

Lezione 13 Teorie del legame covalente

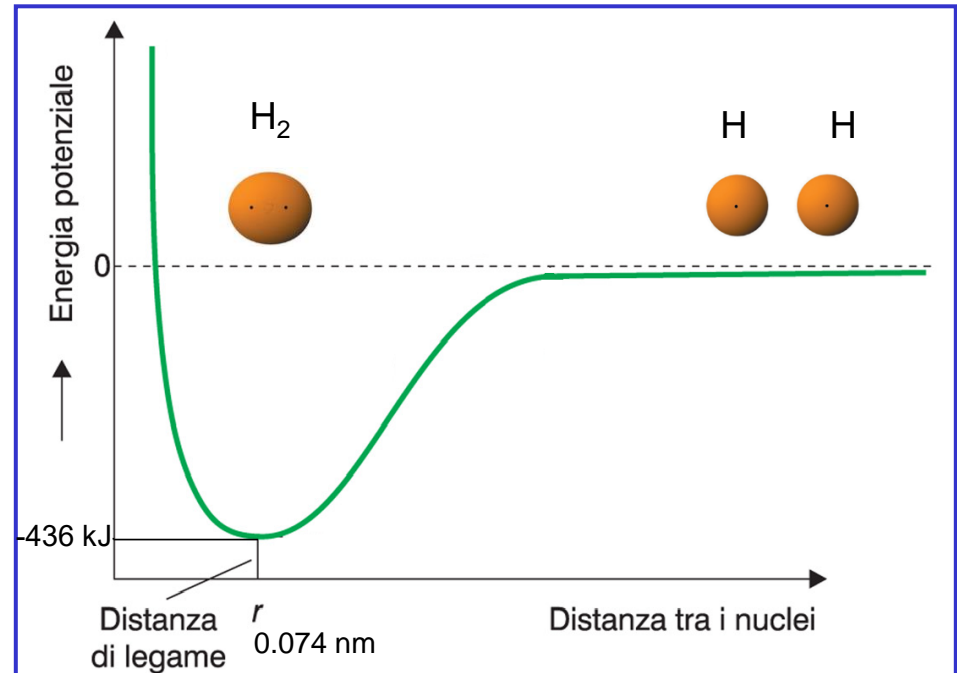
- Teoria del legame di valenza (VB) e ibridazione degli orbitali
- Sovrapposizione degli orbitali e I tipi di legami covalenti
- Teoria degli Orbitali Molecolari (MO) e delocalizzazione elettronica

Teoria del legame di valenza (VB)

La teoria VB

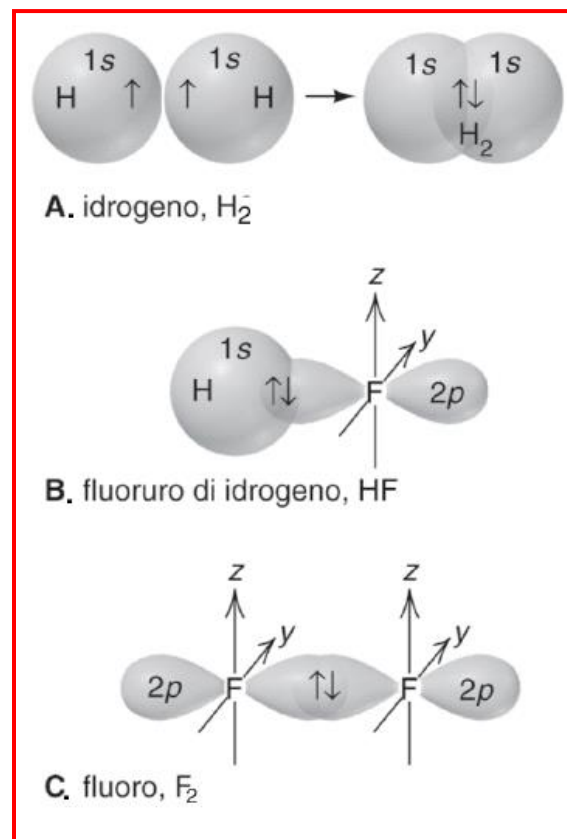
Principio fondamentale

- Si forma un legame covalente quando gli orbitali di due atomi si sovrappongono e la regione di sovrapposizione, situata tra i due nuclei, è occupata da una coppia di elettroni.
- Le due funzioni d'onda sono in fase e l'ampiezza aumenta nella regione internucleare .

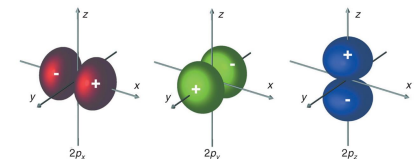
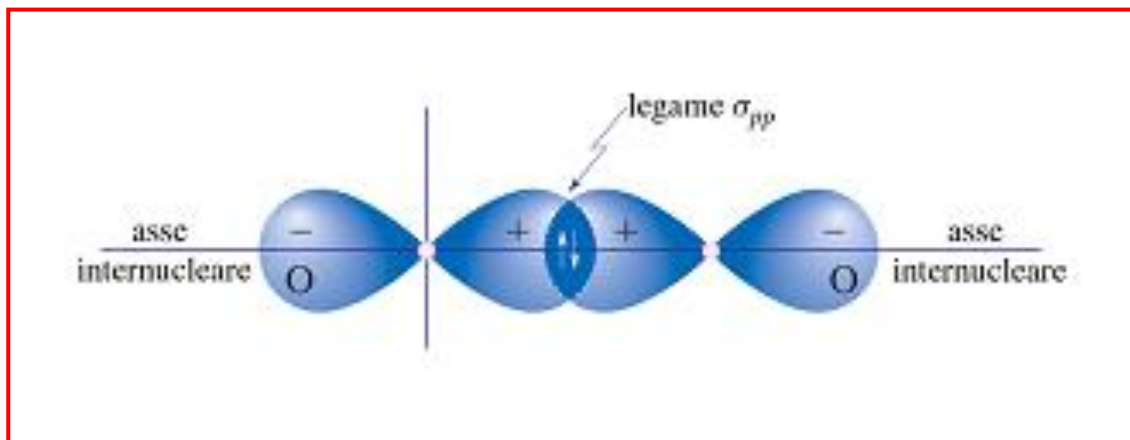
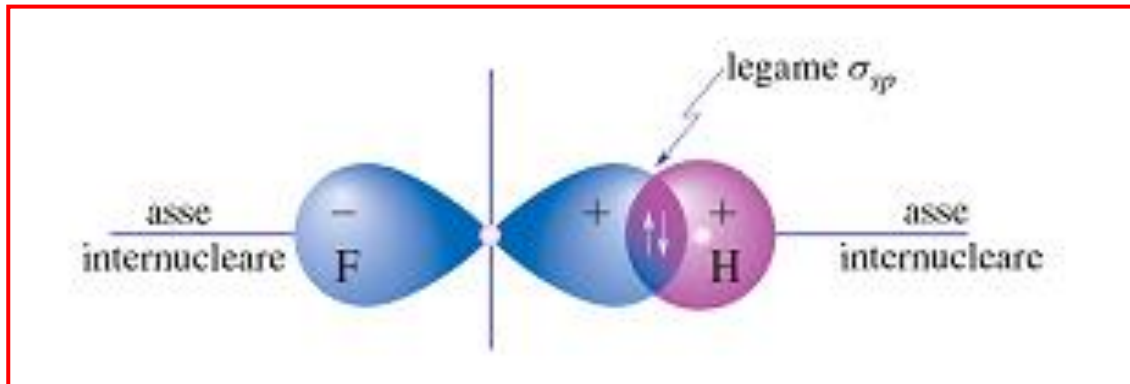
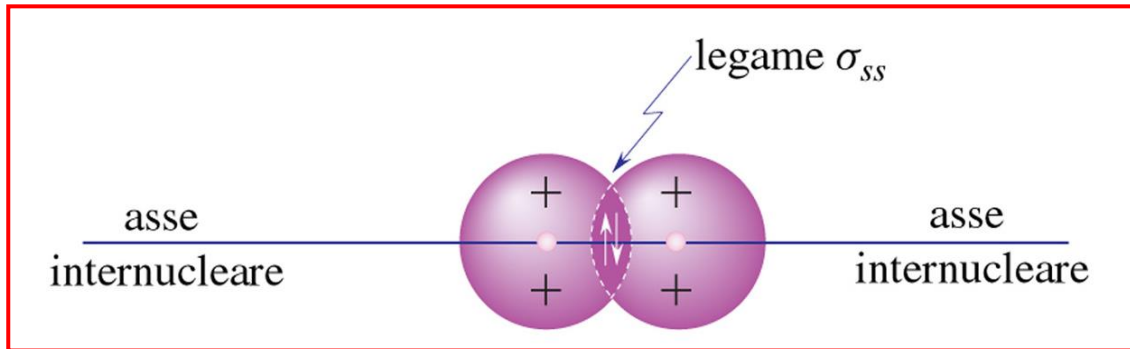


La teoria VB

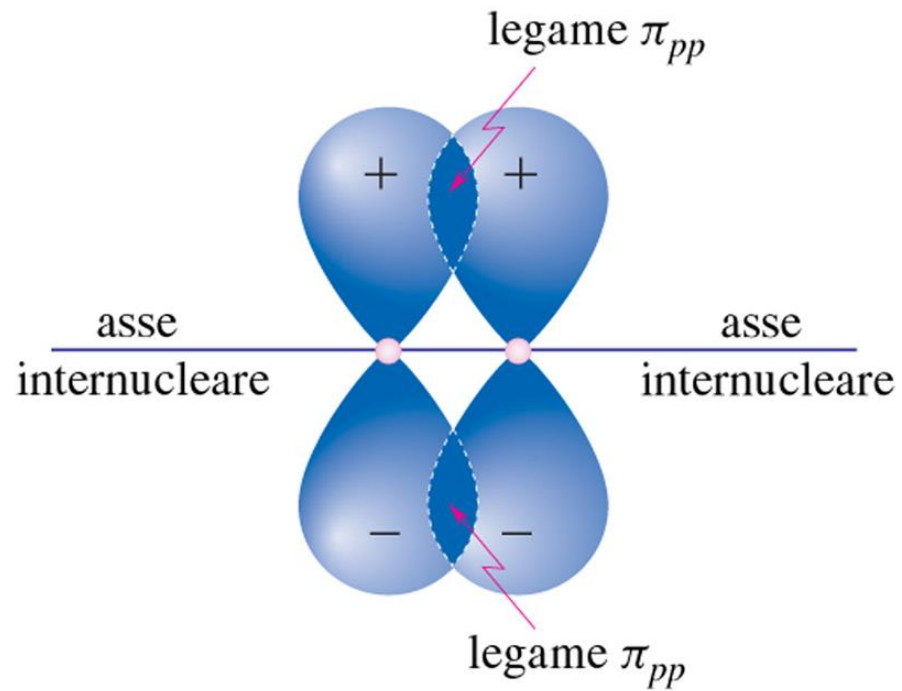
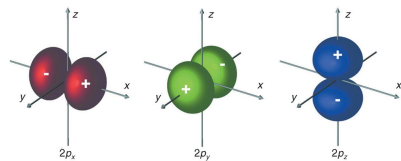
- Due orbitali sovrapposti sono occupati da due elettroni con spin opposti (antiparalleli) secondo il principio di esclusione
- Maggiore è la sovrapposizione degli orbitali, più forte (più stabile) è il legame.
La sovrapposizione dipende dalla forma e dall'orientazione degli orbitali



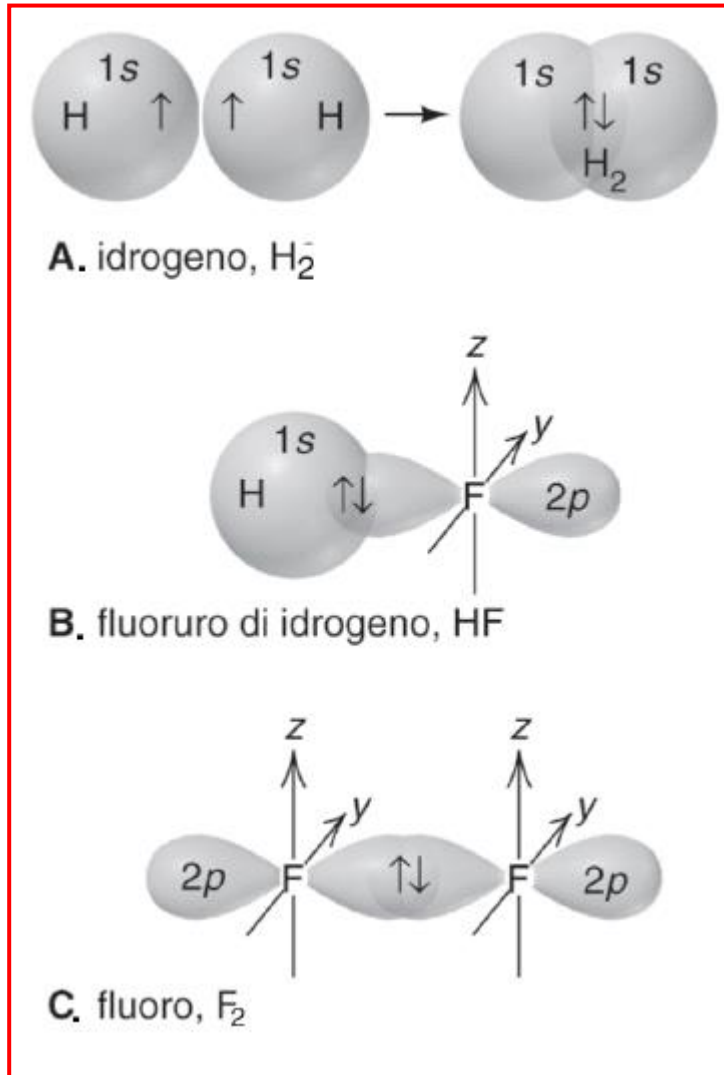
Sovrapposizione degli orbitali - Legame σ



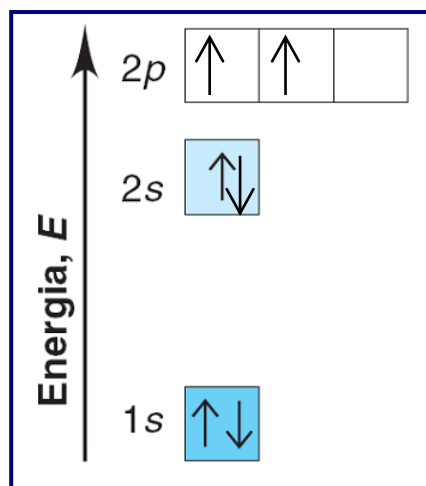
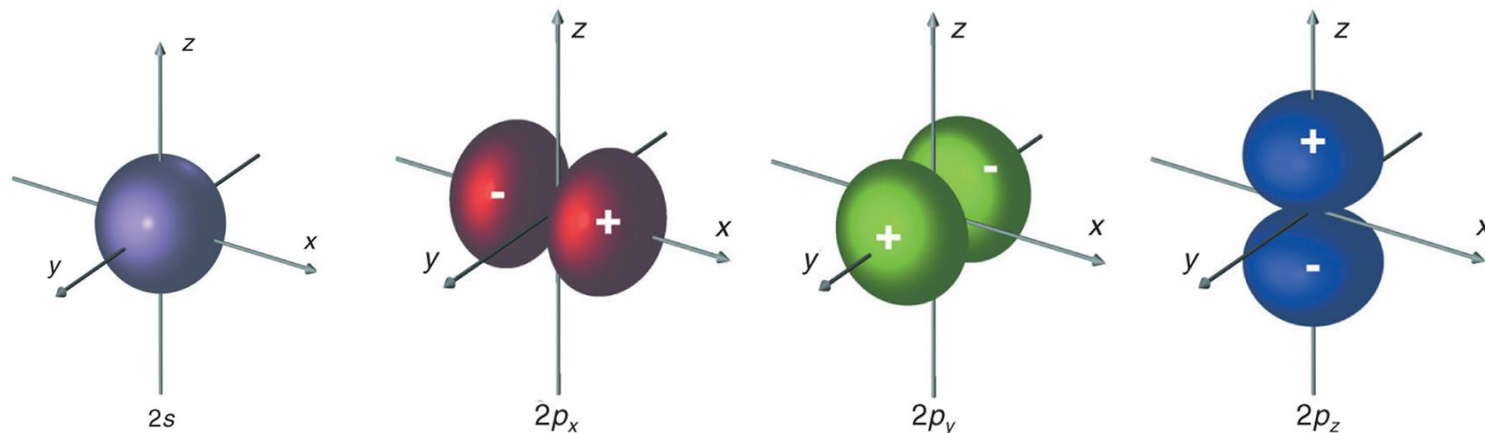
Sovrapposizione degli orbitali - Legami π



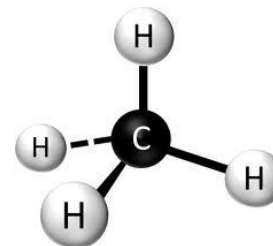
Sovrapposizione degli orbitali in molecole biatomiche



Atomo di C nello stato fondamentale - $[He]1s^2s^2p^2$



- La forma degli orbitali ed il numero di elettroni spaiati nell'atomo di C isolato non consentono di spiegare la formazione di quattro legami C-H per sovrapposizione con gli orbitali 1s di H, nella molecola di forma tetraedrica CH_4 con angolo di legame H-C-H di $109,4^\circ$



Orbitali ibridi

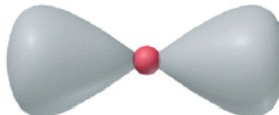
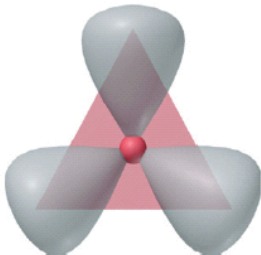
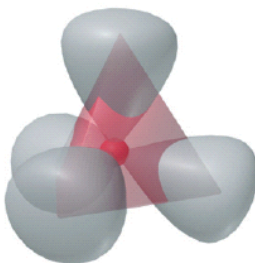
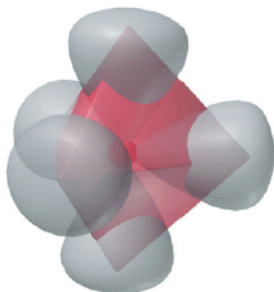
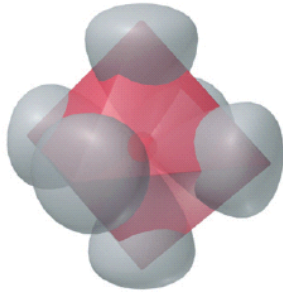
- Gli orbitali atomici di valenza in una molecola sono diversi da quelli negli atomi isolati



- Ibridazione (mescolamento) degli orbitali atomici dell'atomo isolato mediante calcoli quantomeccanici, per formare nuovi orbitali atomici, con orientazioni spaziali che diano origine a legami più stabili e che siano compatibili con le forma molecolari osservate.

Orbitali ibridi

- Ibridizzazione. Combinazione lineare di orbitali atomici s, p e d e formazione di orbitali atomici ibridi energeticamente equivalenti
- Il numero di orbitali ibridi ottenuti è uguale al numero di orbitali atomici combinati
- Il tipo di orbitali ibridi ottenuti varia con il tipo ed il numero di orbitali atomici combinati.

	Lineare	Planare trigonale	Tetraedrica	Bipiramidale trigonale	Ottaedrica
Orbitali atomici mescolati	uno <i>s</i> uno <i>p</i>	uno <i>s</i> due <i>p</i>	uno <i>s</i> tre <i>p</i>	uno <i>s</i> tre <i>p</i> uno <i>d</i>	uno <i>s</i> tre <i>p</i> due <i>d</i>
Orbitali ibridi formati	due <i>sp</i>	tre <i>sp²</i>	quattro <i>sp³</i>	cinque <i>sp³d</i>	sei <i>sp³d²</i>
Orbitali non ibridati restanti	due <i>p</i>	uno <i>p</i>	nessuno	quattro <i>d</i>	tre <i>d</i>
Orientamento					

Condizioni per la formazione di orbitali ibridi:

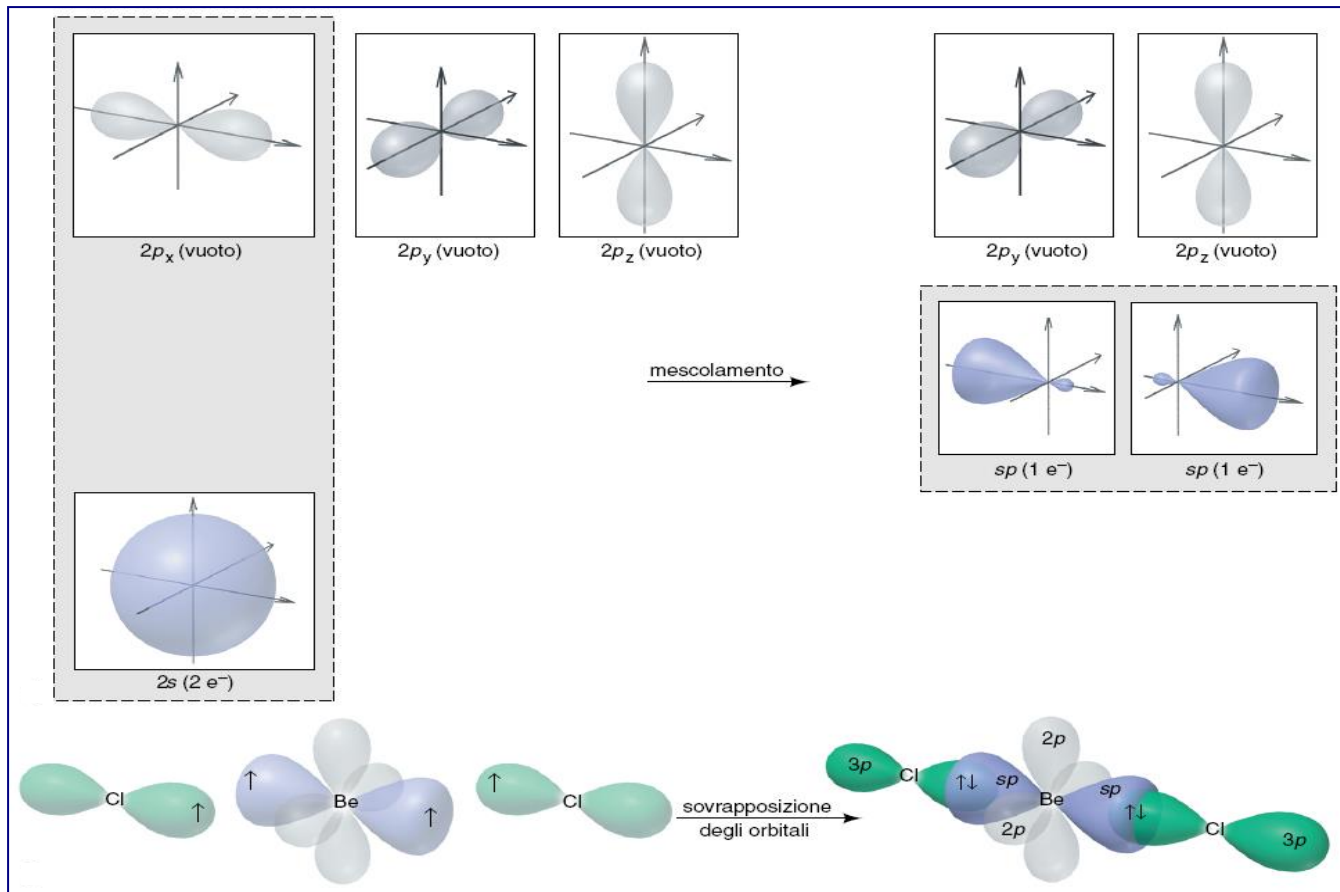
- a) Appropriata simmetria
- b) Energia simile (orbitali dello stesso livello energetico principale o di livelli energetici adiacenti)

Dalla formula molecolare agli orbitali ibridi nella formazione del legame

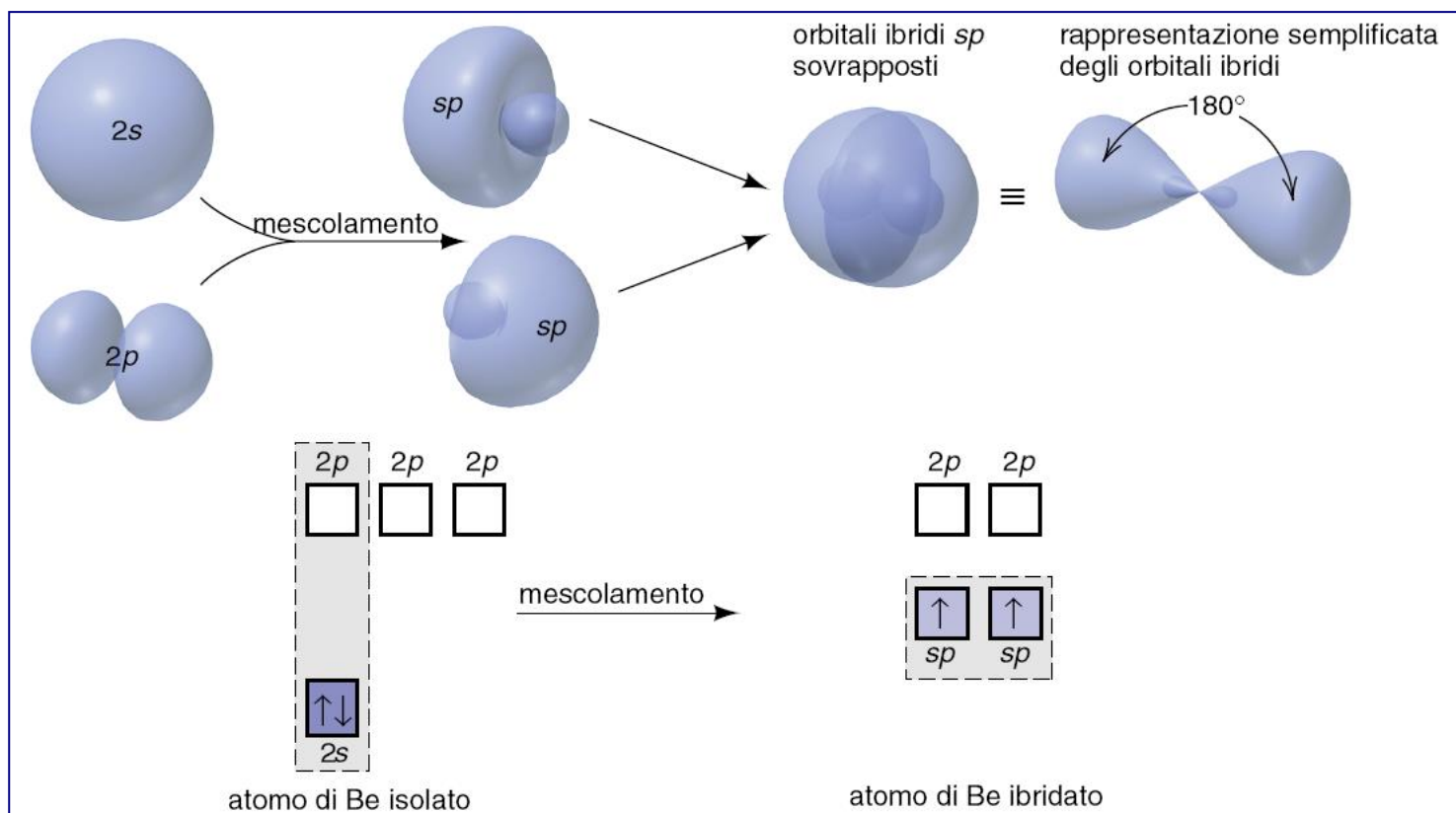


- L'ibridazione è un processo di mescolamento degli orbitali atomici dedotto matematicamente dalla meccanica quantistica che spiega la forma delle molecole
- Si ipotizza la presenza di un certo tipo di orbitale dopo l'osservazione della forma della molecola reale

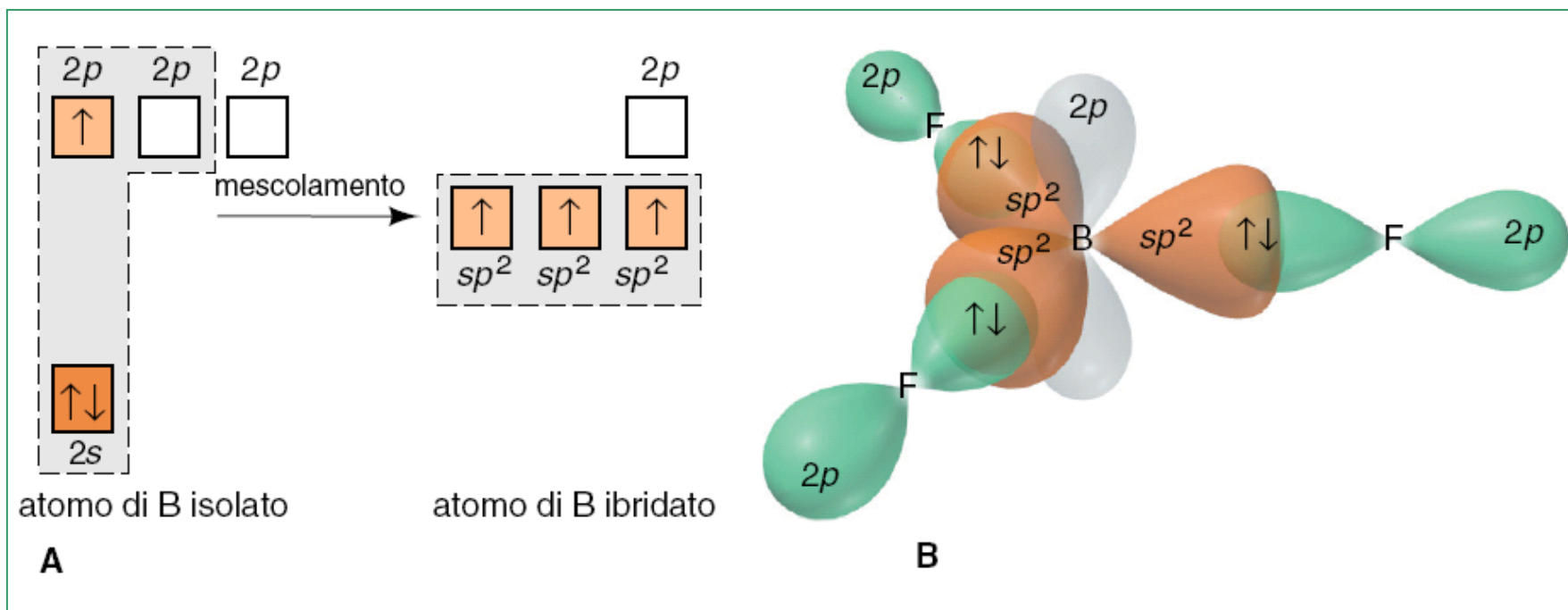
Gli orbitali ibridi sp nel BeCl_2 gassoso



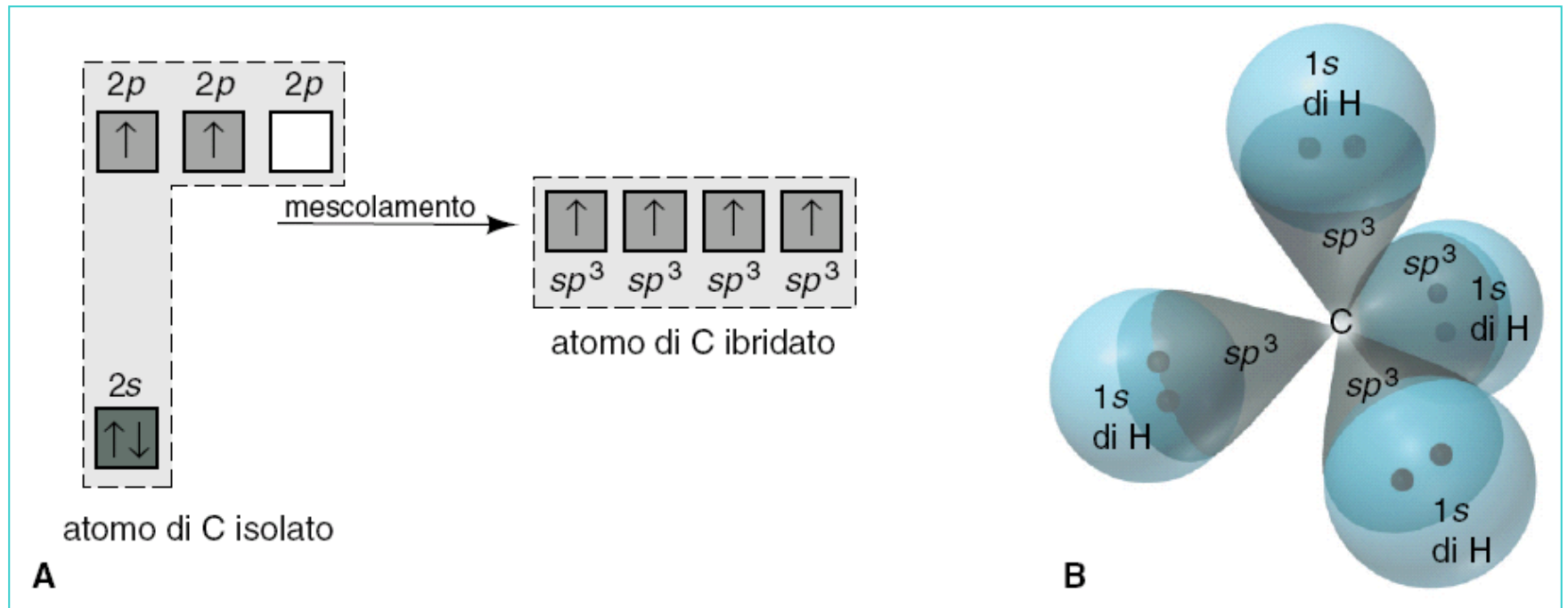
Gli orbitali ibridi sp nel $BeCl_2$ gassoso



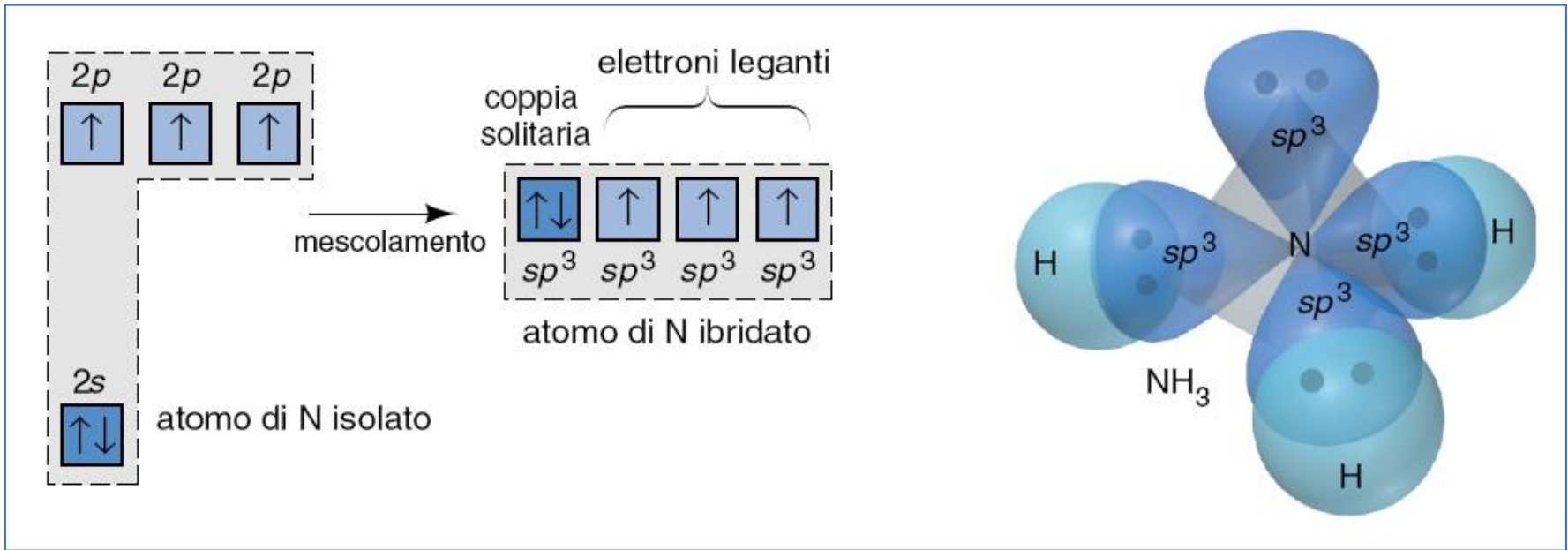
Gli orbitali ibridi sp^2 in BF_3



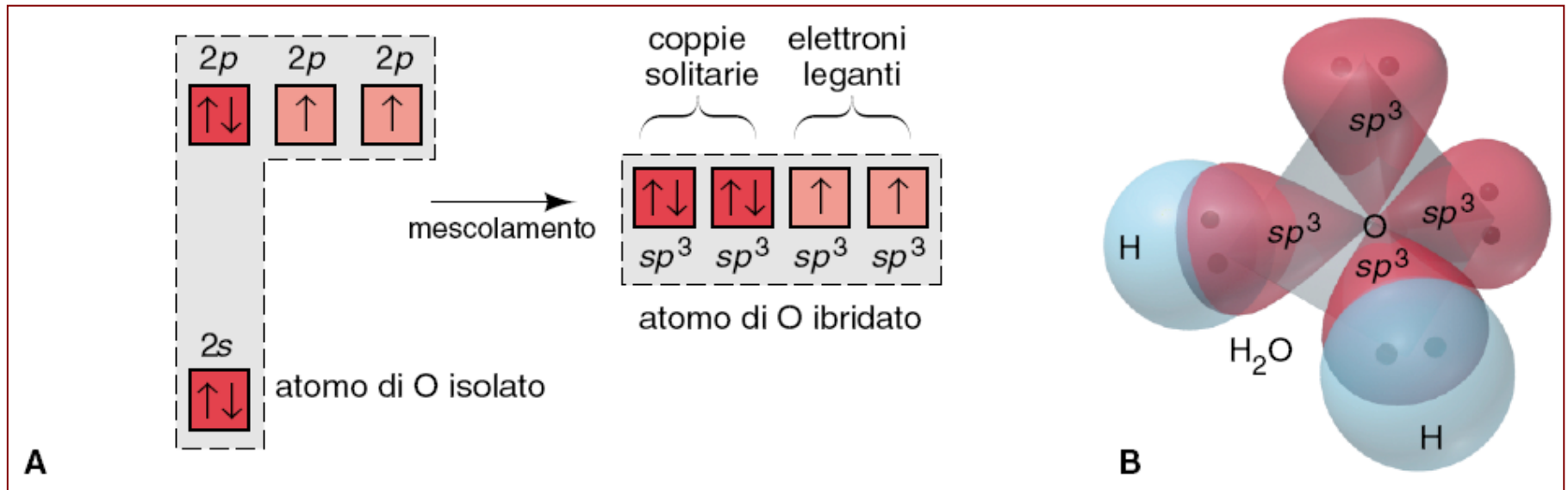
Gli orbitali ibridi sp^3 in CH_4



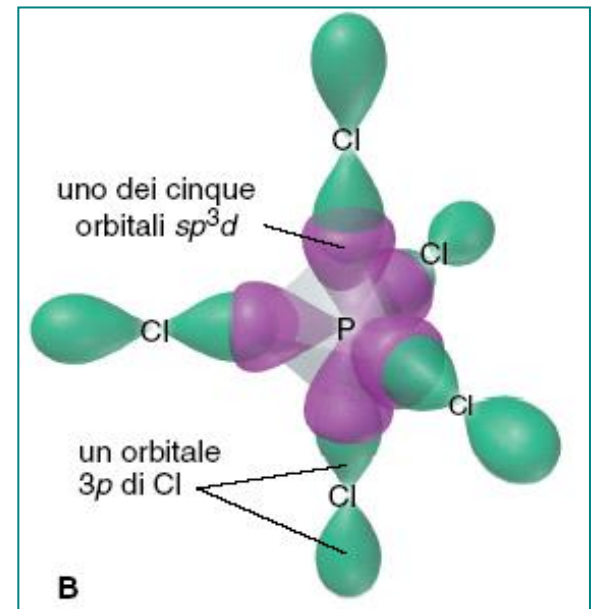
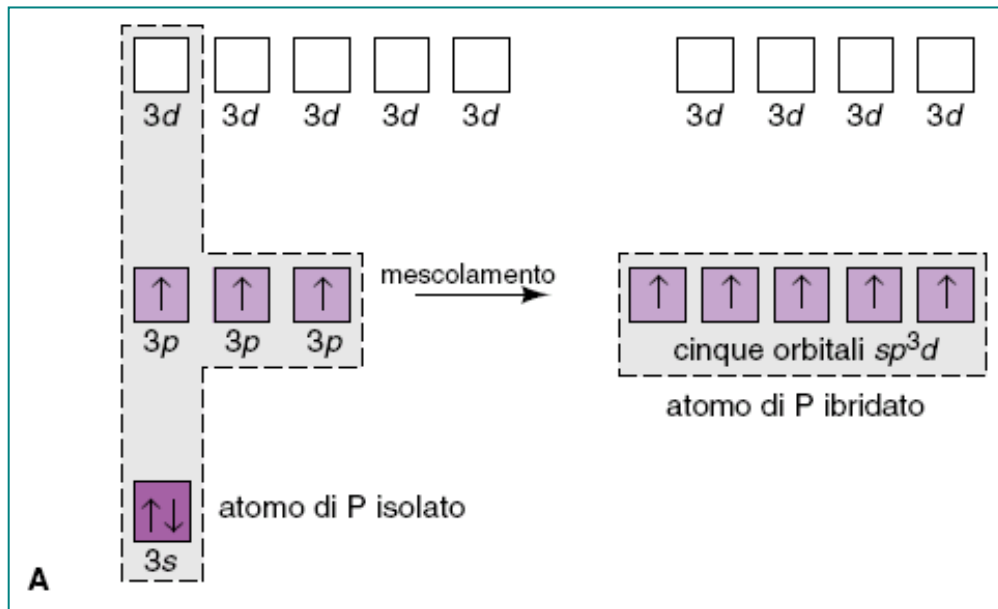
Gli orbitali ibridi sp^3 in NH_3



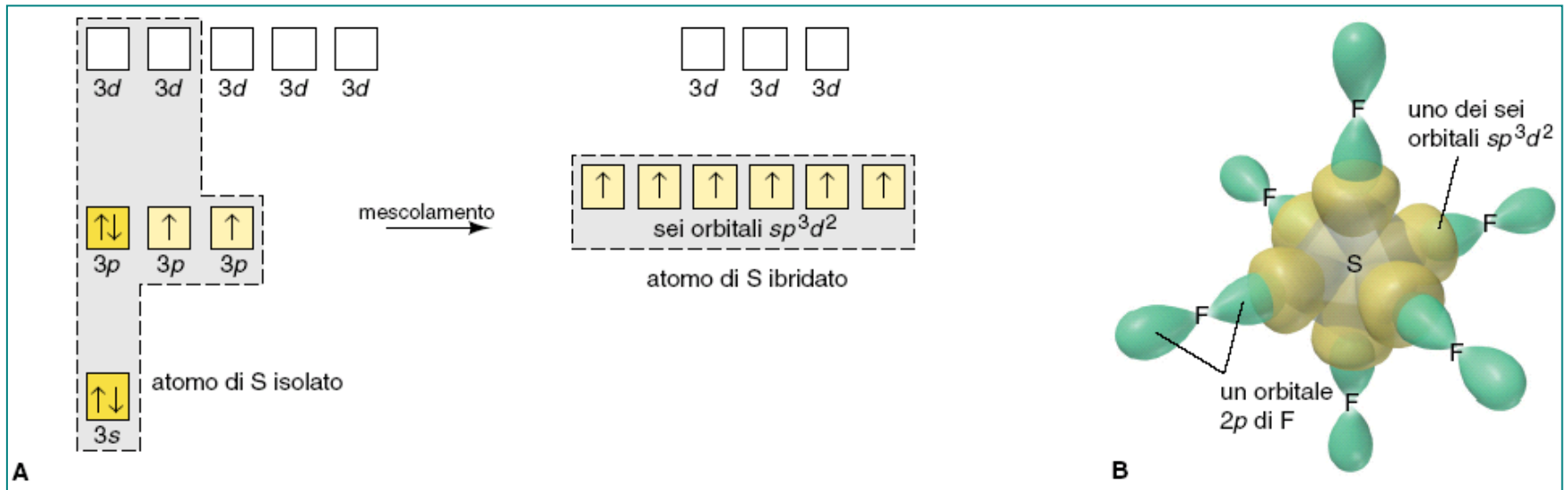
Gli orbitali ibridi sp^3 in H_2O



Gli orbitali ibridi sp^3d in PCl_5

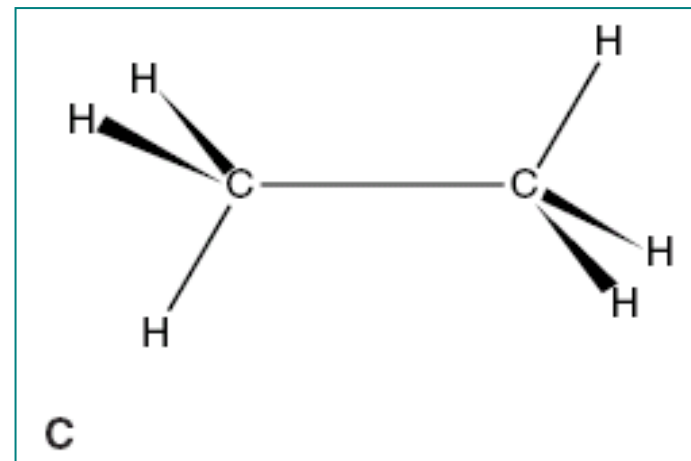
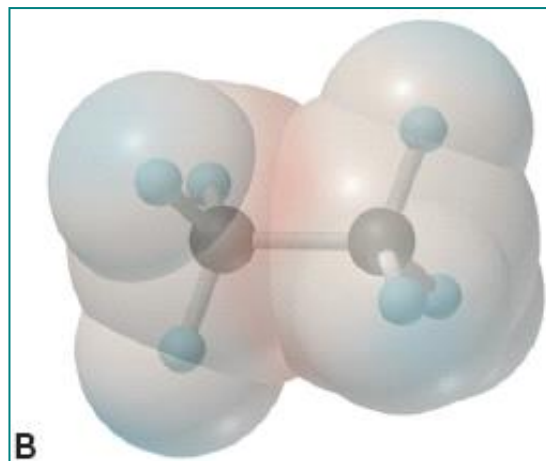
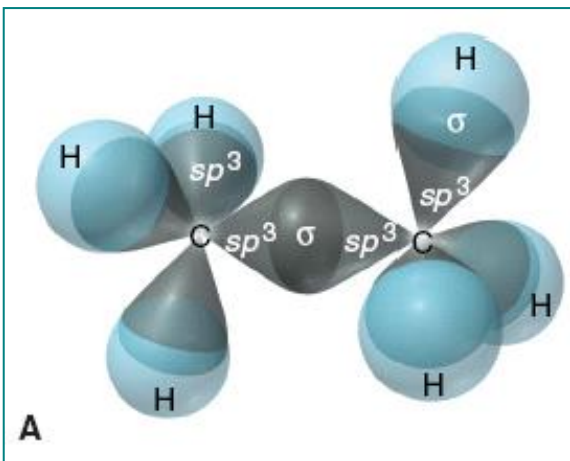


Gli orbitali ibridi sp^3d^2 in SF_6

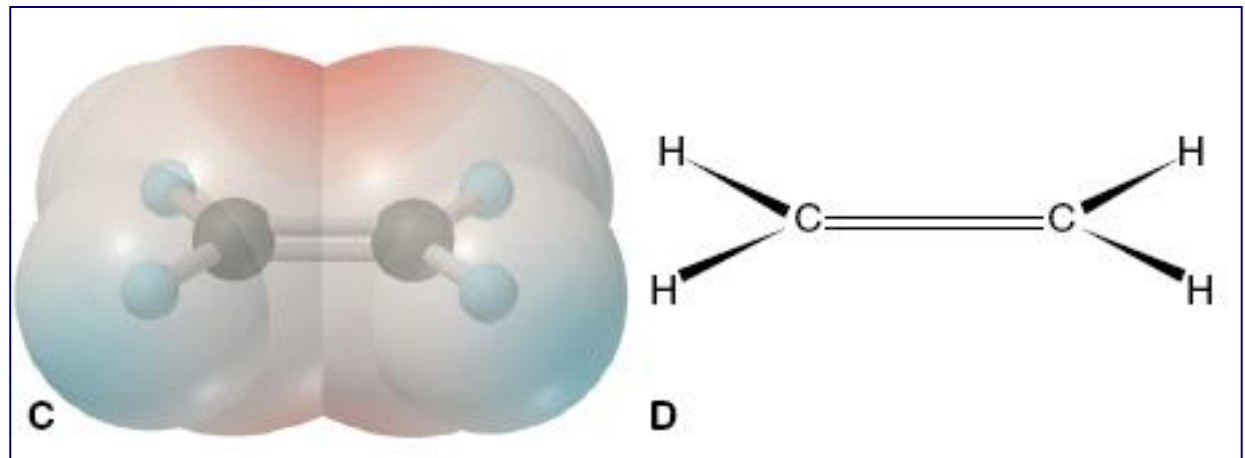
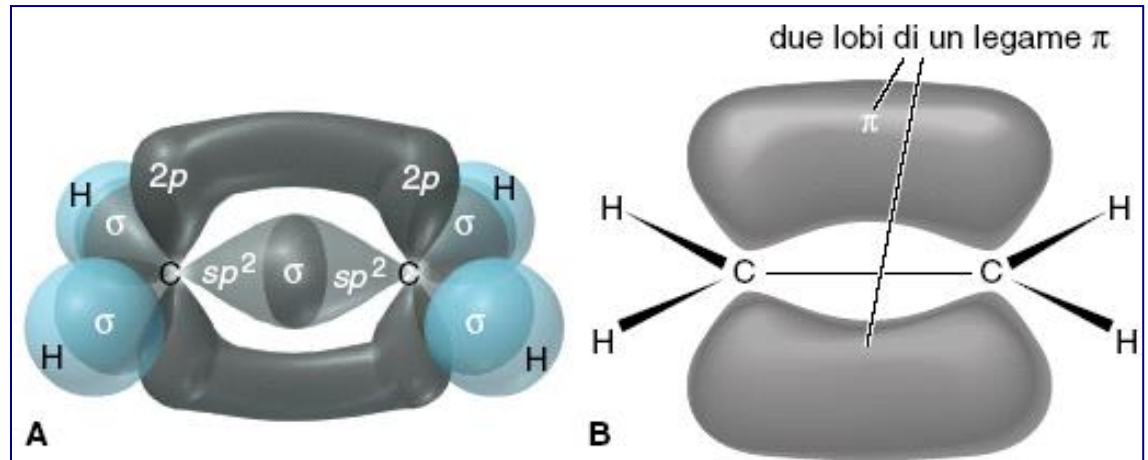
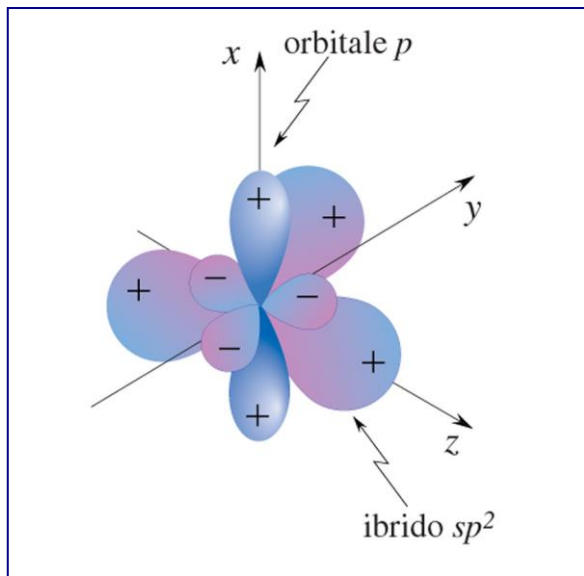


Teoria VB – Legami singoli e multipli

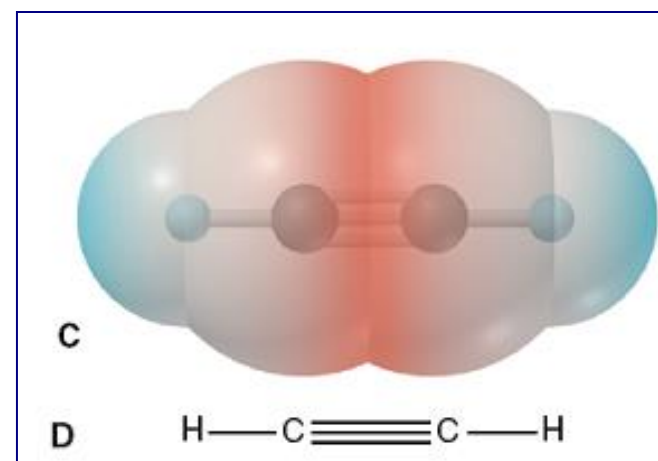
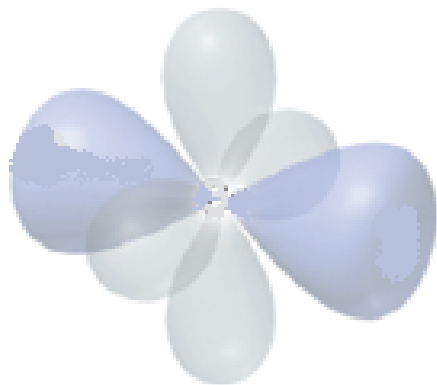
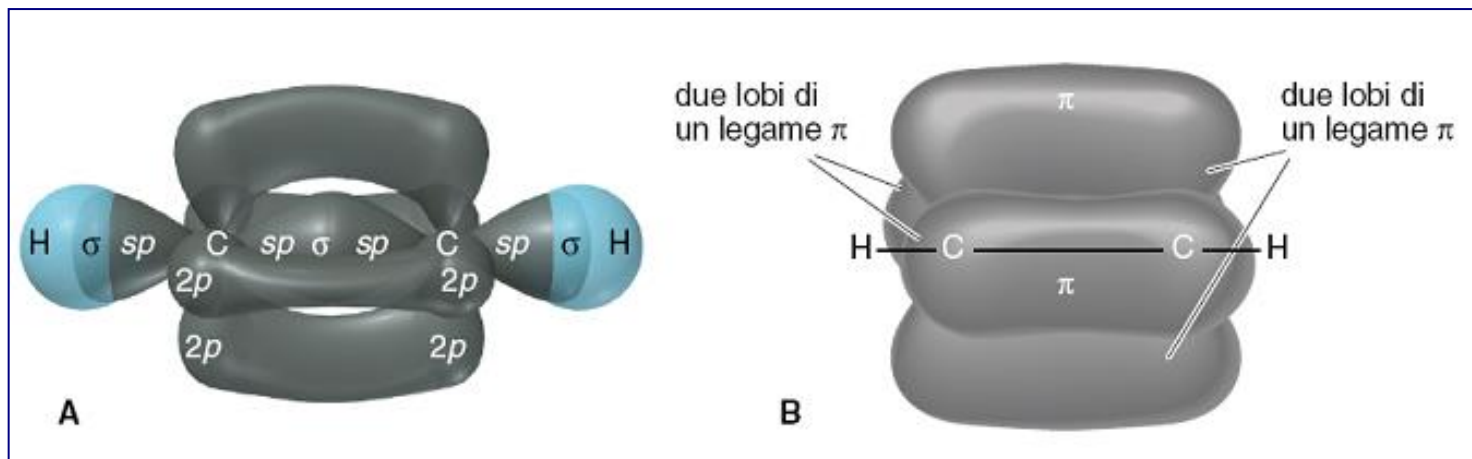
I legami σ nell'etano - C_2H_6



I legami σ e π nell'etilene - C_2H_4

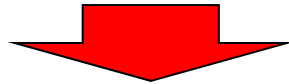


I legami σ e π nell'acetilene (C_2H_2)



Teoria degli Orbitali Molecolari (MO)

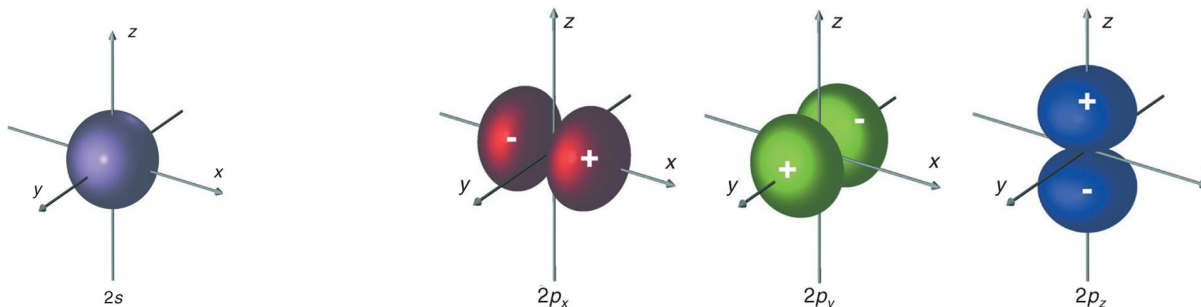
- La teoria VB descrive la molecola come un gruppo di atomi legati tra loro mediante sovrapposizione **localizzata** di orbitali atomici del guscio di valenza
- Spiega la forma delle molecole ma non spiega adeguatamente le proprietà magnetiche e spettrali delle molecole
- Sottovaluta l'importanza della delocalizzazione elettronica



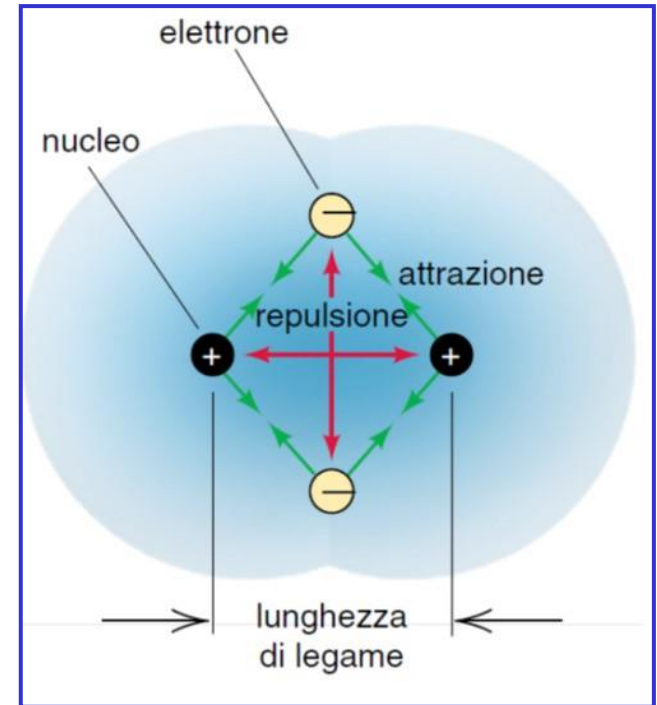
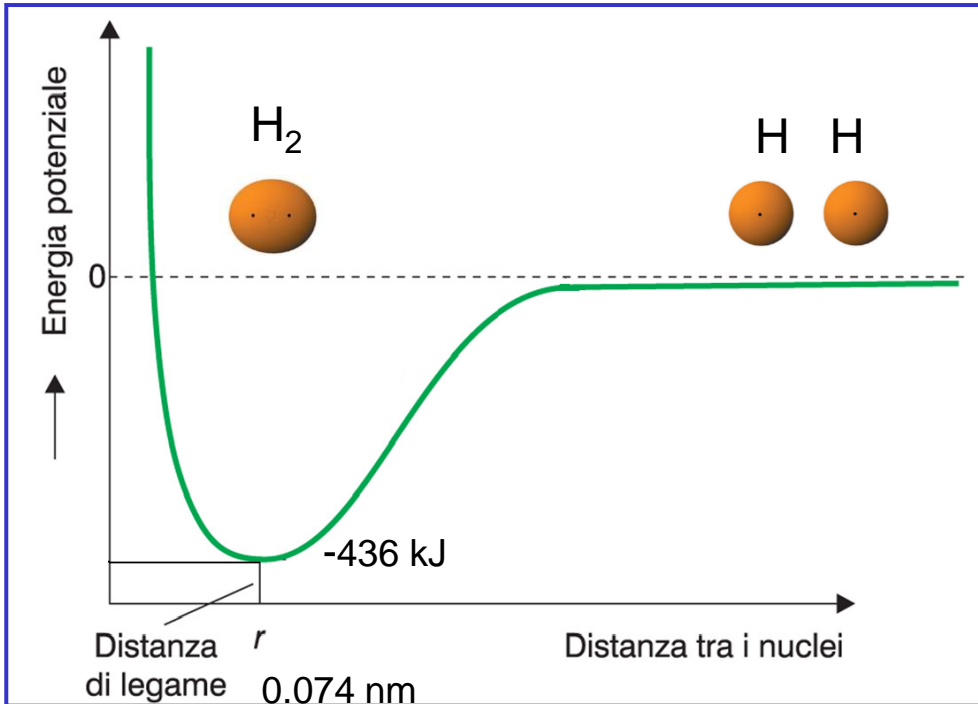
- La teoria degli orbitali molecolari (MO) la molecola è descritta come un insieme di nuclei con orbitali elettronici **delocalizzati** sull'intera molecola

La teoria MO

- Una molecola è visualizzata come un insieme di nuclei circondati da orbitali molecolari delocalizzati
- La risoluzione dell'eq. di Schrodinger rispetto alle proprietà degli orbitali molecolari richiede delle approssimazioni
- La combinazione (somma e sottrazione) delle funzioni d'onda degli orbitali atomici produce le funzioni d'onda degli orbitali molecolari.
- Se le funzioni d'onda atomiche si combinano positivamente (si rafforzano) si forma un MO legante (c'è una regione di elevata densità di carica tra i nuclei).
- Se le funzioni d'onda si combinano negativamente (si annullano) si forma un MO antilegante (si ha un nodo tra i nuclei, ovvero una regione di densità elettronica zero).

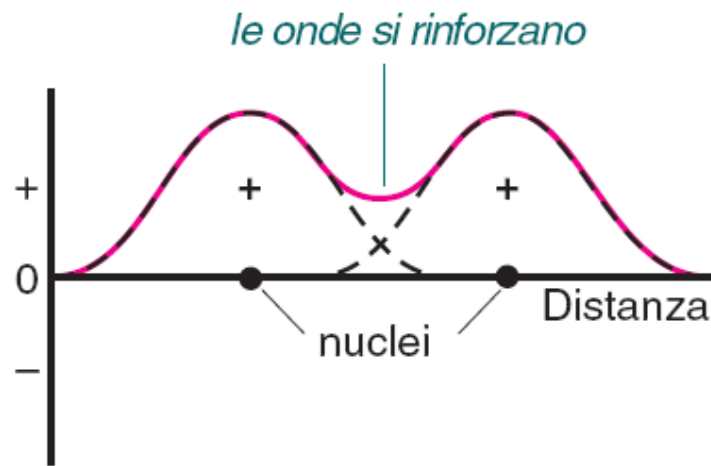


Legame covalente in H_2

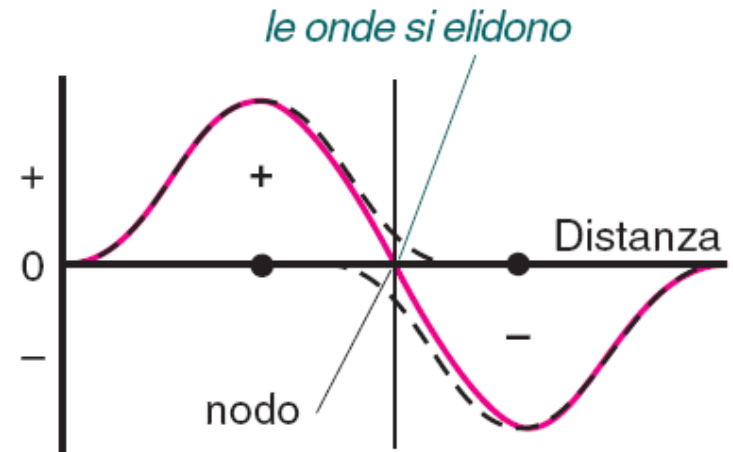


- Quando i due nuclei di H sono vicini i loro orbitali atomici sono sovrapposti e le loro funzioni d'onda possono combinarsi (addizione o sottrazione)

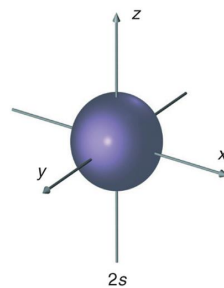
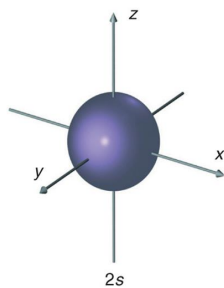
Un'analogia tra le onde luminose e le funzioni d'onda atomiche



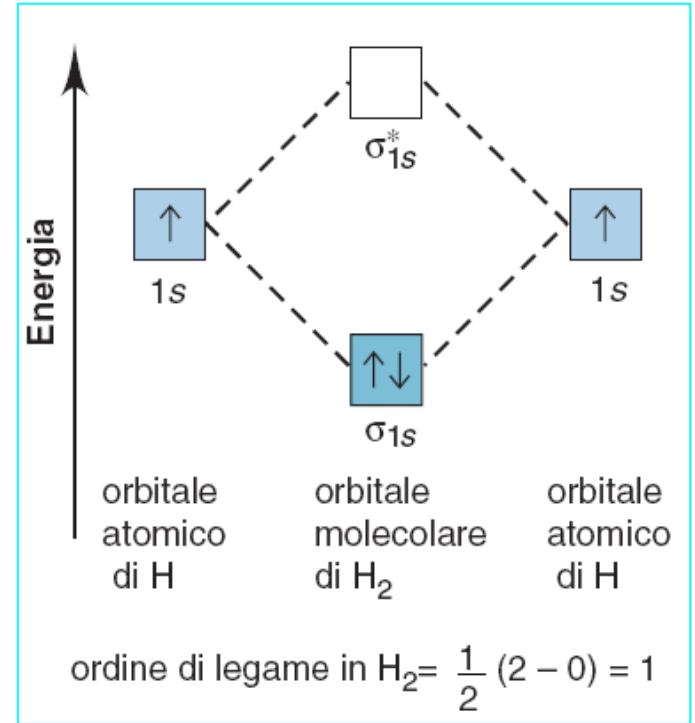
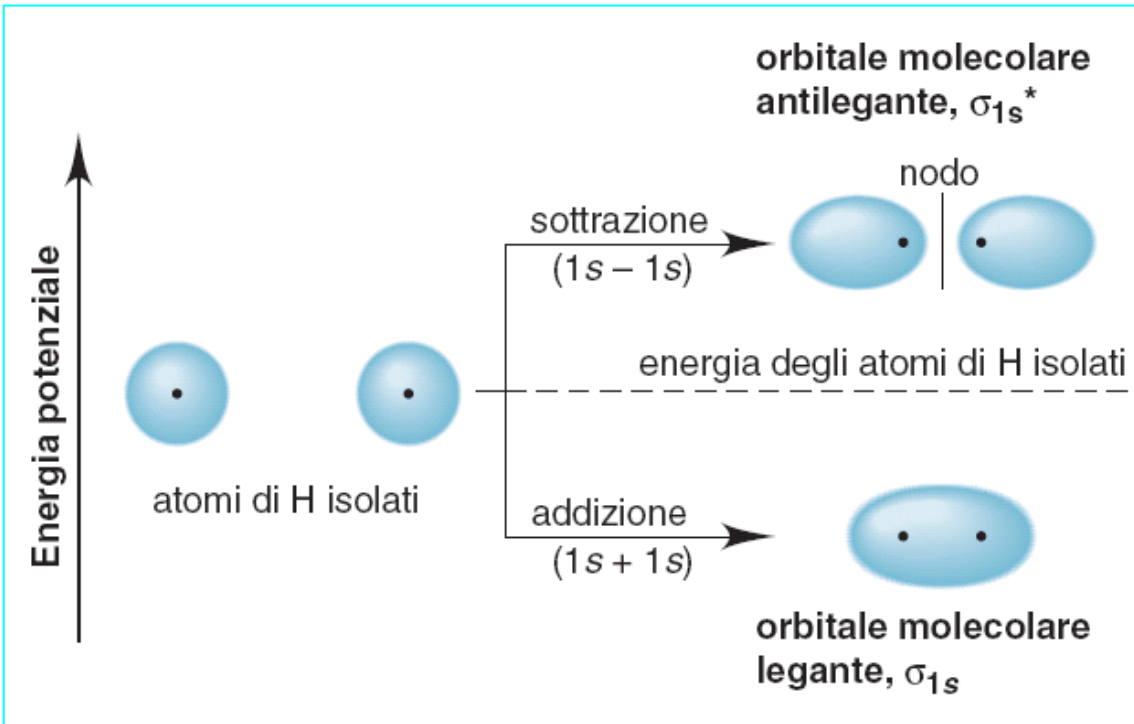
A Le ampiezze delle funzioni d'onda si sommano



B Le ampiezze delle funzioni d'onda si sottraggono



Orbitali molecolari di H_2



- L'orbitale molecolare legante ha energia più bassa, quello antilegante energia più alta degli orbitali atomici
- L'orbitale molecolare legante è distribuito prevalentemente tra i nuclei, quello antilegante ha la densità elettronica prevalentemente all'esterno dei nuclei
- Gli elettroni occupano gli orbitali molecolari in ordine di energia crescente (Aufbau), due elettroni per orbitale (p. esclusione), con spin paralleli in orbitali degeneri (r. Hund)
- L'orbitale molecolare legante e quello antilegante sono **orbitali molecolari σ** perché hanno simmetria cilindrica rispetto all'asse internucleare

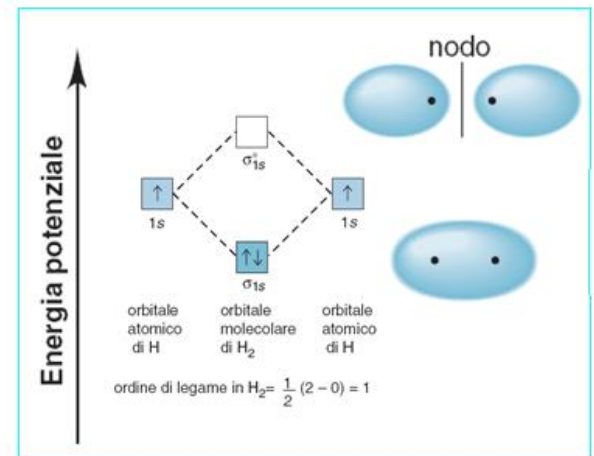
Ordine di legame

- Nella teoria di Lewis l'ordine di legame è il numero di coppie di elettroni per ogni legame

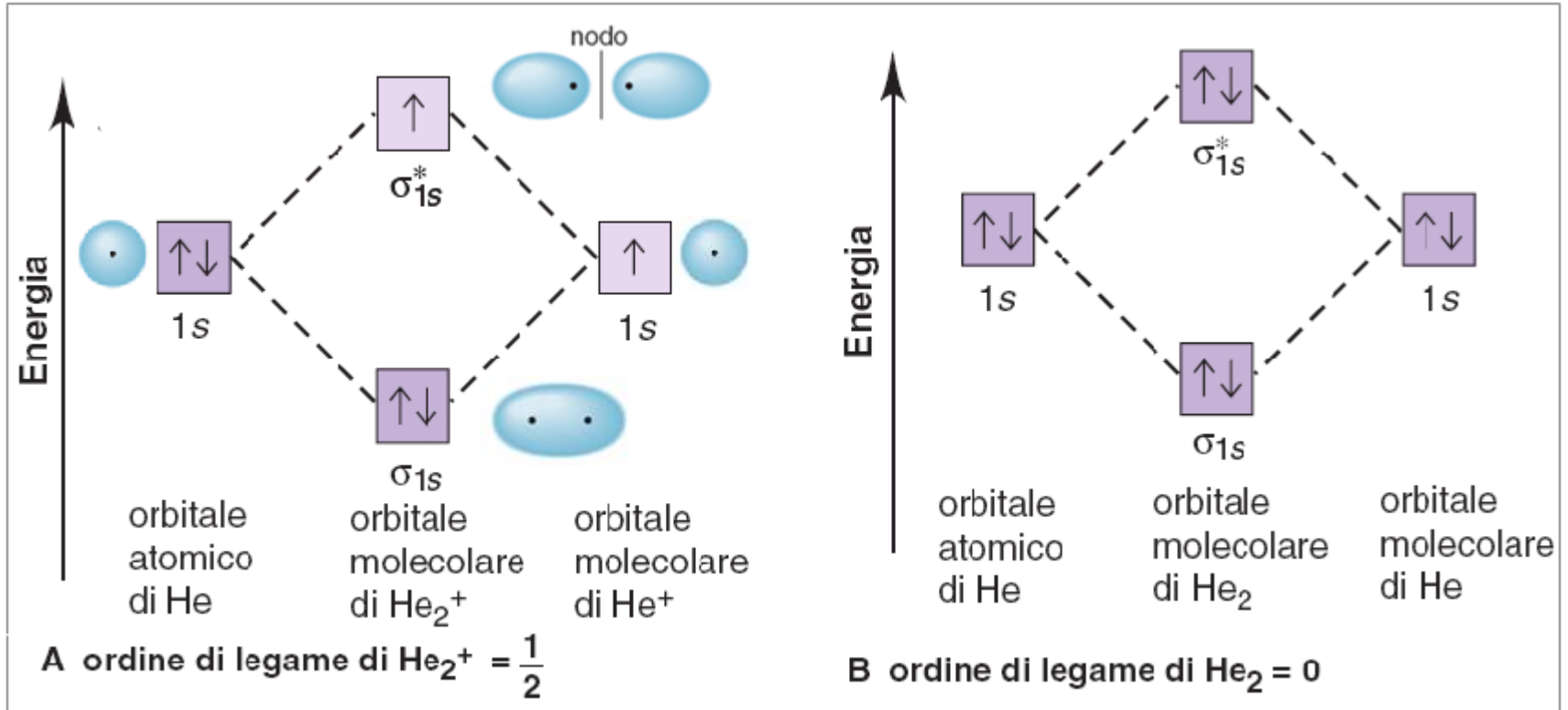
H ₂	H-H	legame singolo	ordine di legame 1
O ₂	O=O	legame doppio	ordine di legame 2
N ₂	N≡N	legame triplo	ordine di legame 3

- Nella teoria MO l'ordine di legame è la metà della differenza tra il numero di elettroni negli orbitali leganti e il numero di elettroni negli orbitali antileganti

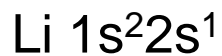
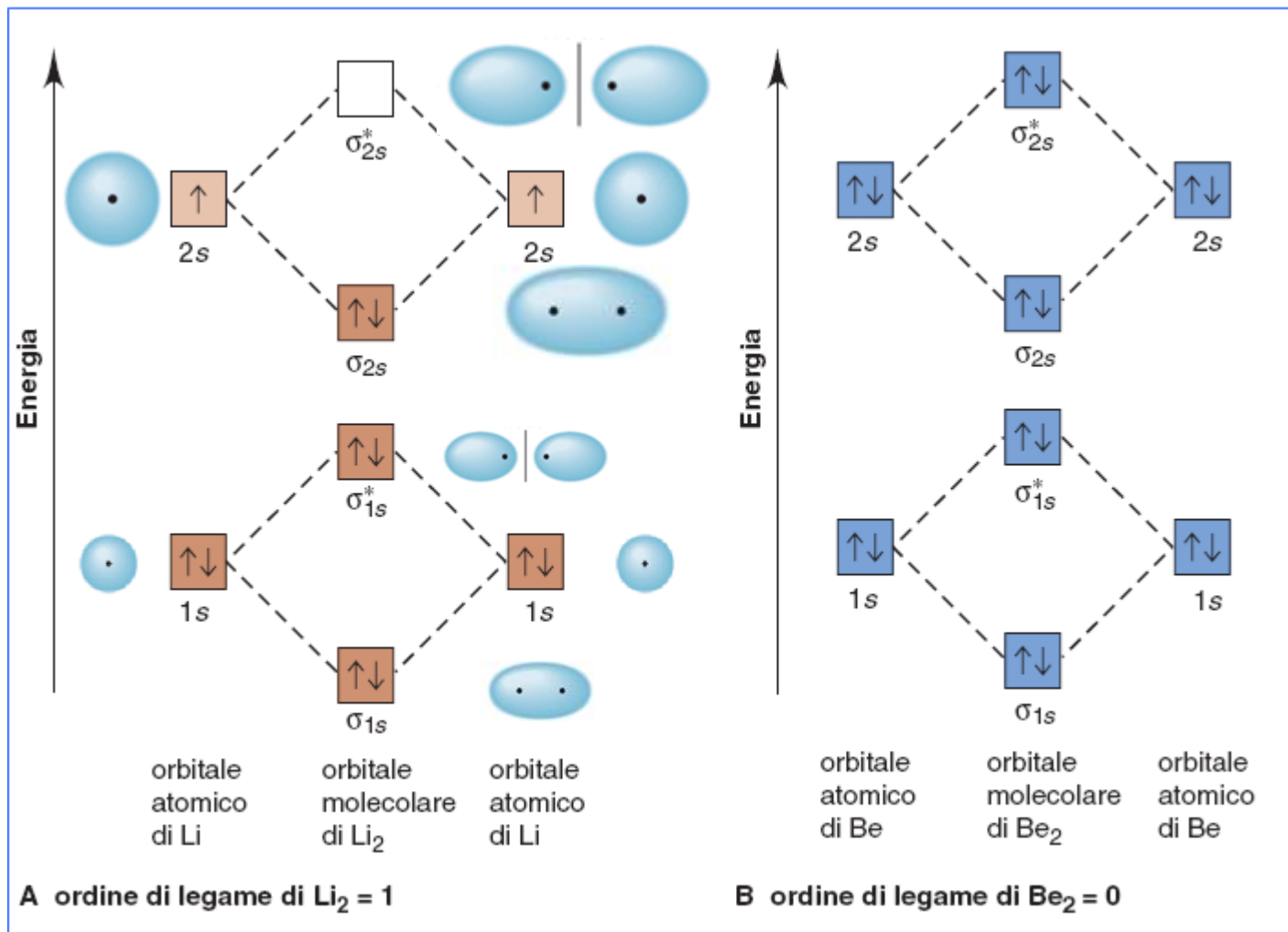
$$\text{Ordine di legame} = \frac{1}{2} [n^{\circ}e^{-}_{(\text{leganti})} - n^{\circ}e^{-}_{(\text{antileganti})}]$$

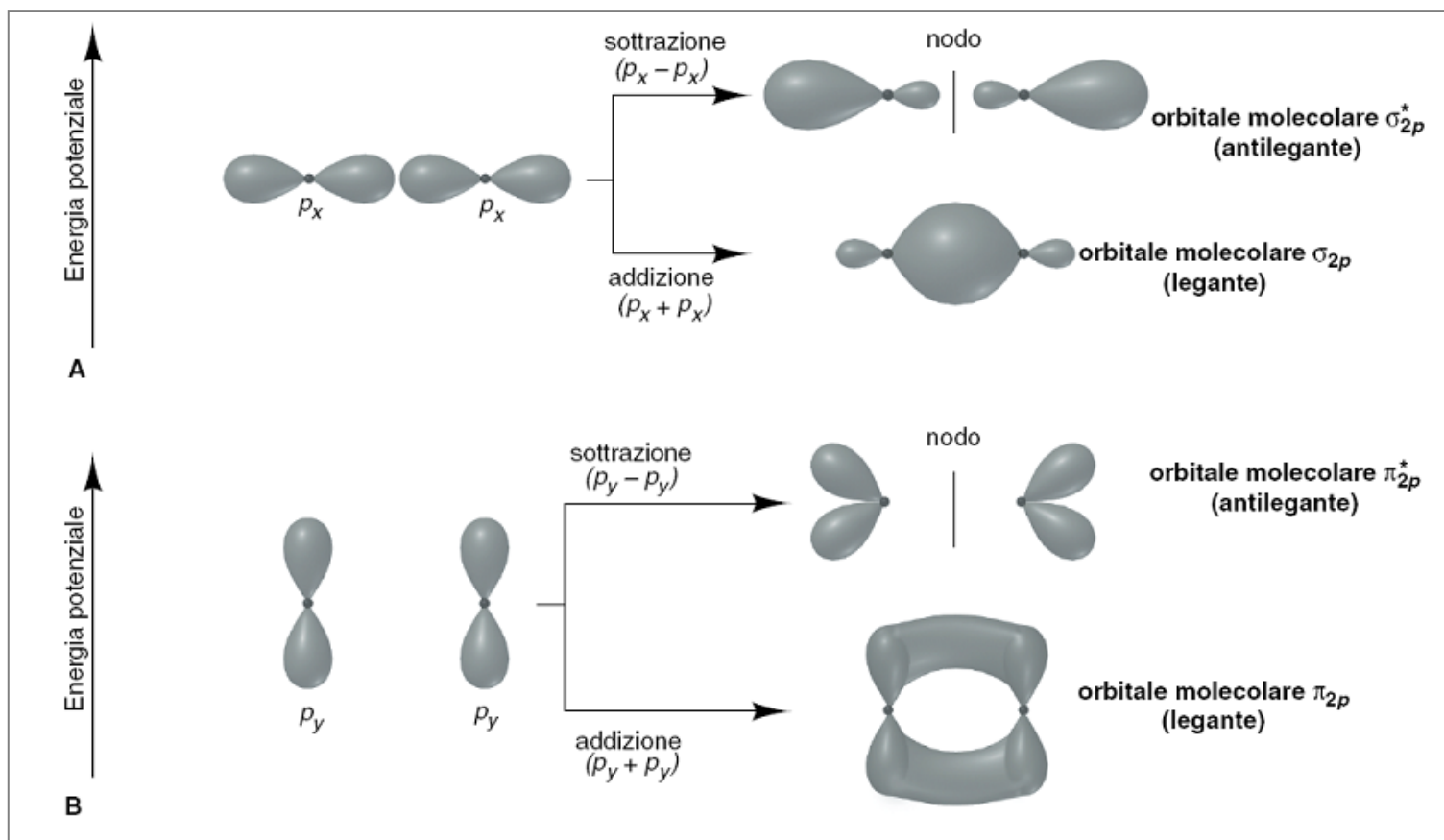


Orbitali molecolari di He_2^+ e He_2



Molecole biatomiche omonucleari degli elementi del blocco s
 $Li_2, Be_2,$

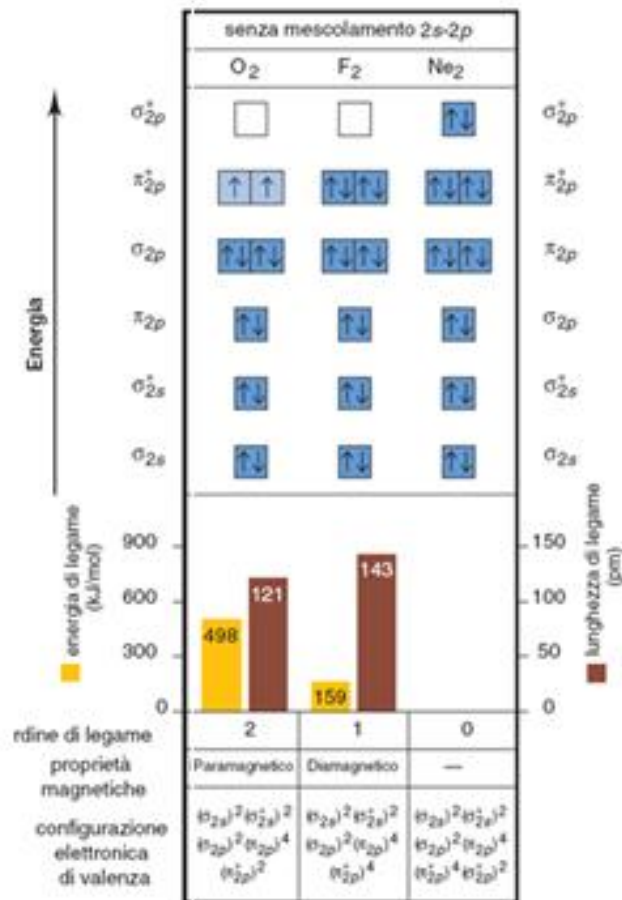
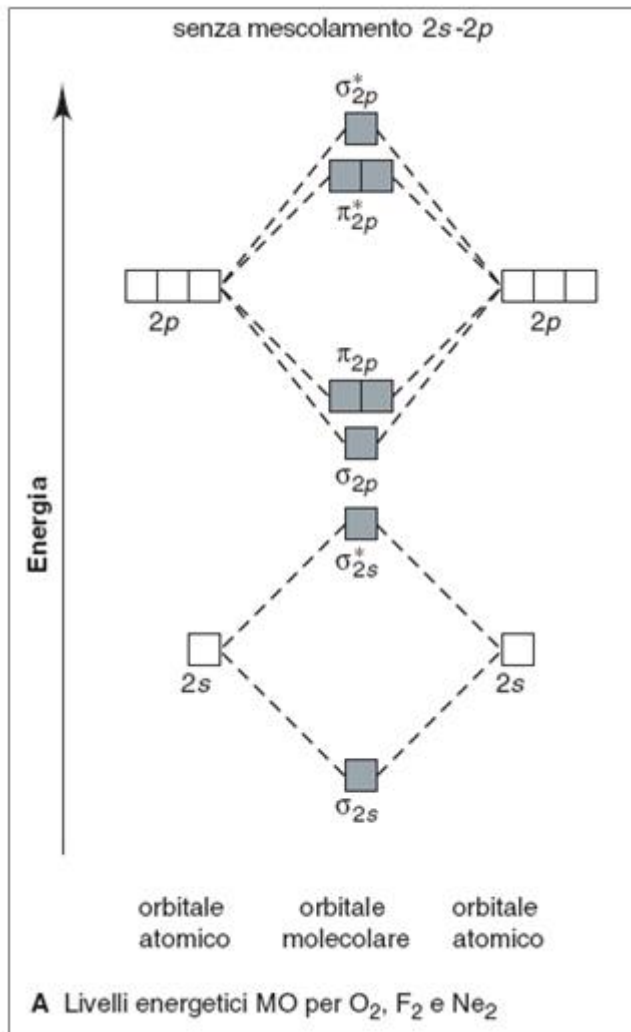




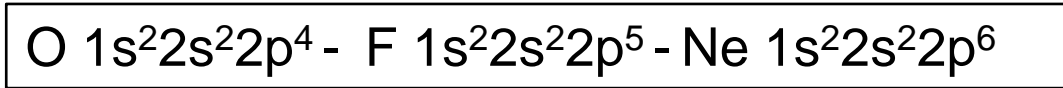
- La combinazione di testa di due orbitali p dà **un orbitale molecolare legante e uno antilegante** σ perché hanno simmetria cilindrica rispetto all'asse internucleare
- La combinazione molecolare di fianco di due coppie di orbitali p dà **una coppia di orbitali molecolari leganti e una coppia di antileganti di tipo π**

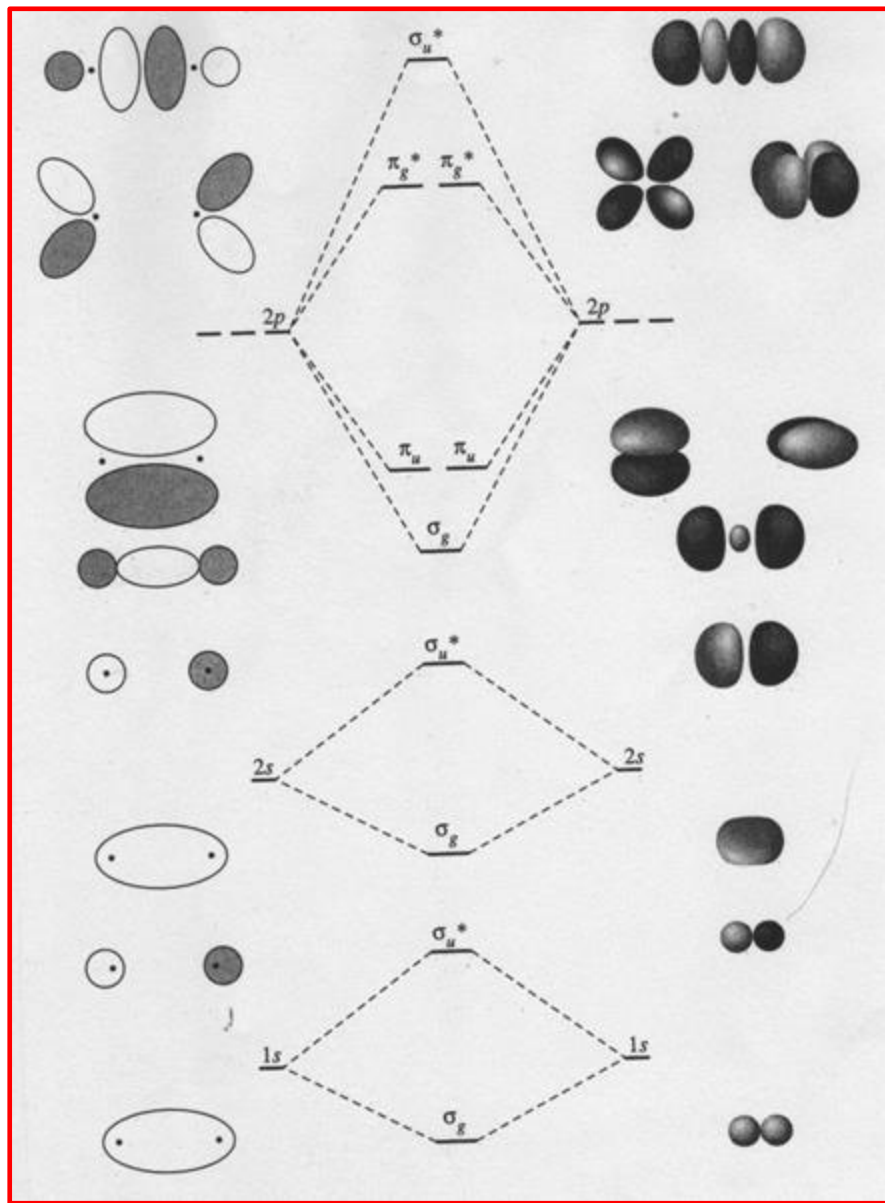
Molecole biatomiche omonucleari degli elementi del Periodo 2

O₂, F₂, Ne₂



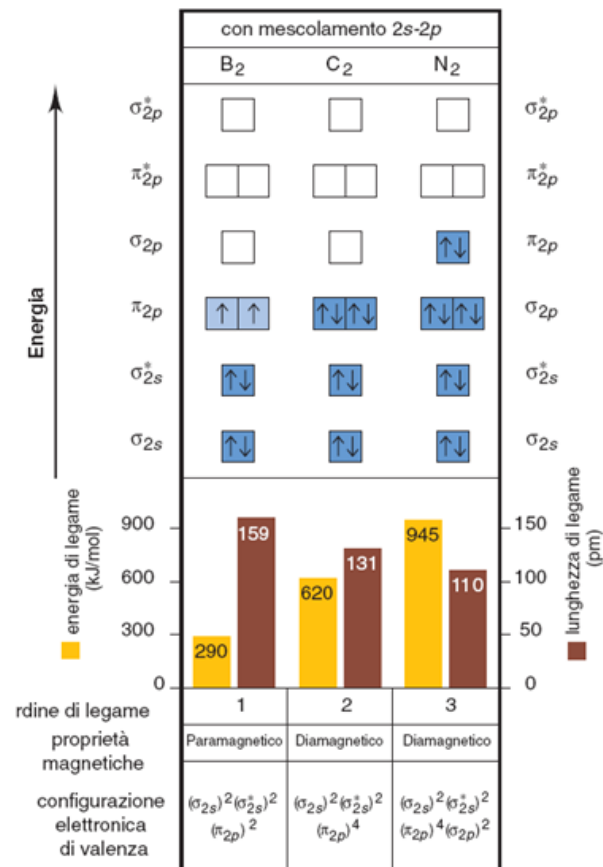
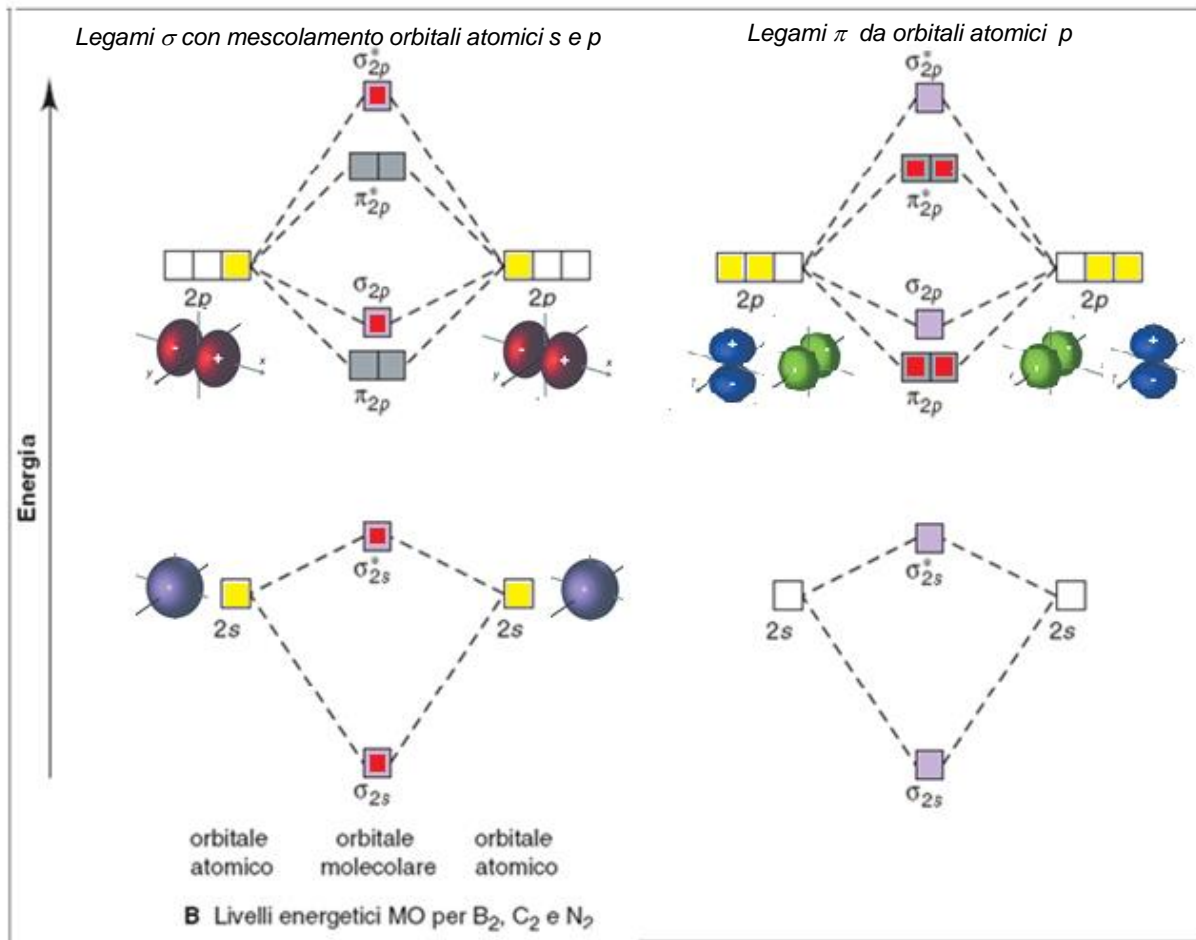
Occupazione degli orbitali molecolari e proprietà molecolari per B₂+Ne₂. Sono mostrate la sequenza di orbitali molecolari e le loro popolazioni elettroniche per le molecole biatomiche omonucleari degli elementi del blocco p del Periodo 2 [Gruppi 3A(13)+8A(18)]. L'energia di legame, la lunghezza di legame, l'ordine di legame, le proprietà magnetiche e la configurazione elettronica di valenza sono indicati sotto i diagrammi degli orbitali. Si noti la correlazione tra ordine di legame ed energia di legame, entrambi in relazione inversa con la lunghezza di legame.



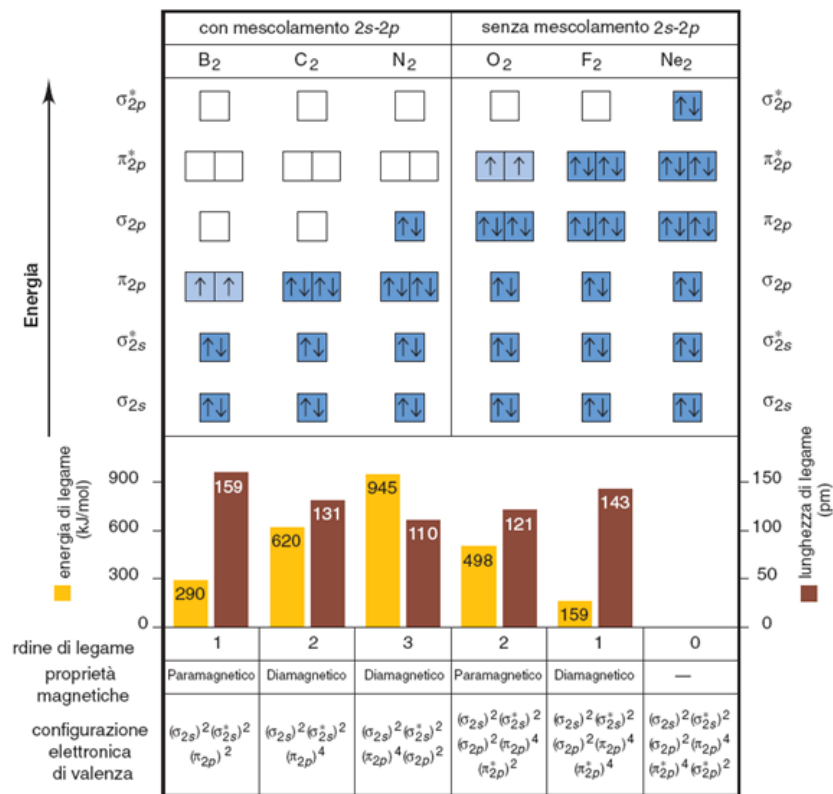
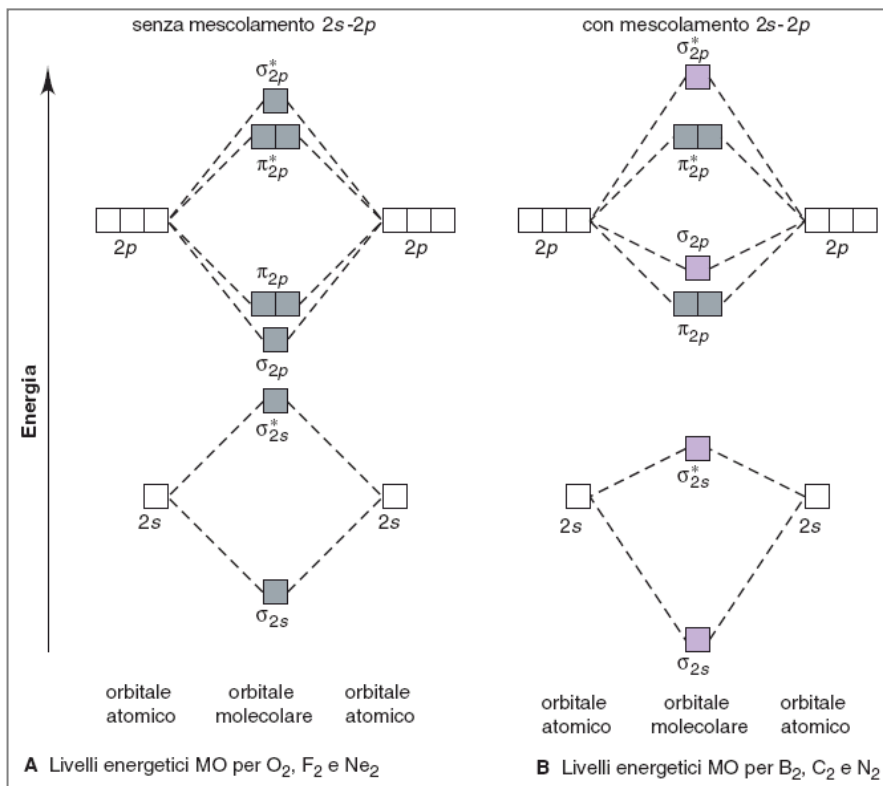


Molecole biatomiche omonucleari degli elementi del Periodo 2

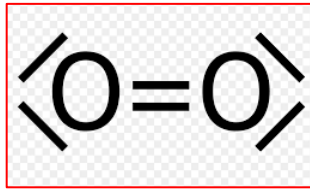
B₂, C₂, N₂



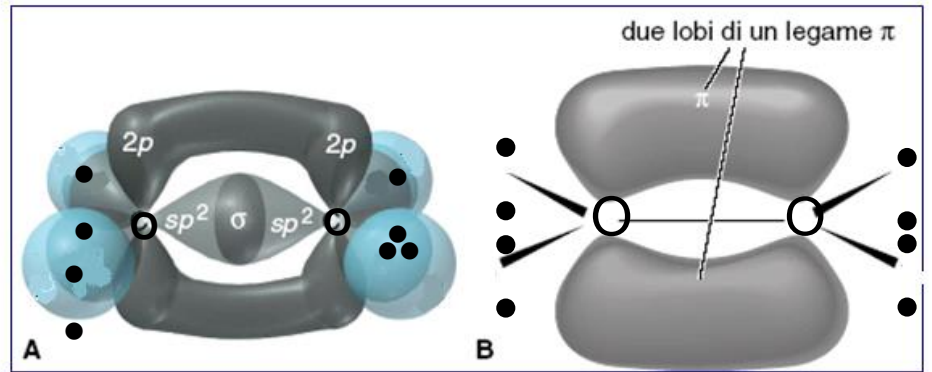
B $1s^2 2s^2 2p^1$ - C $1s^2 2s^2 2p^2$ - N $1s^2 2s^2 2p^3$



Molecola dell'ossigeno O₂

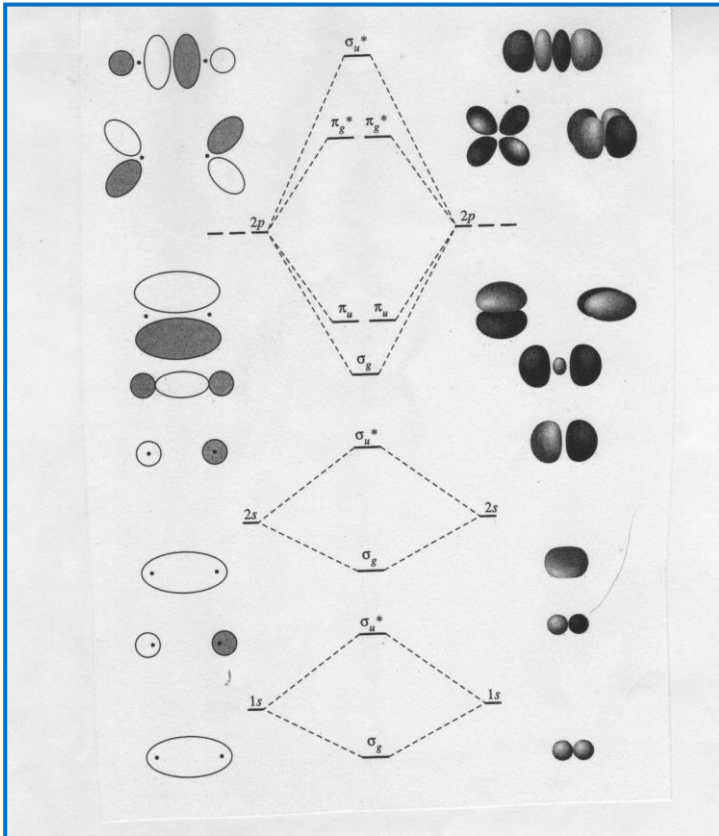


Formula di Lewis

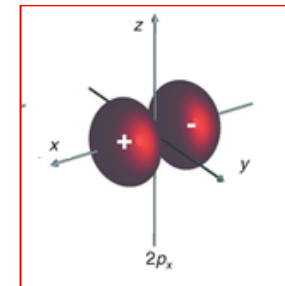
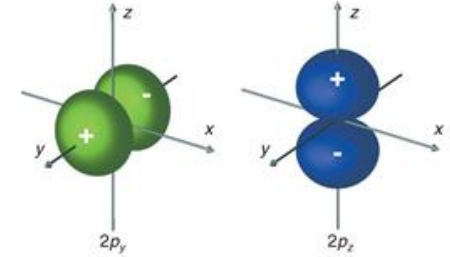
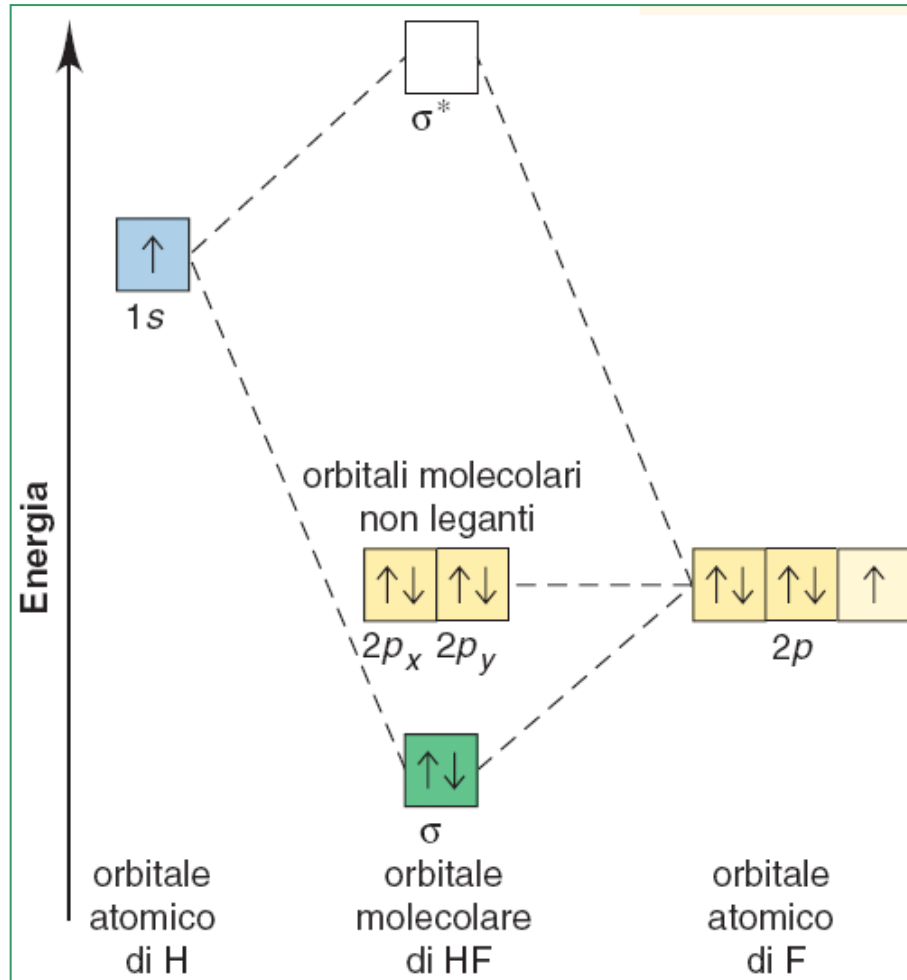
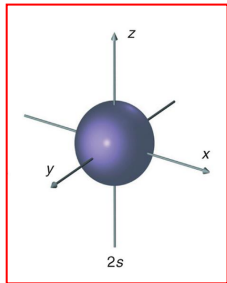


VB

OM



Gli orbitali molecolari di HF



Gli orbitali molecolari di NO

