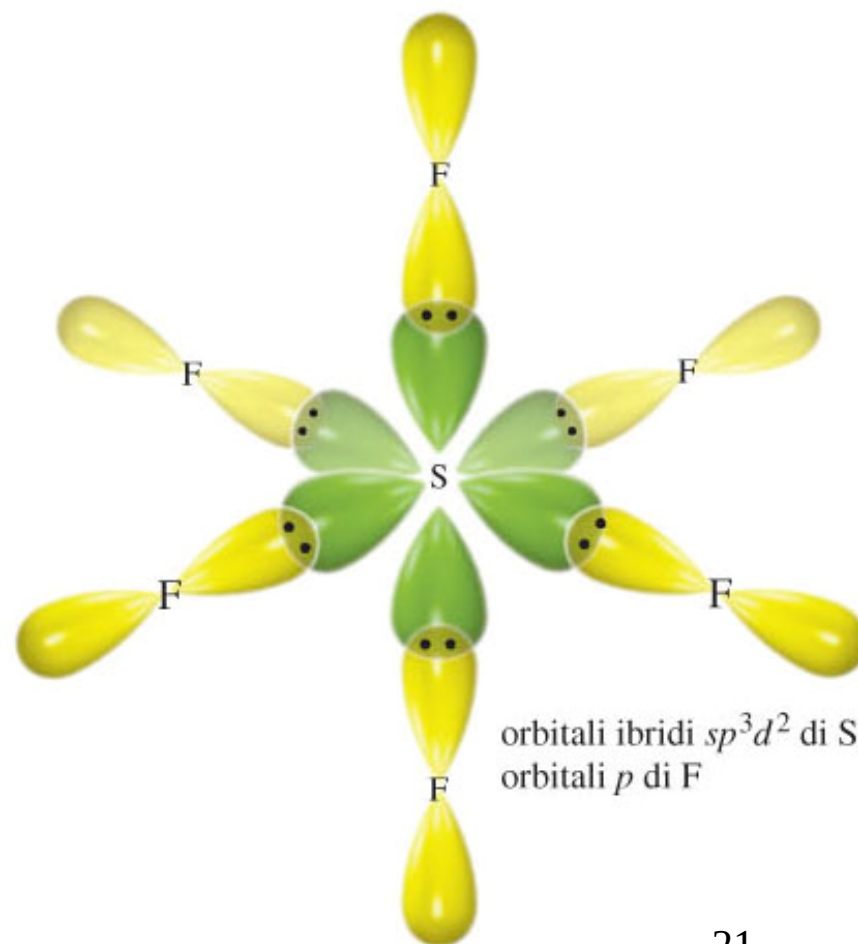
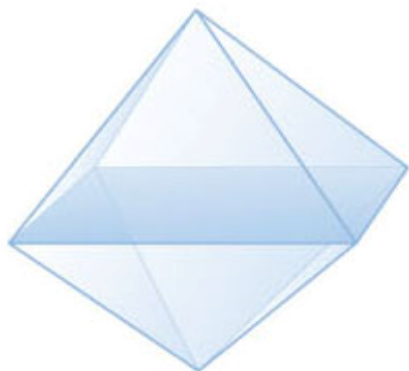
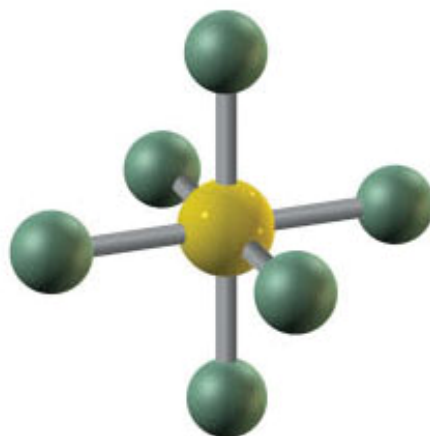
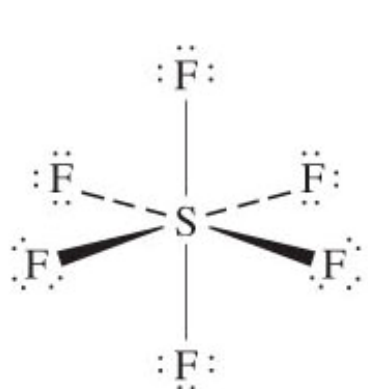


Una bipiramide trigonale.



Sia ha ibridazione sp^3d sull'atomo centrale ogni qualvolta ci sono cinque regioni ad alta densità elettronica attorno a questo atomo. Le molecole e gli ioni AB_5 senza coppie solitarie sull'atomo centrale hanno geometria elettronica bipiramidale trigonale, geometria molecolare bipiramidale trigonale, e ibridazione sp^3d sull'atomo centrale.

Orbitali sp^3d^2



In un ottaedro regolare, ciascuna delle otto facce è un triangolo equilatero.

Geometria ottaedrica e ibridi sp^3d^2

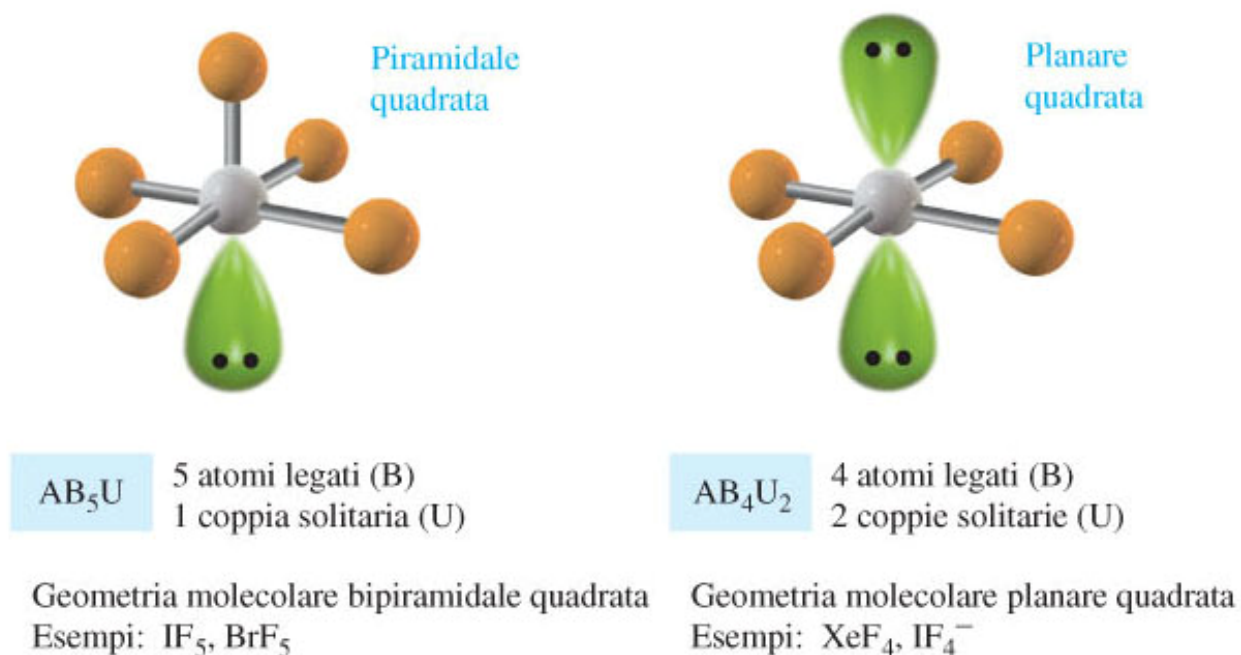


Figura 8-3 Disposizione degli atomi legati e delle coppie solitarie (sei regioni ad elevata densità elettronica—geometria elettronica ottaedrica).

Doppio legame del Carbonio

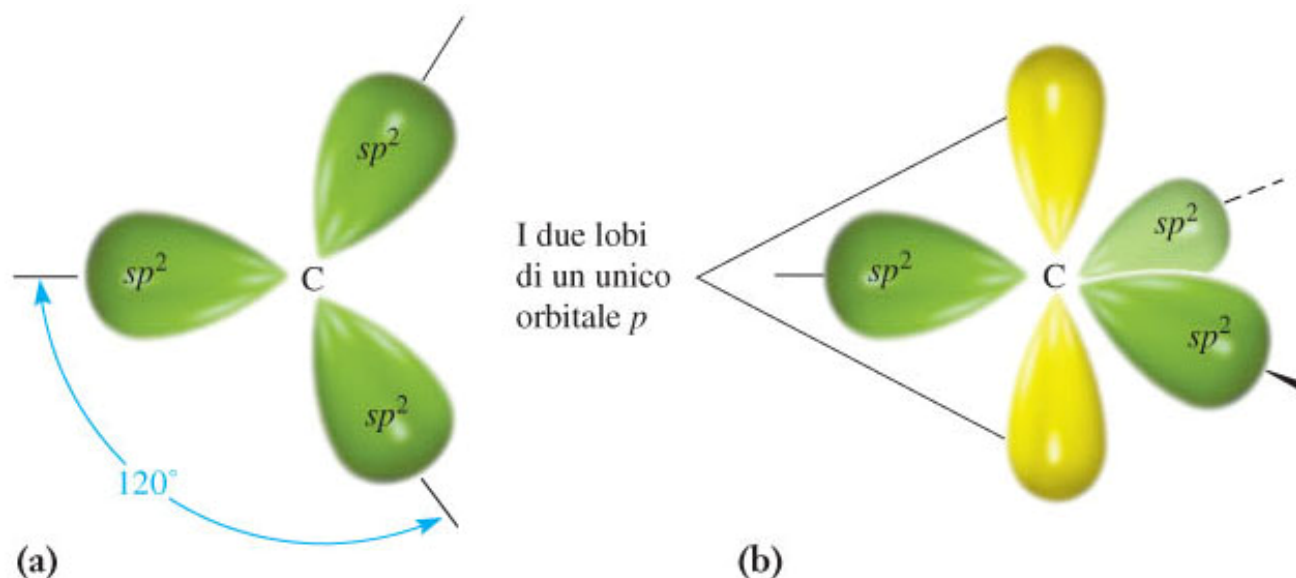


Figura 8-4 (a) Vista dall'alto dei tre orbitali ibridi sp^2 (verdi). Il restante orbitale p non ibridato (non mostrato in questa vista) è perpendicolare al piano del disegno. (b) Vista laterale di un atomo di carbonio in un intorno planare trigonale (ibridazione sp^2), nella quale è mostrato il restante orbitale p (giallo). Questo orbitale p è perpendicolare al piano dei tre orbitali ibridi sp^2 .

Doppio legame del Carbonio

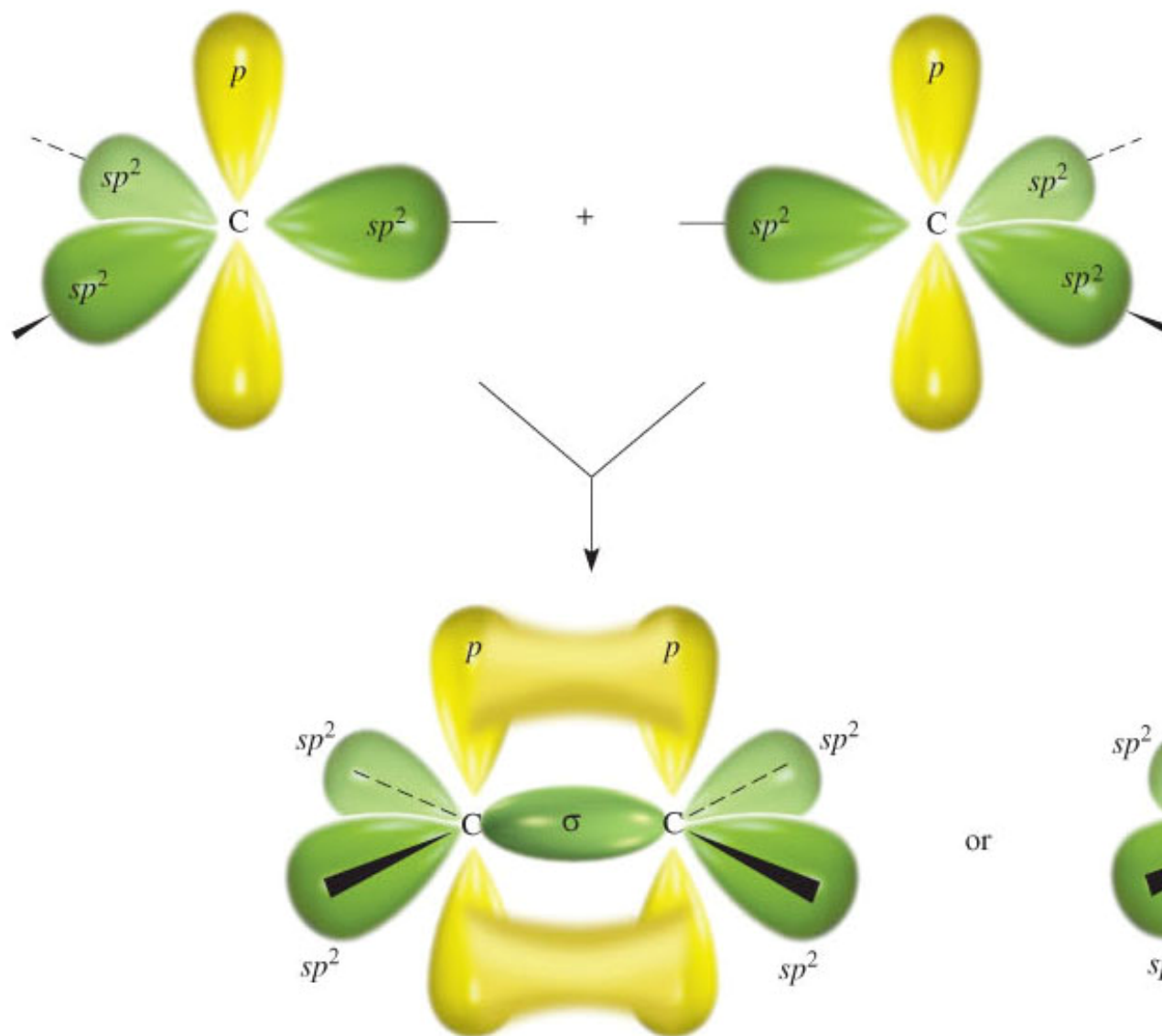
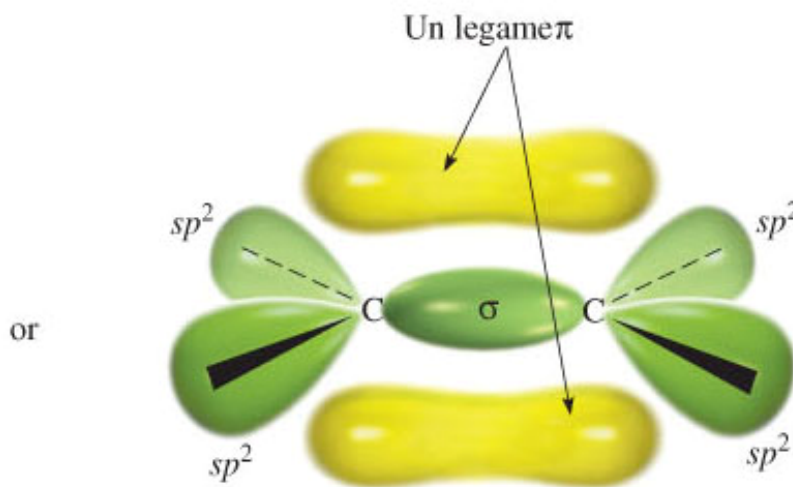
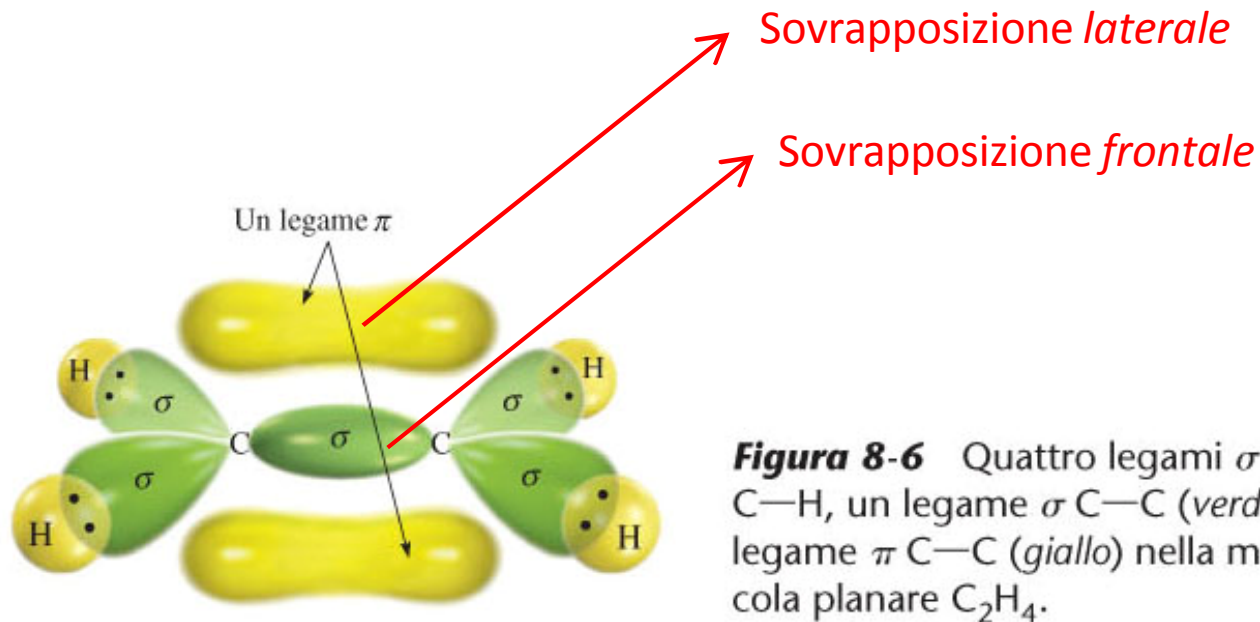


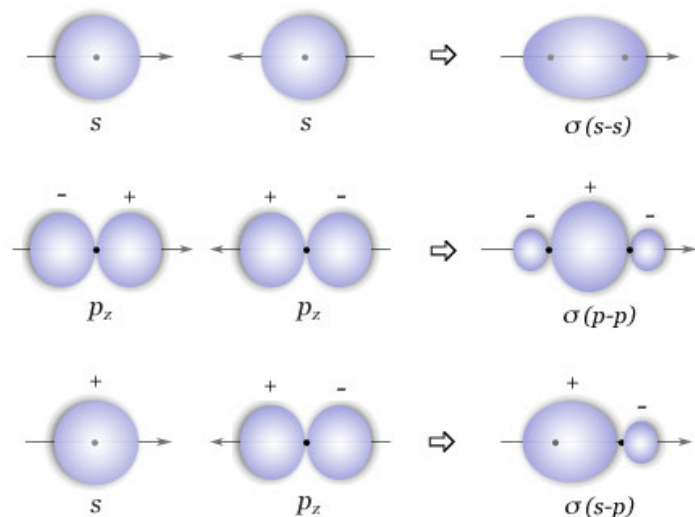
Figura 8-5 Rappresentazione schematica della formazione di un legame doppio carbonio-carbonio. Due atomi di carbonio ibridati sp^2 formano un legame sigma (σ) mediante sovrapposizione di due orbitali sp^2 (verdi) ed un legame pi greco (π) mediante sovrapposizione di orbitali p (gialli) adeguatamente allineati. Tutti gli orbitali sono più voluminosi di come vengono mostrati qui.



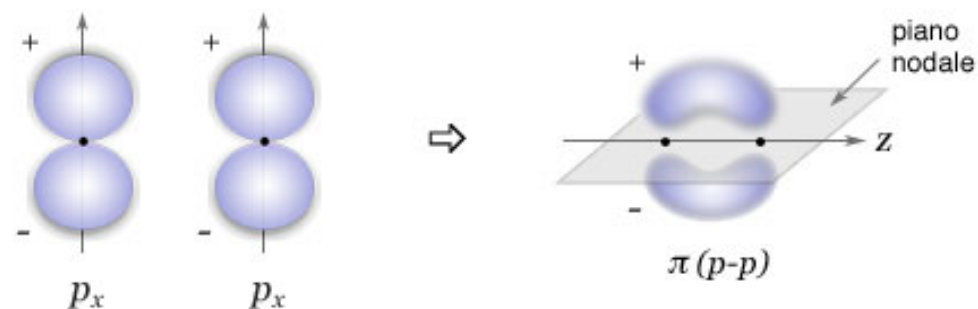


Orbitali di legame che derivano dalla sovrapposizione di orbitali atomici s - s , p - p e s - p .

Risultati simili si ottengono quando ad essere coinvolti nel legame sono *orbitali ibridi*, anziché orbitali p puri (i segni + e - indicano il segno della funzione d'onda e non cariche elettriche).



Formazione di un legame π per sovrapposizione laterale di due orbitali atomici $2p_x$



Triplo legame del Carbonio

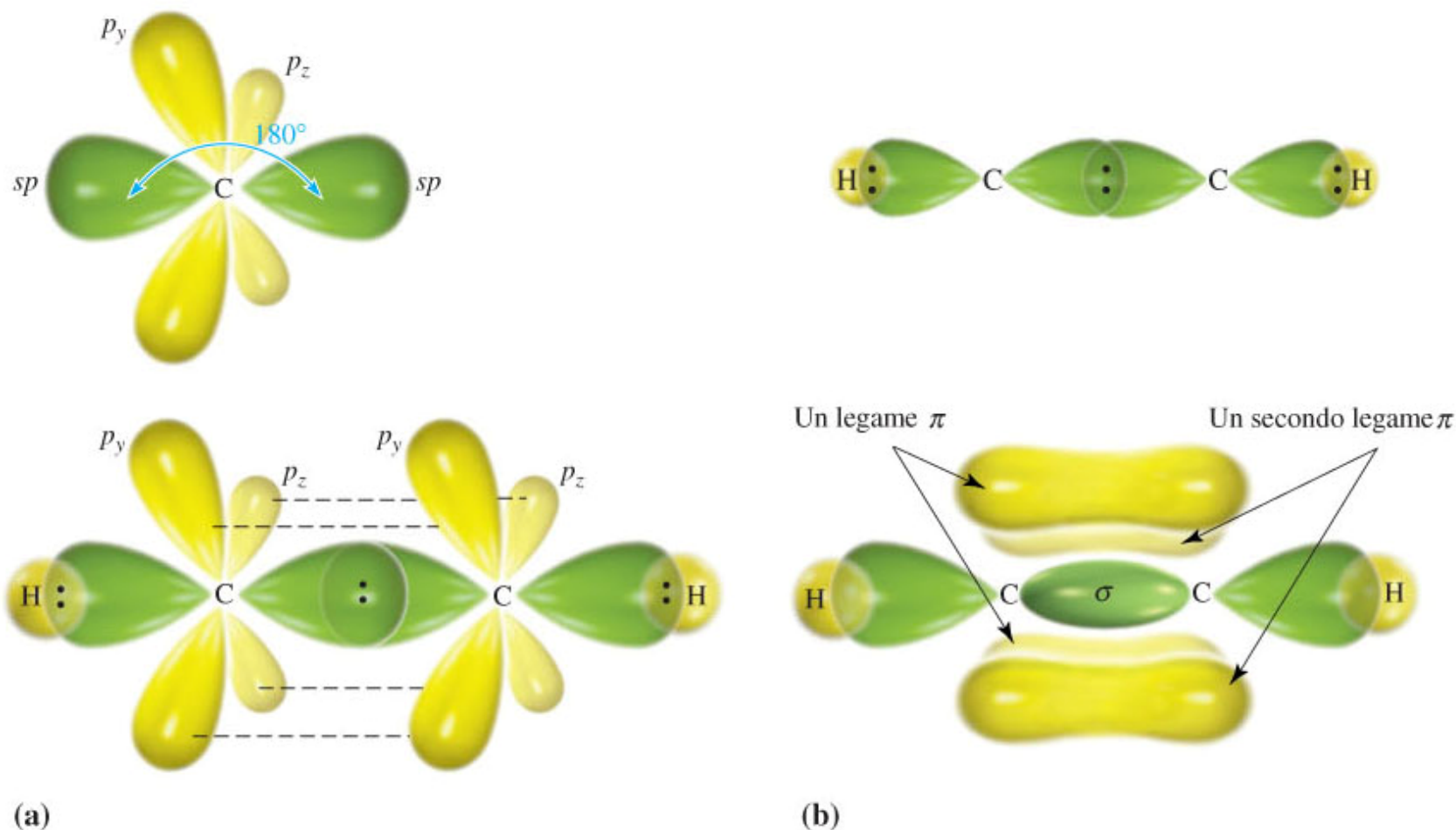
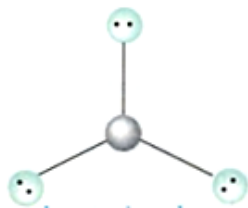
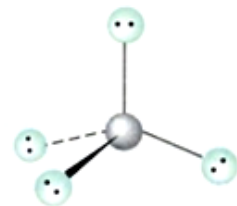
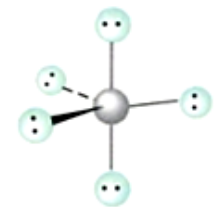
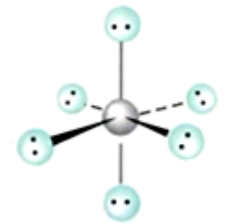


Figura 8-8 La molecola di acetilene, C_2H_2 . (a) Diagramma di sovrapposizione di due atomi di carbonio ibridati sp e di due orbitali s di due atomi di idrogeno. Gli orbitali ibridi sp di ciascun atomo di C sono disegnati di colore verde, mentre gli orbitali p non ibridati sono disegnati in giallo. Le linee tratteggiate, ciascuna delle quali collega due lobi, indicano la sovrapposizione fianco a fianco dei quattro orbitali p non ibridati che porta alla formazione di due legami π . Ci sono due legami σ C—H, un legame σ C—C (verde), e due legami π C—C. Per questo il legame carbonio-carbonio è un legame triplo. (b) La disposizione degli orbitali di legame π (gialli) è tale che uno si trova sopra e sotto la linea dei legami σ (verdi) e l'altro si trova davanti e dietro a questa linea.

TABELLA 8-4 *Sommario di geometrie elettroniche e molecolari di molecole e ioni poliatomici*

Regioni ad elevata densità elettronica ^a	Geometria elettronica	Ibridazione sull'atomo centrale (Angoli)	Orientazione degli orbitali ibridati	Esempi	Geometria molecolare
2	 lineare	sp (180°)		BeCl ₂ HgBr ₂ CdI ₂ CO ₂ ^b C ₂ H ₂ ^c	lineare lineare lineare lineare lineare
3	 planare trigonale	sp^2 (120°)		BF ₃ BCl ₃ NO ₃ ^{-e} SO ₂ ^{d,e} NO ₂ ^{-d,e} C ₂ H ₄ ^f	planare trigonale planare trigonale planare trigonale angolare (AB ₂ U) angolare (AB ₂ U) planare (planare trig. per entrambi i C)
4	 tetraedrica	sp^3 (109.5°)		CH ₄ CCl ₄ NH ₄ ⁺ SO ₄ ²⁻ CHCl ₃ NH ₃ ^d SO ₃ ^{2-d} H ₃ O ^{+d} H ₂ O ^d	tetraedrica tetraedrica tetraedrica tetraedrica tet.distorta piramidale (AB ₃ U) piramidale (AB ₃ U) piramidale (AB ₃ U) angolare (AB ₂ U ₂)
5	 bipiramidale trigonale	sp^3d (90°, 120°, 180°)		PF ₅ SbCl ₅ SF ₄ ^d ClF ₃ ^d XeF ₂ ^d I ₃ ^{-d}	bipiramidale trigonale bipiramidale trigonale altalena (AB ₄ U) a forma di T (AB ₃ U ₂) lineare (AB ₂ U ₃) lineare (AB ₂ U ₃)
6	 ottaedrica	sp^3d^2 (90°, 180°)		SF ₆ SeF ₆ PF ₆ ⁻ BrF ₅ ^d XeF ₄ ^d	ottaedrica ottaedrica ottaedrica piramidale quadrata (AB ₅ U) planare quadrata (AB ₄ U ₂)