

Lezione 13 Teorie del legame covalente

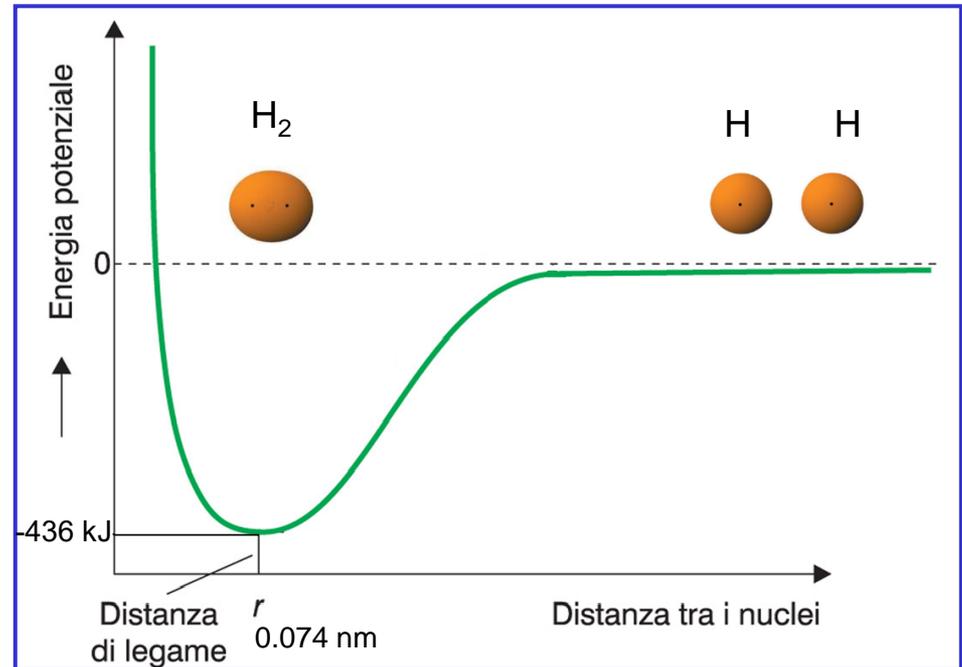
- Teoria del legame di valenza (VB) e ibridazione degli orbitali
- Sovrapposizione degli orbitali e I tipi di legami covalenti
- Teoria degli Orbitali Molecolari (MO) e delocalizzazione elettronica

Teoria del legame di valenza (VB)

La teoria VB

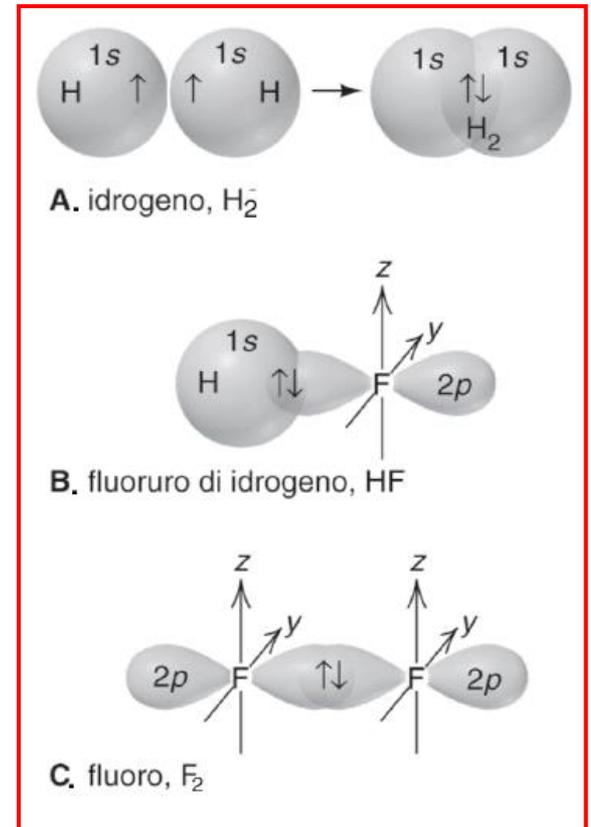
Principio fondamentale

- 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 .

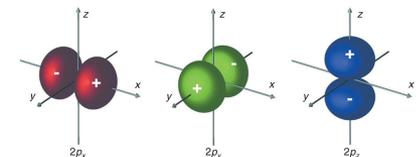
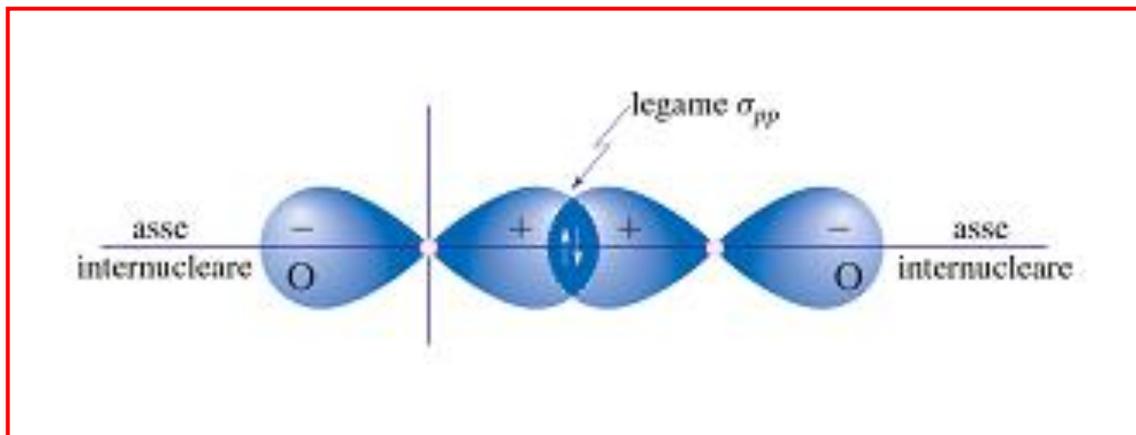
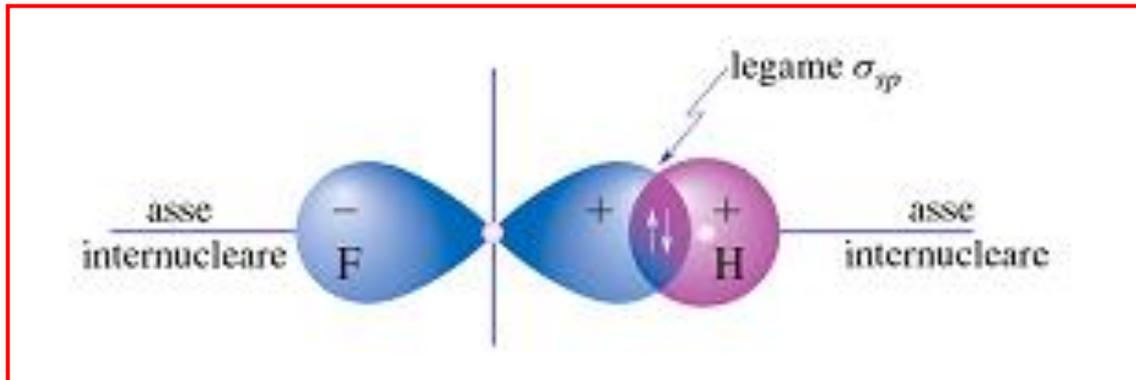
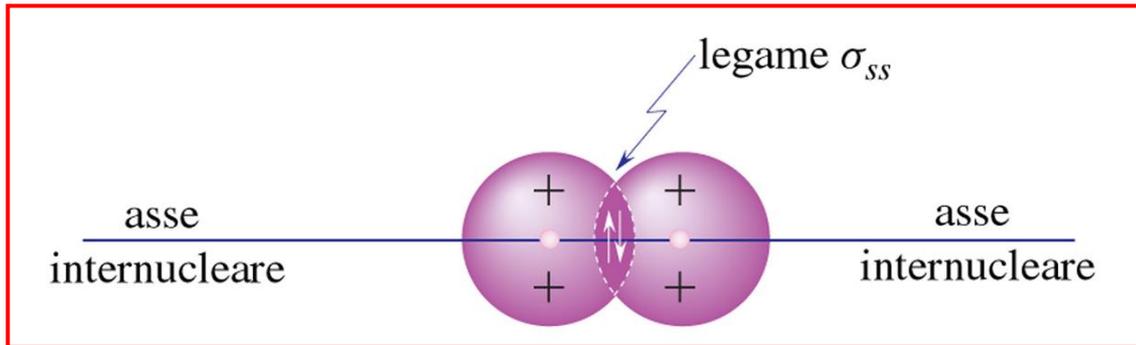


La teoria VB

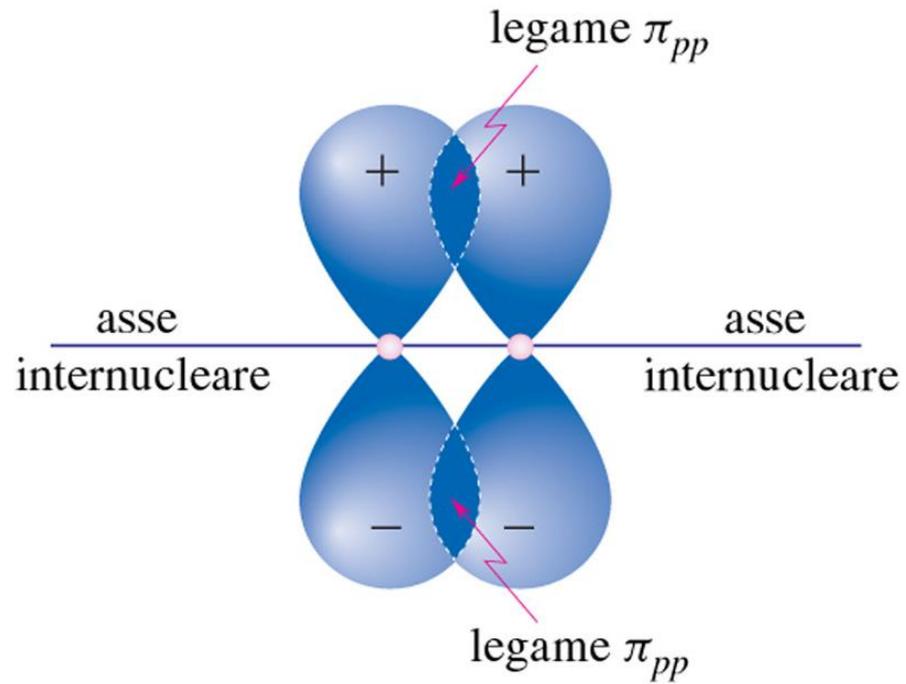
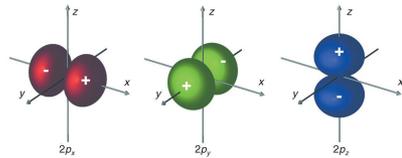
- Due orbitali sovrapposti sono occupati da due elettroni con spin opposti (antiparalleli) secondo il principio di esclusione
- Maggiore è la sovrapposizione degli orbitali, più forte (più stabile) è il legame.
La sovrapposizione dipende dalla forma e dall'orientazione degli orbitali



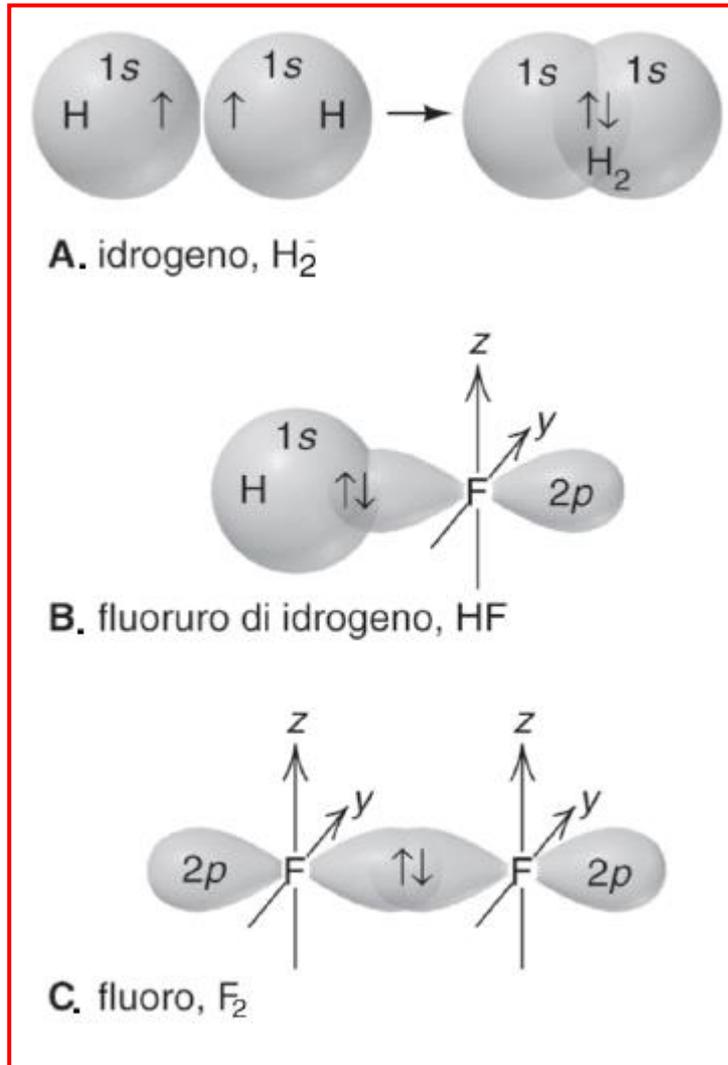
Sovrapposizione degli orbitali - Legame σ



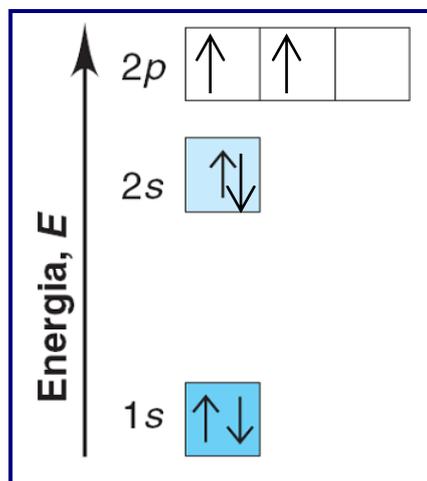
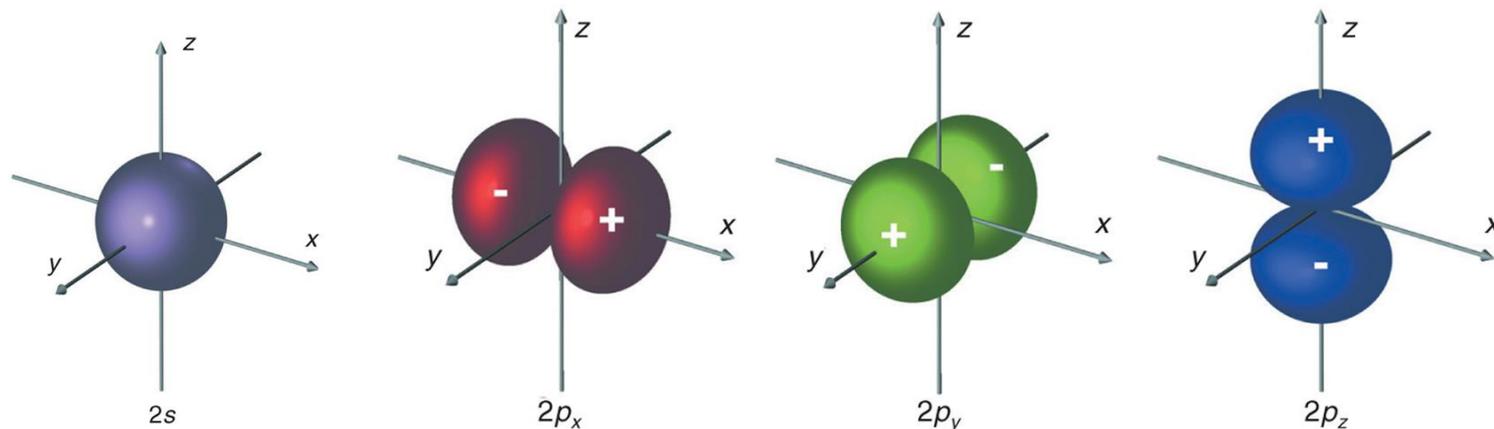
Sovrapposizione degli orbitali - Legami π



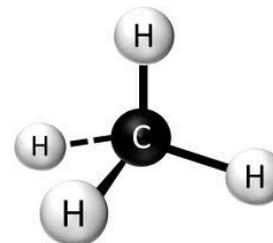
Sovrapposizione degli orbitali in molecole biatomiche



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

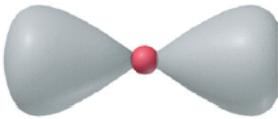
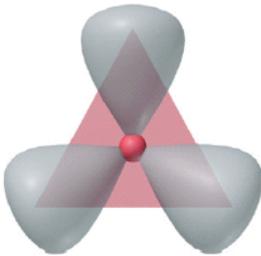
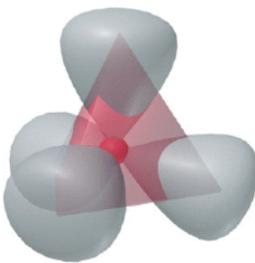
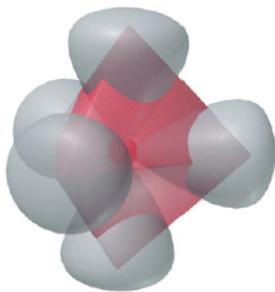
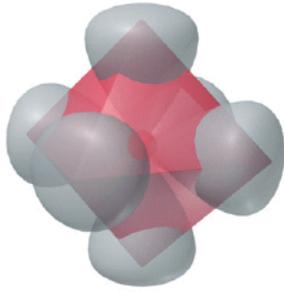
- Gli orbitali atomici di valenza in una molecola sono diversi da quelli negli atomi isolati



- 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 s uno p	uno s due p	uno s tre p	uno s tre p uno d	uno s tre p due d
Orbitali ibridi formati	due sp	tre sp^2	quattro sp^3	cinque sp^3d	sei sp^3d^2
Orbitali non ibridati restanti	due p	uno p	nessuno	quattro d	tre d
Orientamento					

Condizioni per la formazione di orbitali ibridi:

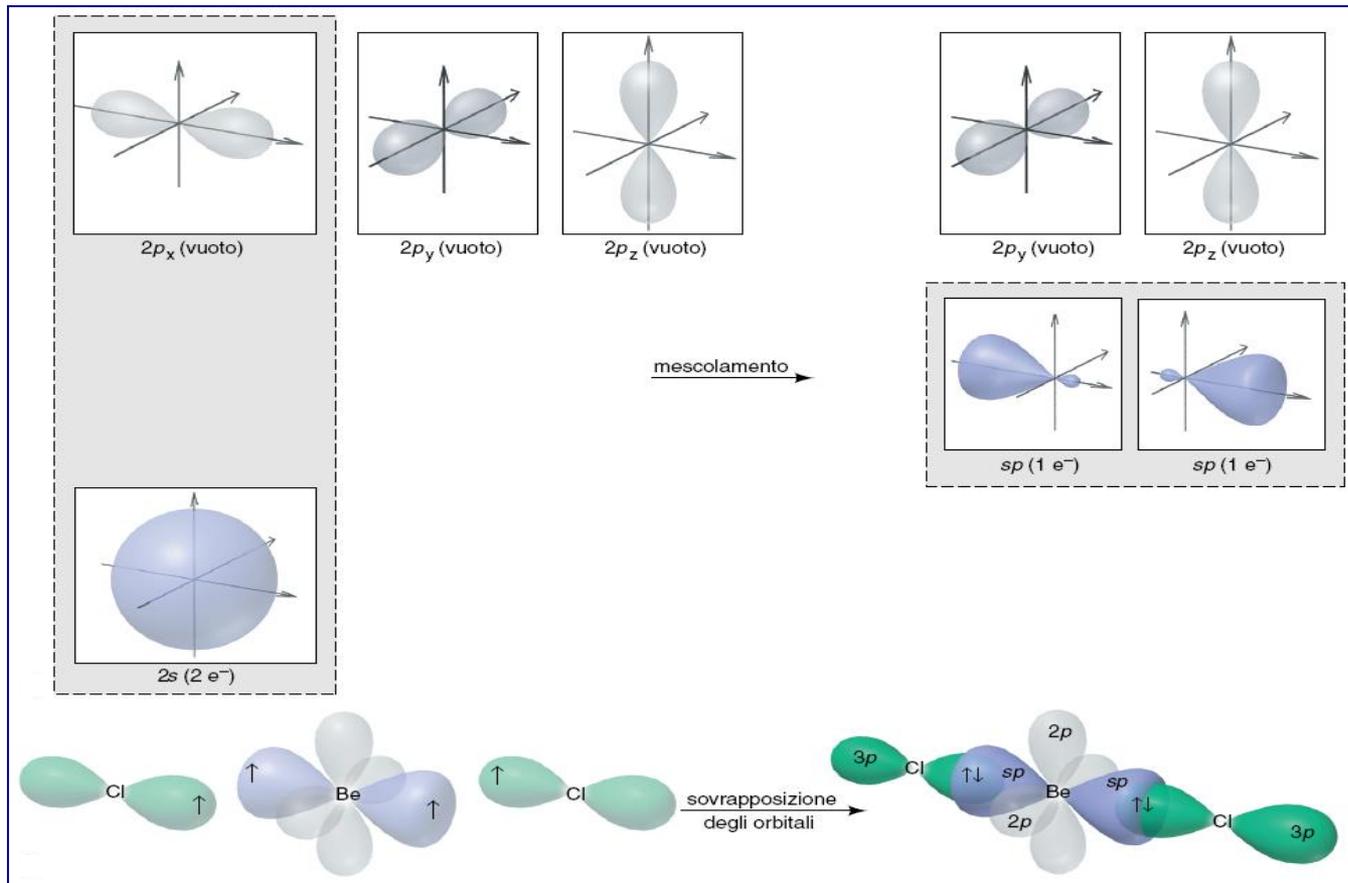
- a) Appropriata simmetria
- b) Energia simile (orbitali dello stesso livello energetico principale o di livelli energetici adiacenti)

Dalla formula molecolare agli orbitali ibridi nella formazione del legame

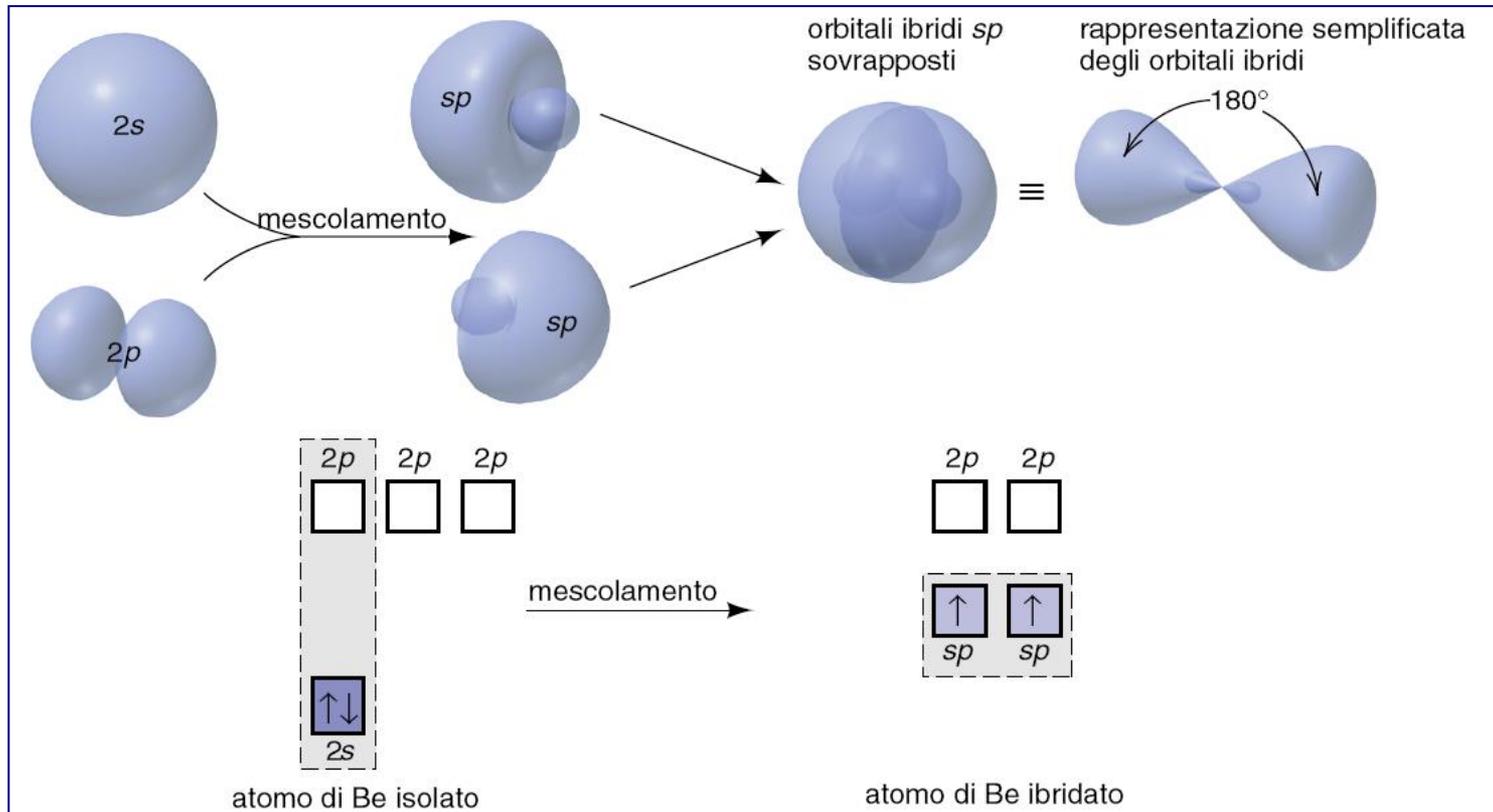


- L'ibridazione è un processo di mescolamento degli orbitali atomici dedotto matematicamente dalla meccanica quantistica che spiega la forma delle molecole
- Si ipotizza la presenza di un certo tipo di orbitale dopo l'osservazione della forma della molecola reale

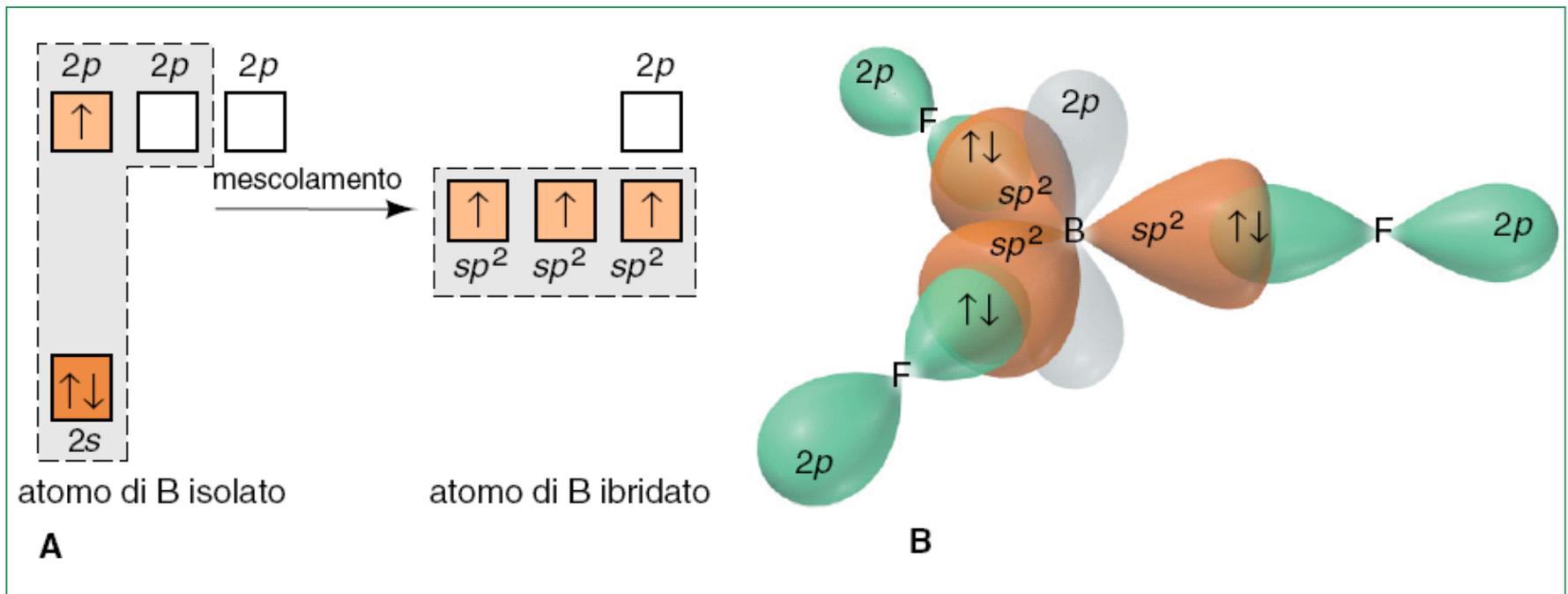
Gli orbitali ibridi sp nel BeCl_2 gassoso



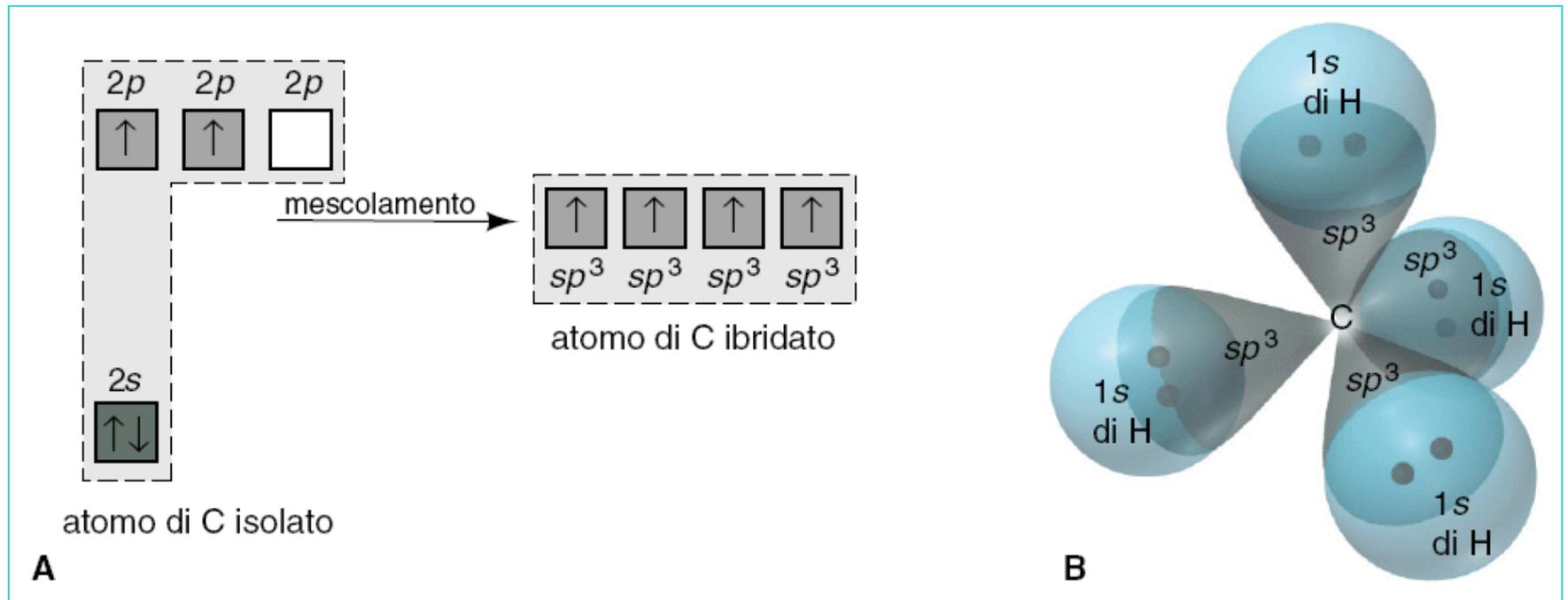
Gli orbitali ibridi sp nel $BeCl_2$ gassoso



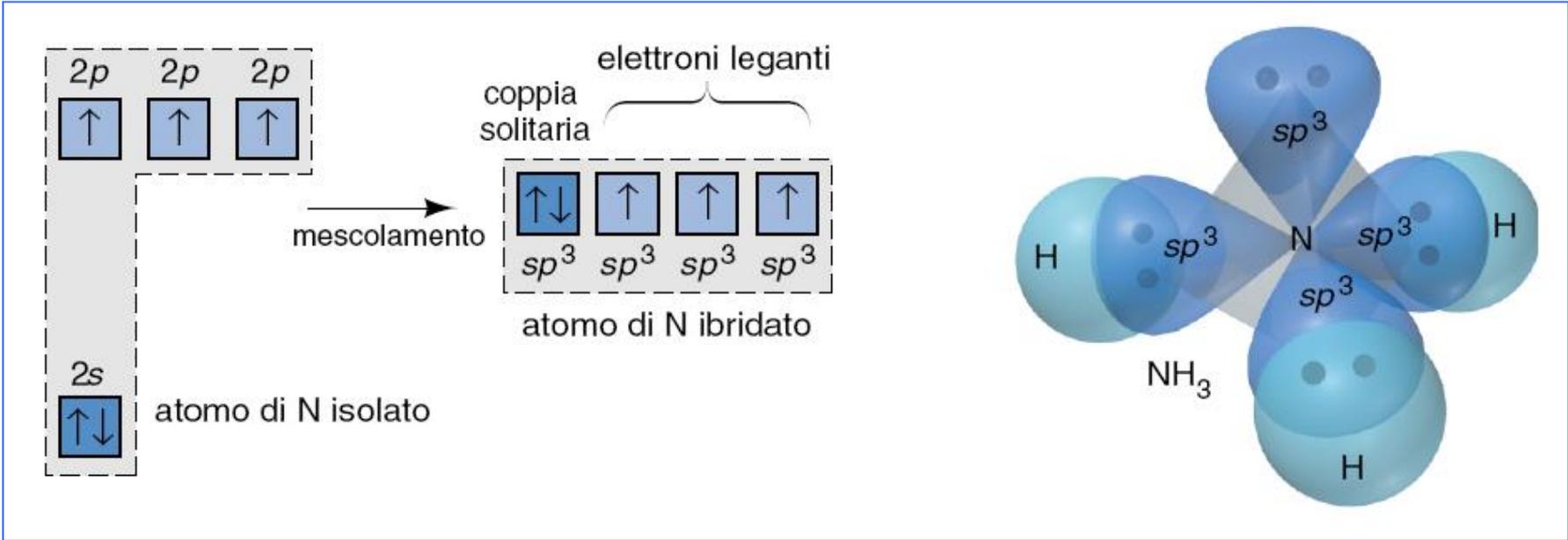
Gli orbitali ibridi sp^2 in BF_3



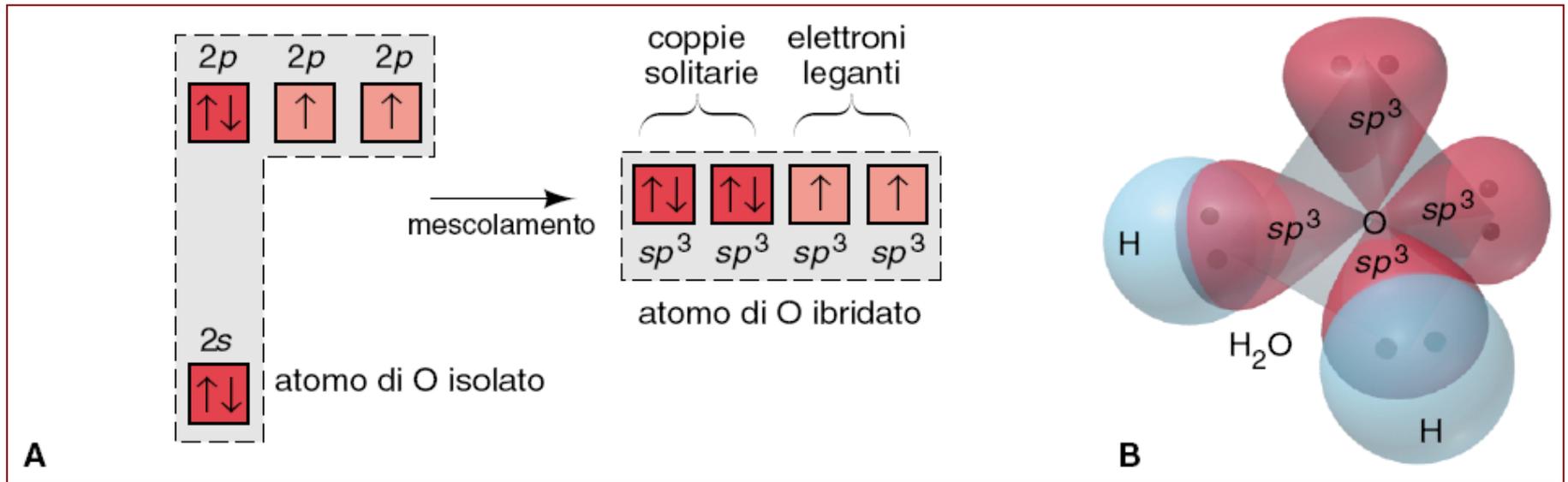
Gli orbitali ibridi sp^3 in CH_4



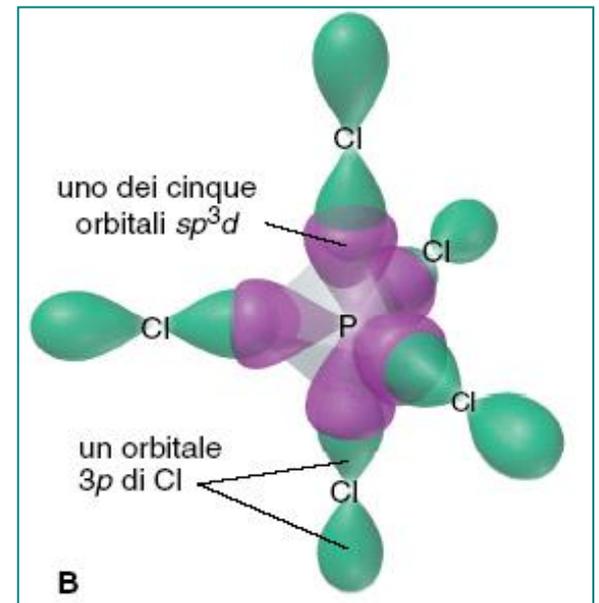
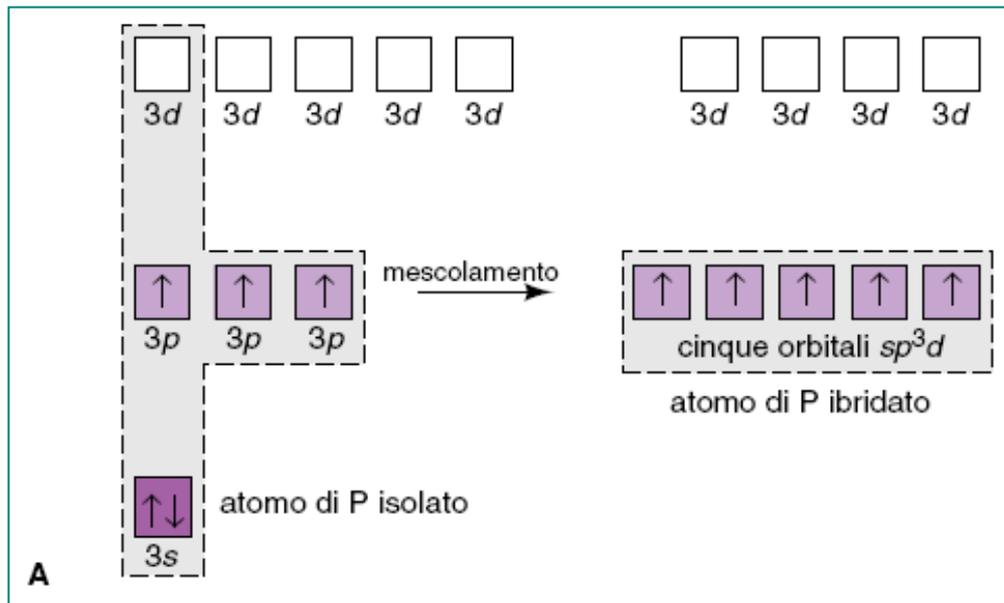
Gli orbitali ibridi sp^3 in NH_3



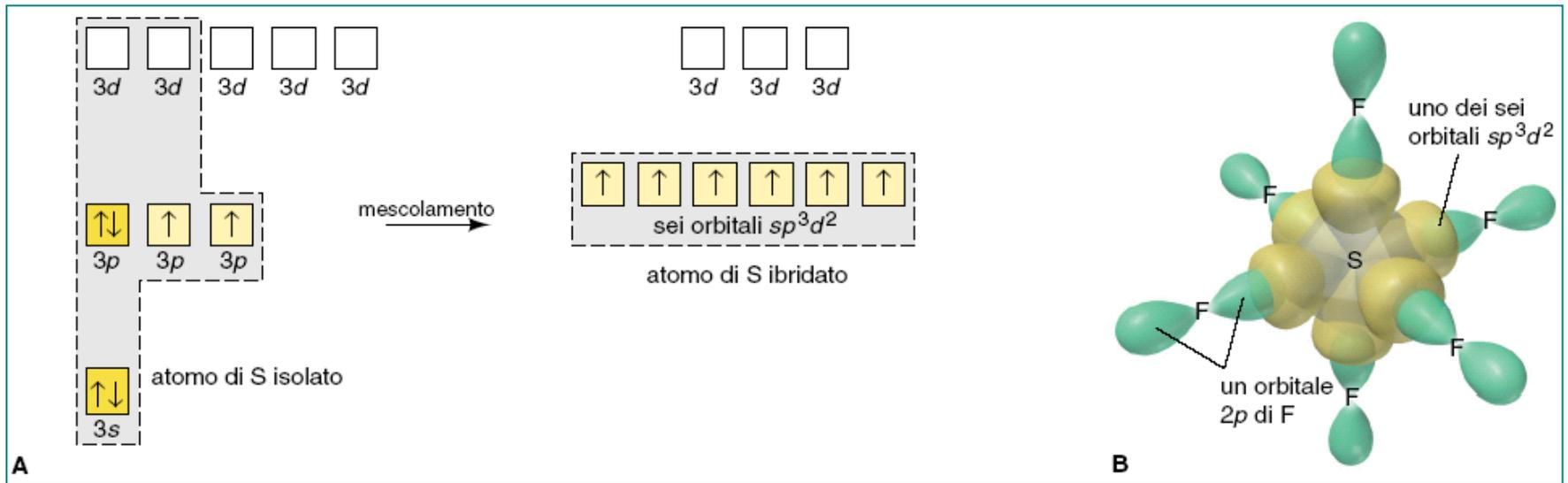
Gli orbitali ibridi sp^3 in H_2O



Gli orbitali ibridi sp^3d in PCl_5

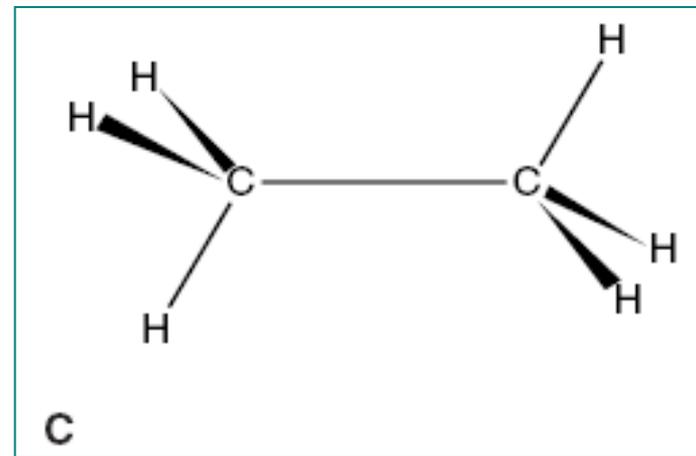
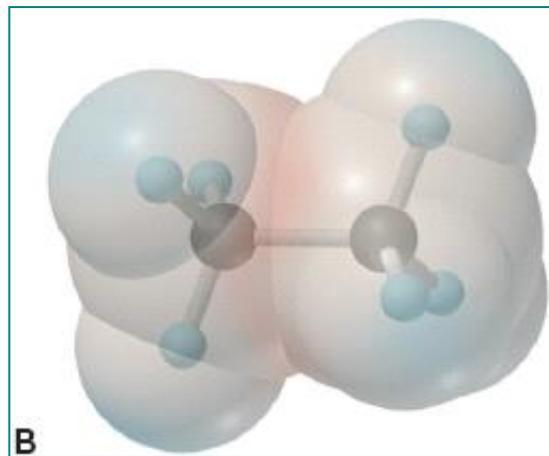
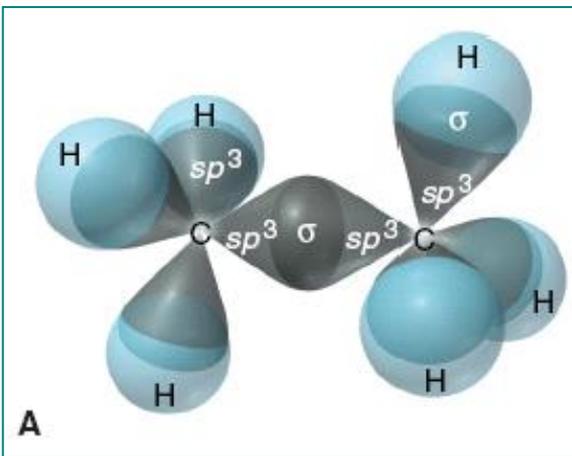


Gli orbitali ibridi sp^3d^2 in SF_6

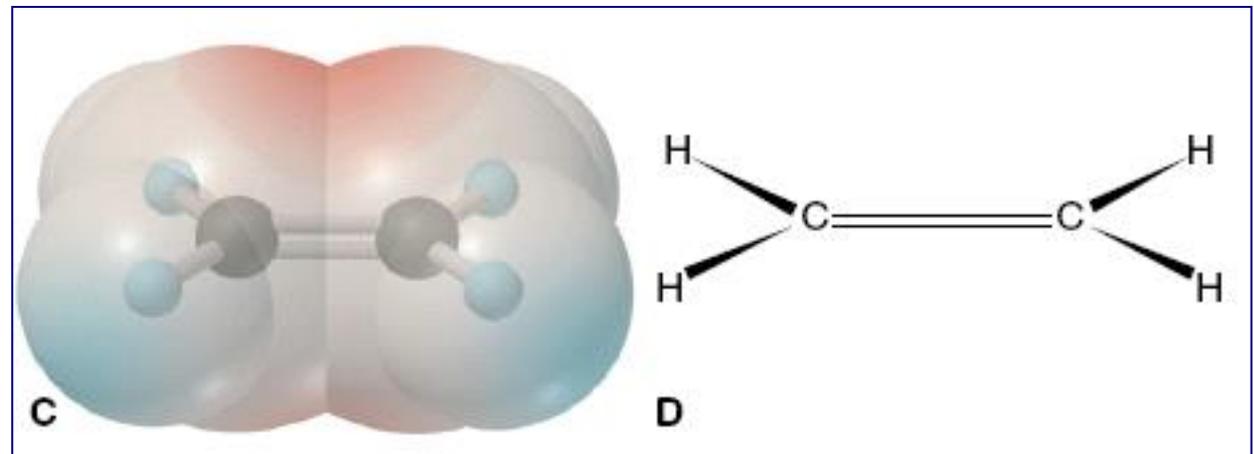
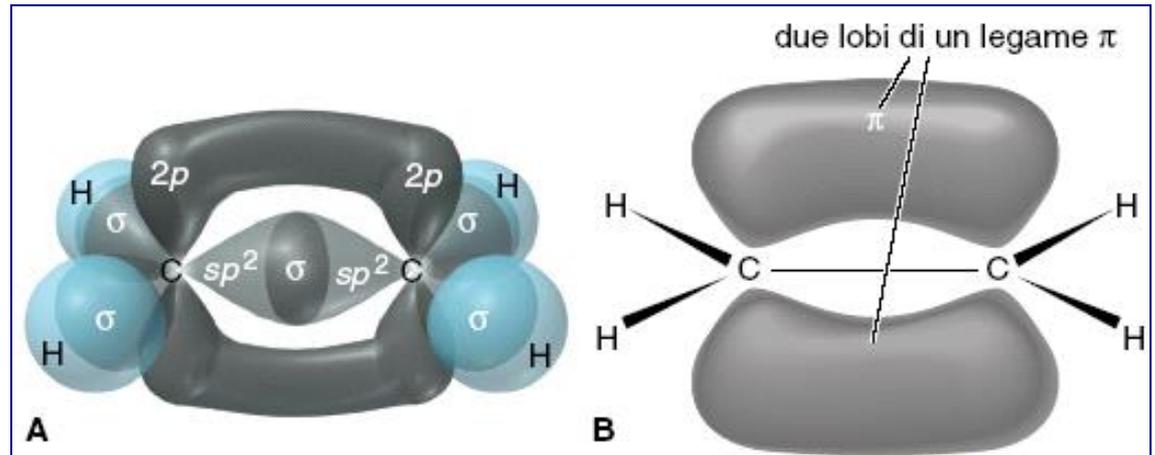
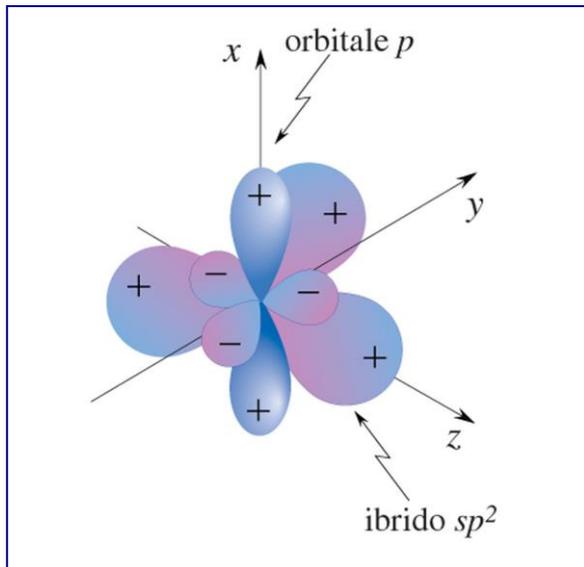


Teoria VB – Legami singoli e multipli

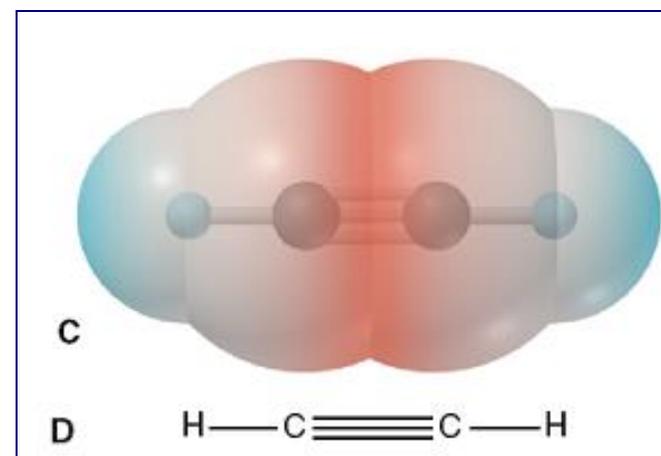
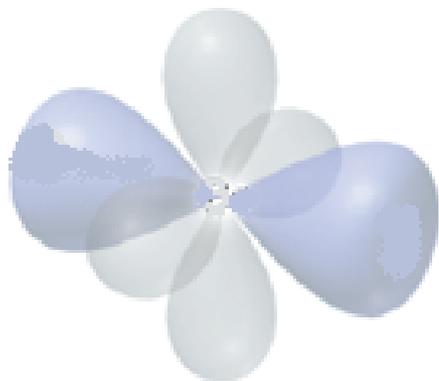
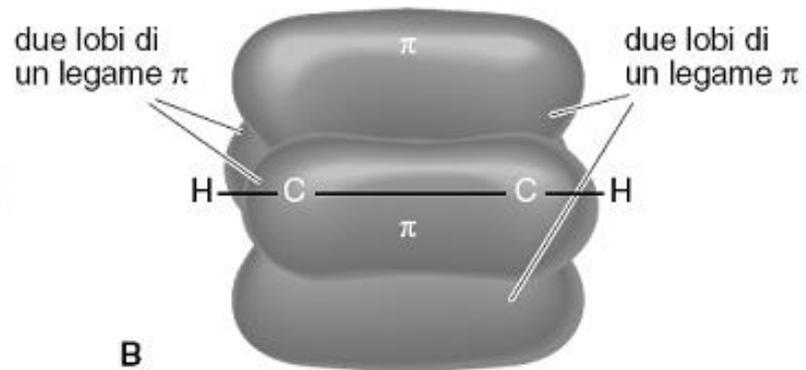
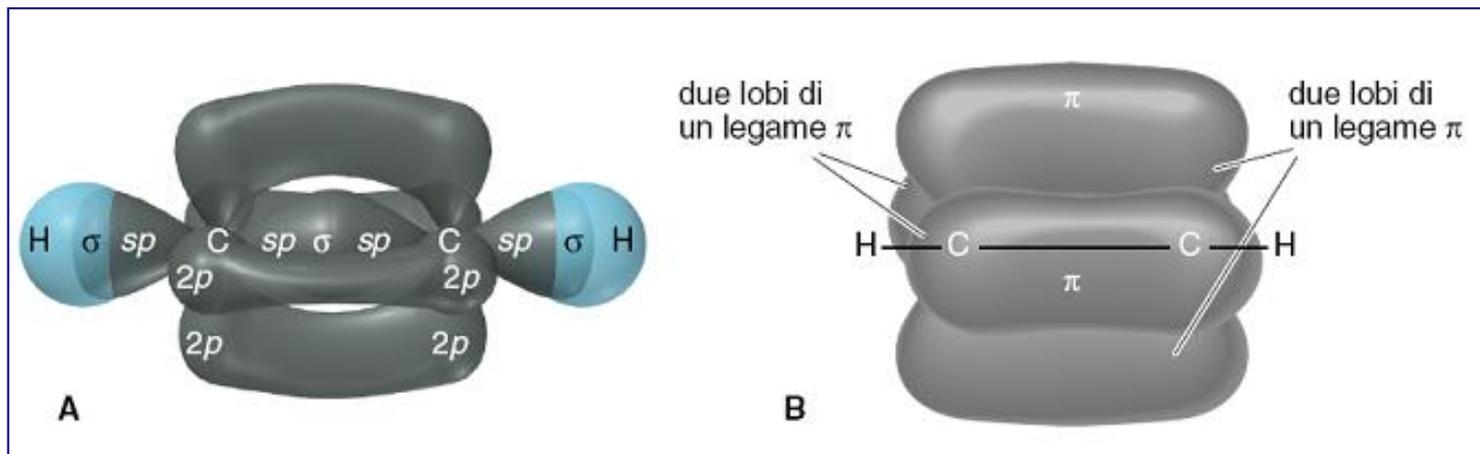
I legami σ nell'etano - C_2H_6



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)

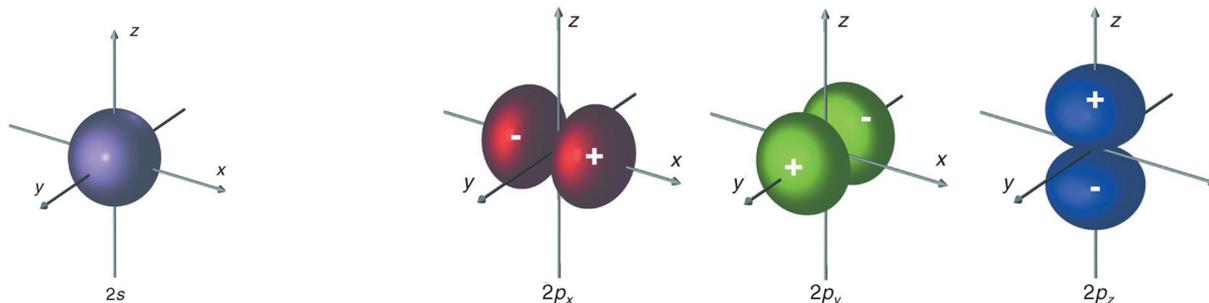
- La teoria VB descrive la molecola come un gruppo di atomi legati tra loro mediante sovrapposizione **localizzata** di orbitali atomici del guscio di valenza
- Spiega la forma delle molecole ma non spiega adeguatamente le proprietà magnetiche e spettrali delle molecole
- Sottovaluta l'importanza della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



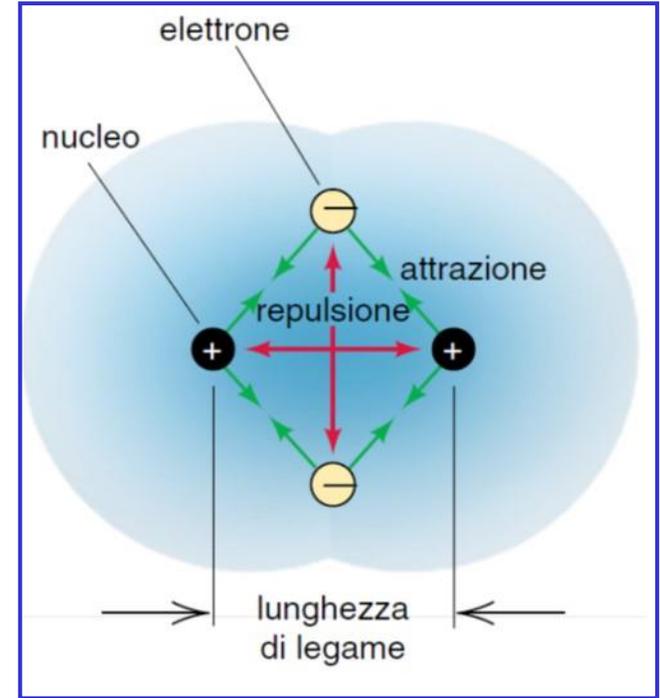
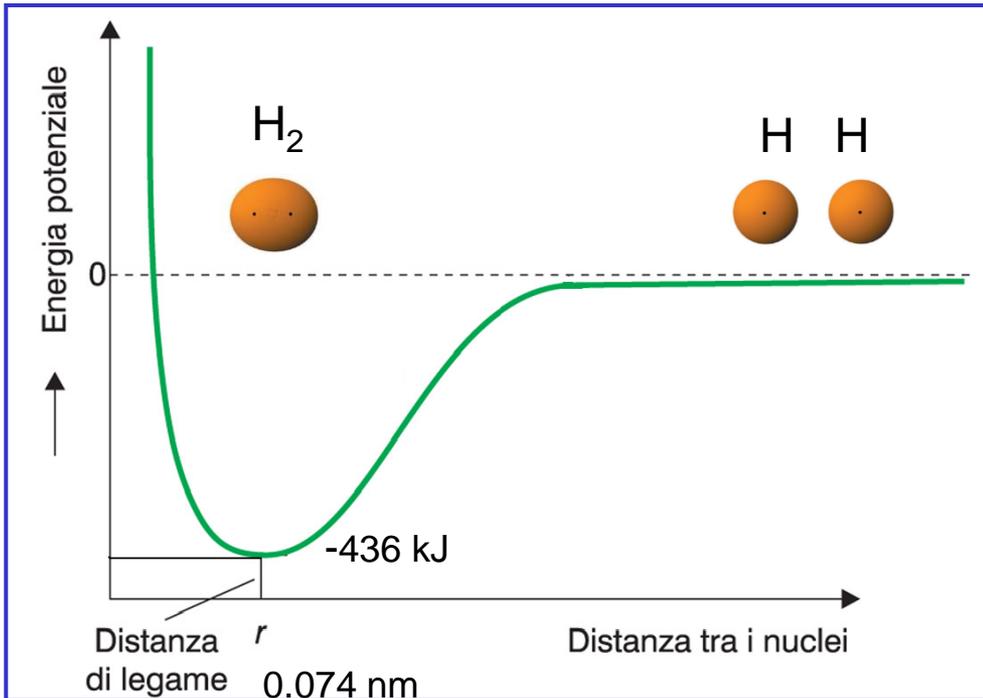
- La teoria degli orbitali molecolari (MO) la molecola è descritta come un insieme di nuclei con orbitali elettronici **delocalizzati** sull'intera molecola

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).

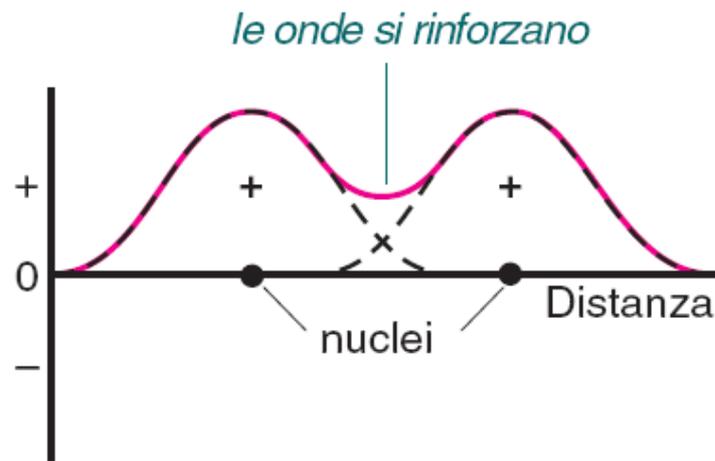


Legame covalente in H_2

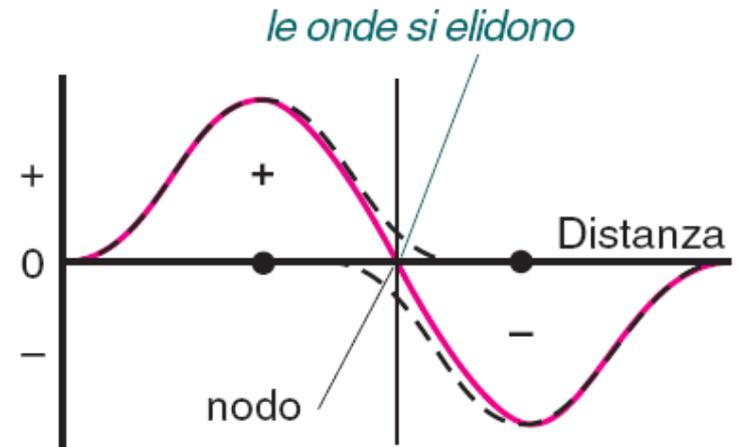


- Quando i due nuclei di H sono vicini i loro orbitali atomici sono sovrapposti e le loro funzioni d'onda possono combinarsi (addizione o sottrazione)

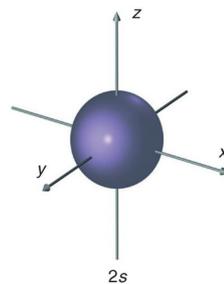
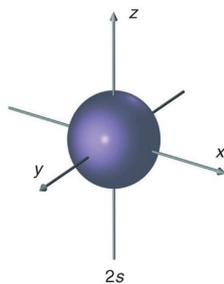
Un'analogia tra le onde luminose e le funzioni d'onda atomiche



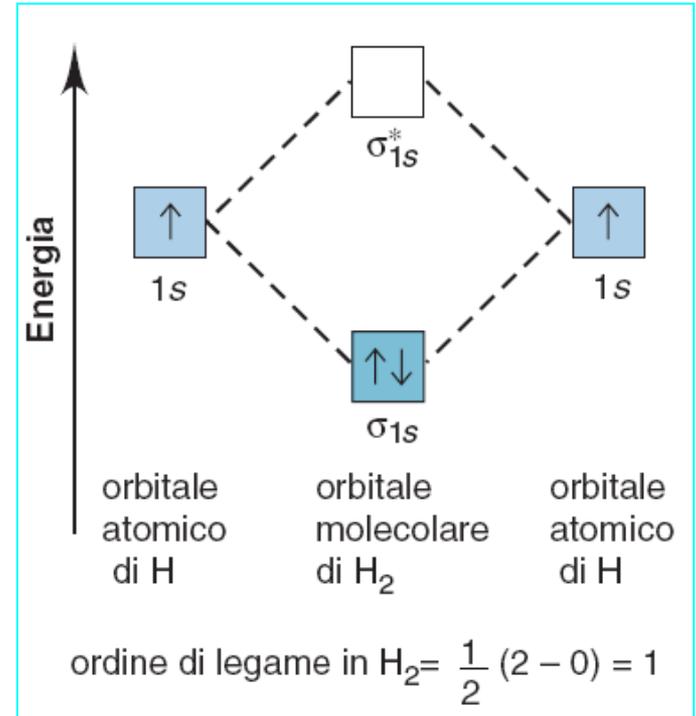
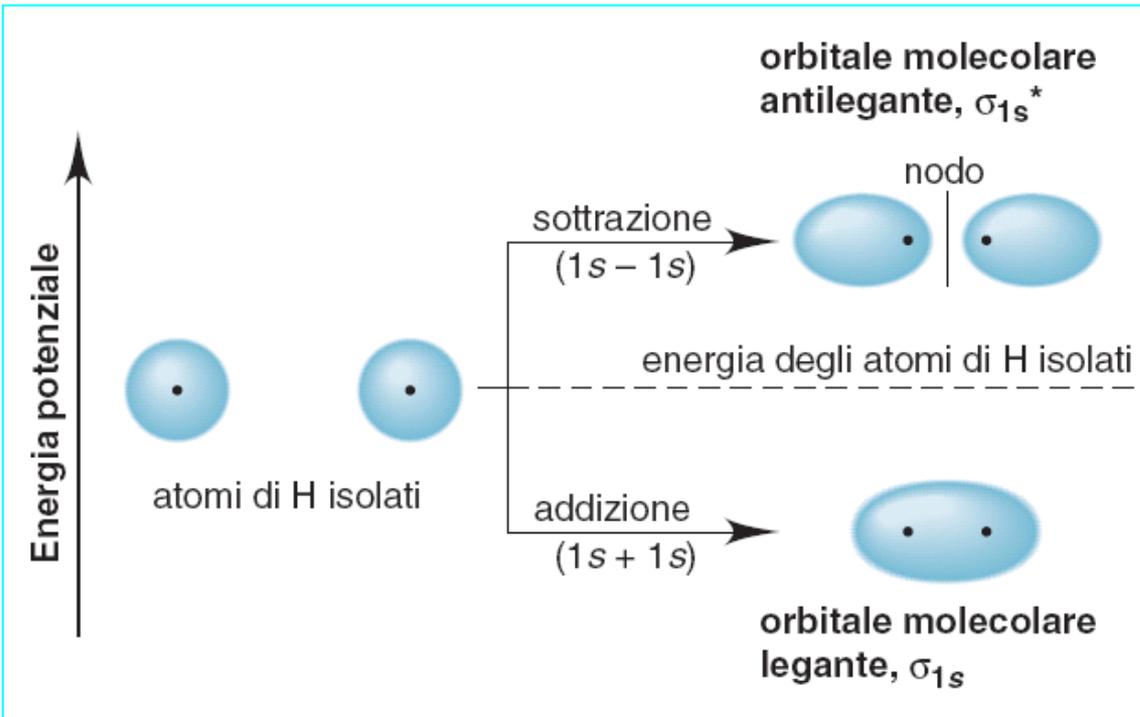
A Le ampiezze delle funzioni d'onda si sommano



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

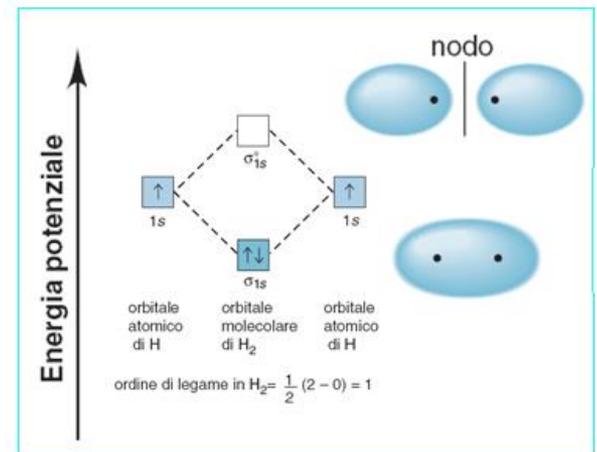
Ordine di legame

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

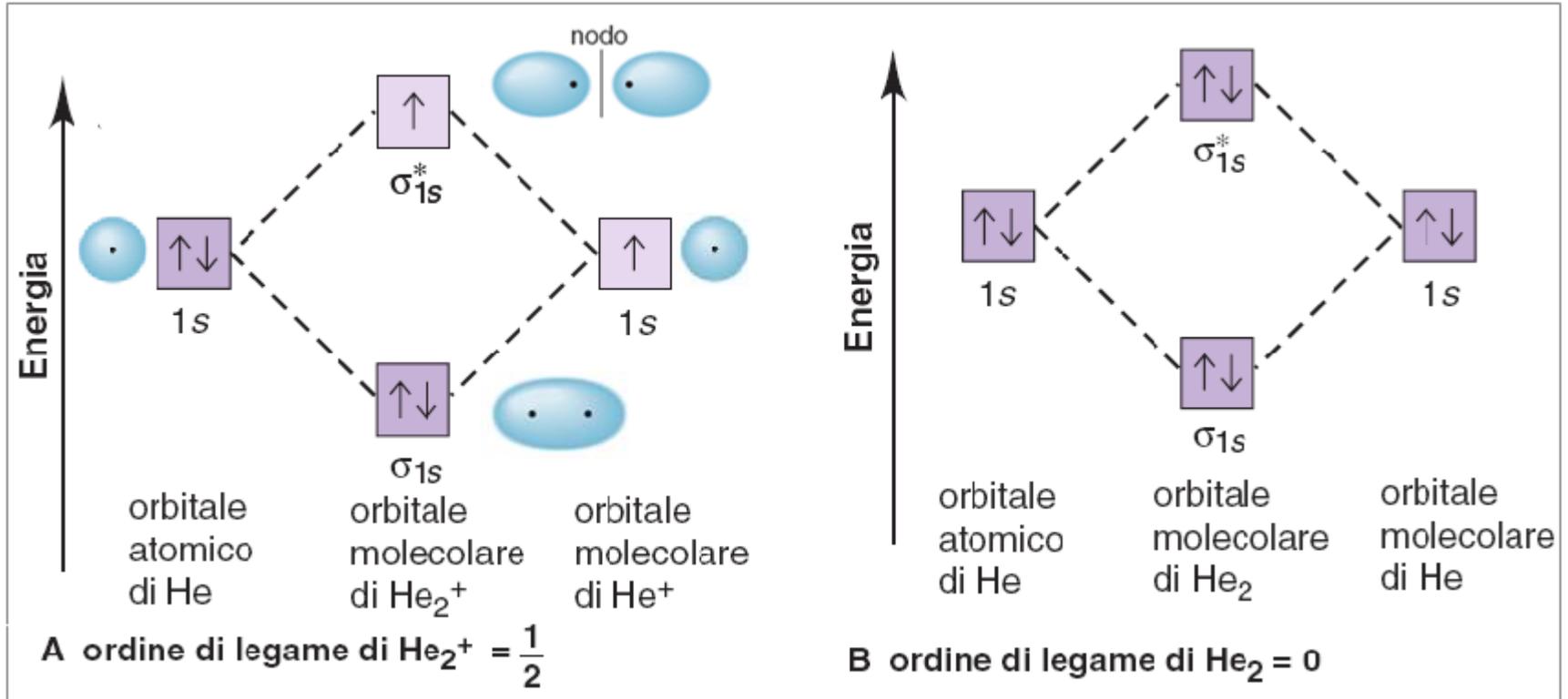
H ₂	H-H	legame singolo	ordine di legame 1
O ₂	O=O	legame doppio	ordine di legame 2
N ₂	N≡N	legame triplo	ordine di legame 3

- 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

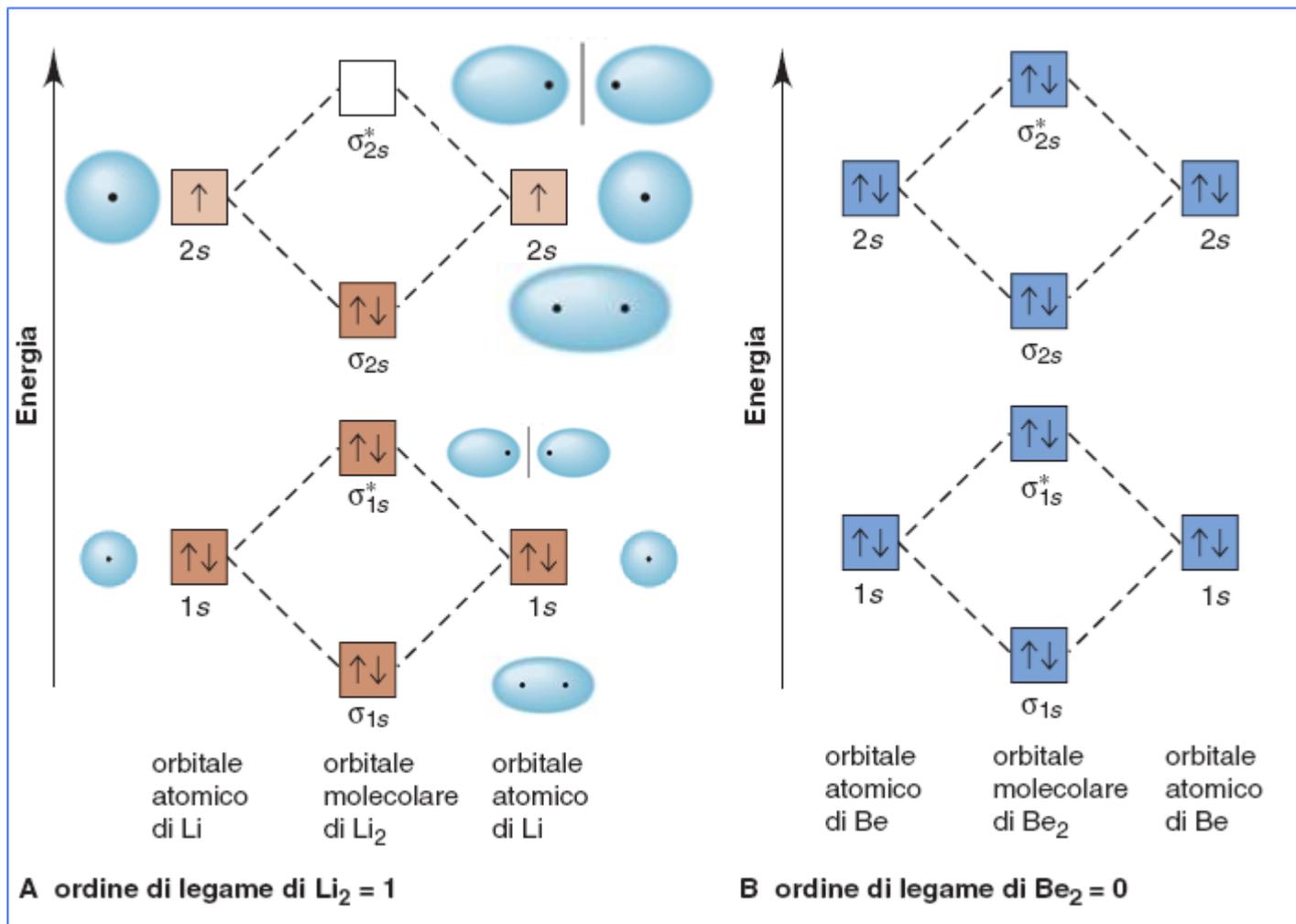
$$\text{Ordine di legame} = \frac{1}{2} [n^{\circ}e^{-}_{(\text{leganti})} - n^{\circ}e^{-}_{(\text{antileganti})}]$$

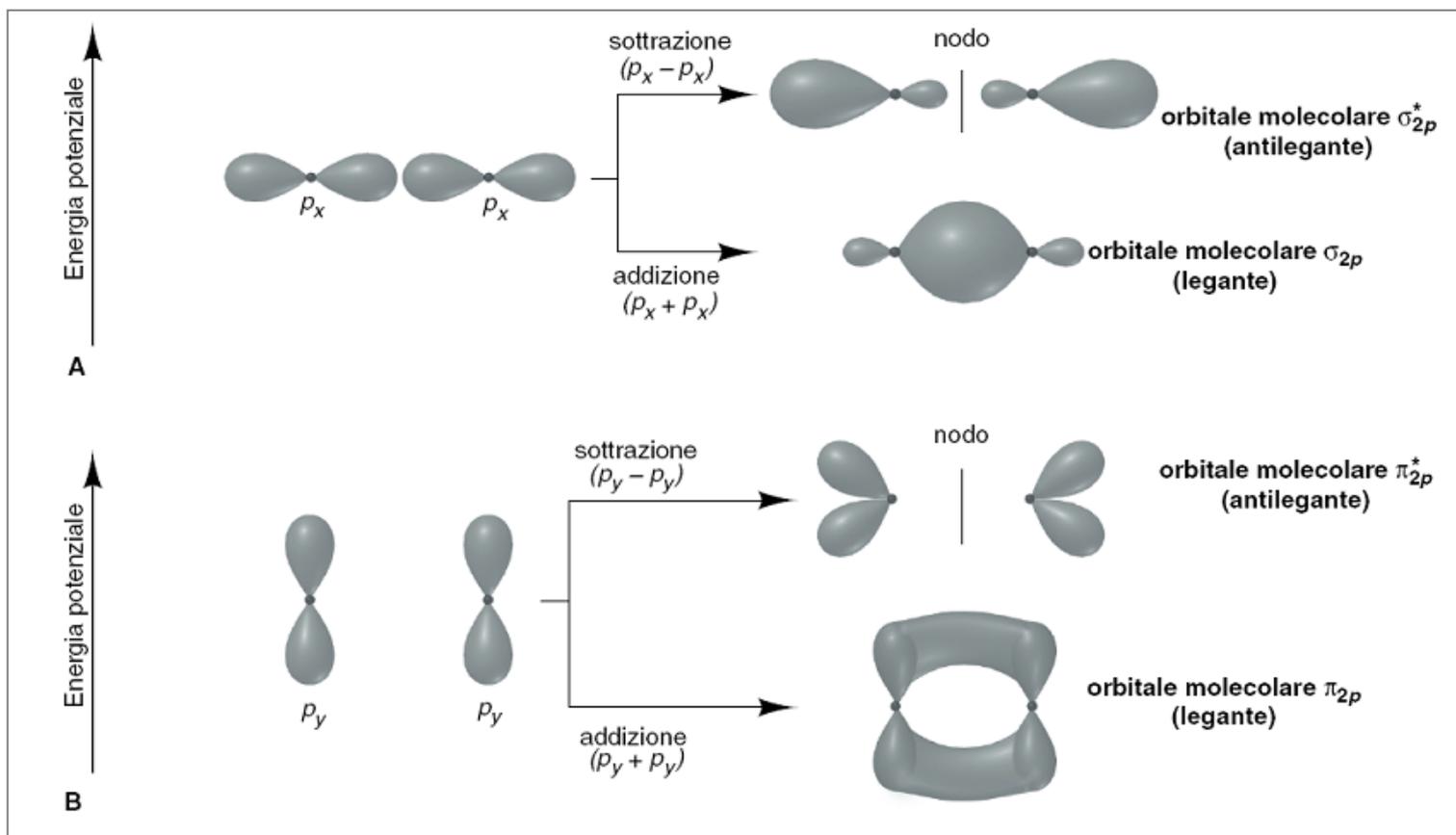


Orbitali molecolari di He_2^+ e He_2



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

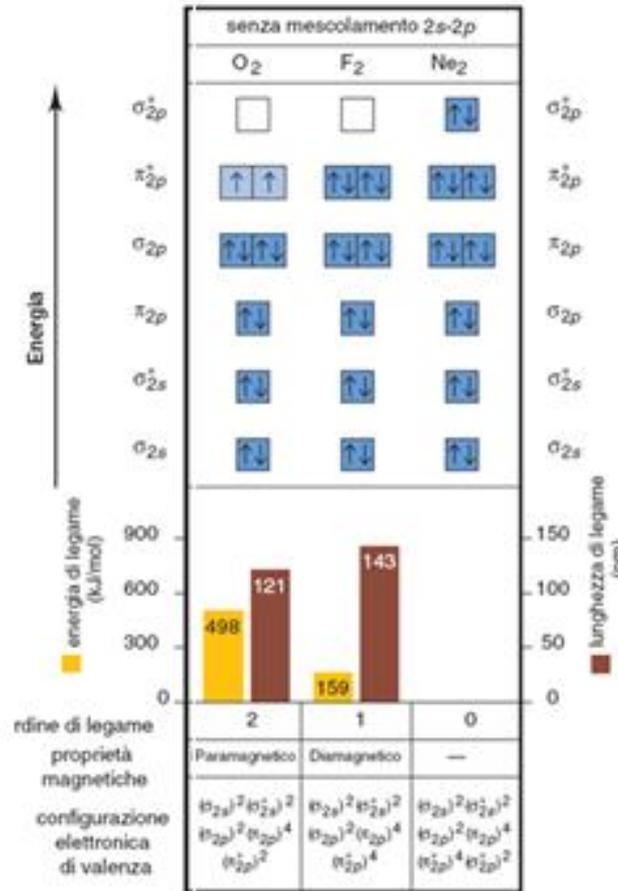
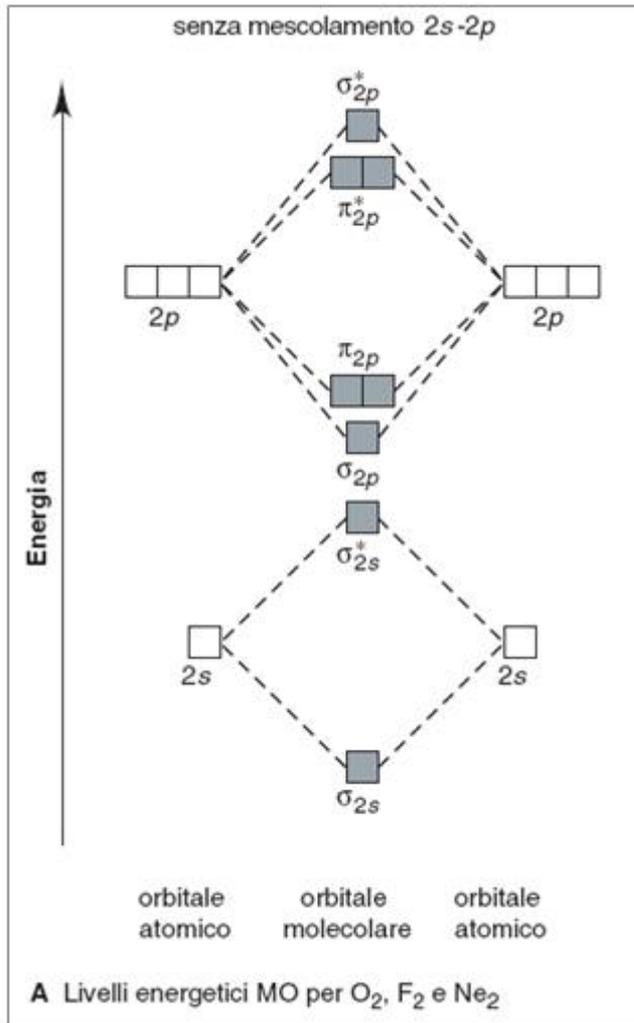




- La combinazione di testa di due orbitali p dà **un orbitale molecolare legante e uno antilegante** σ perché hanno simmetria cilindrica rispetto all'asse internucleare
- La combinazione molecolare di fianco di due coppie di orbitali p dà **una coppia di orbitali molecolari leganti e una coppia di antileganti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

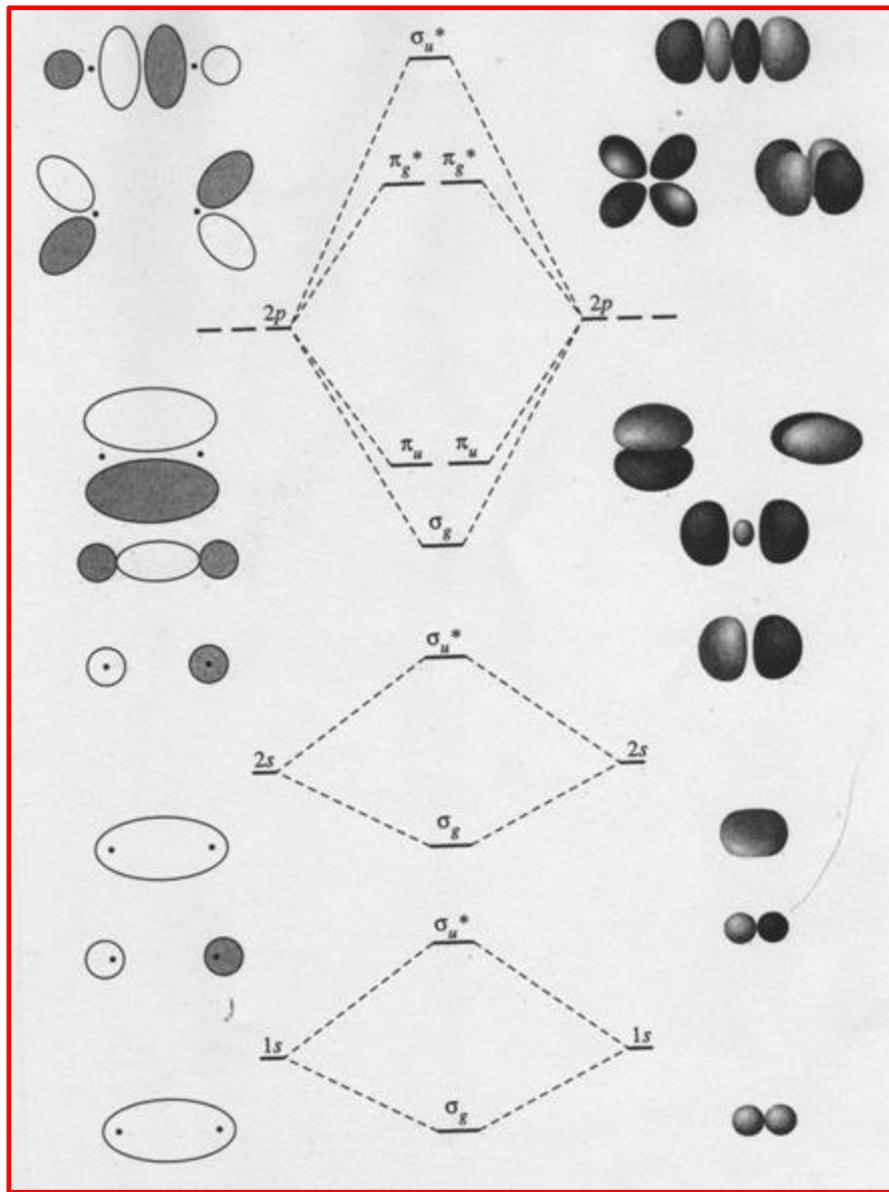
Molecole biatomiche omonucleari degli elementi del Periodo 2

O₂, F₂, Ne₂



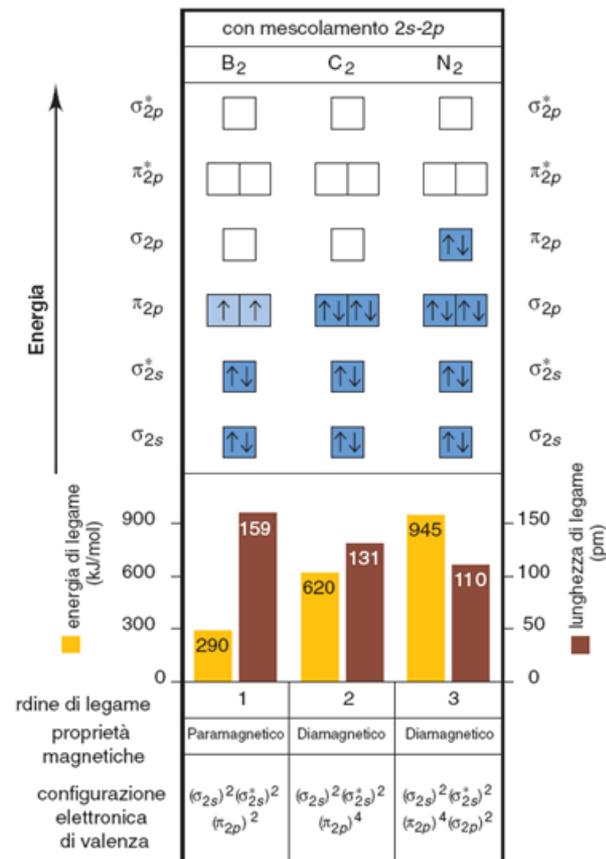
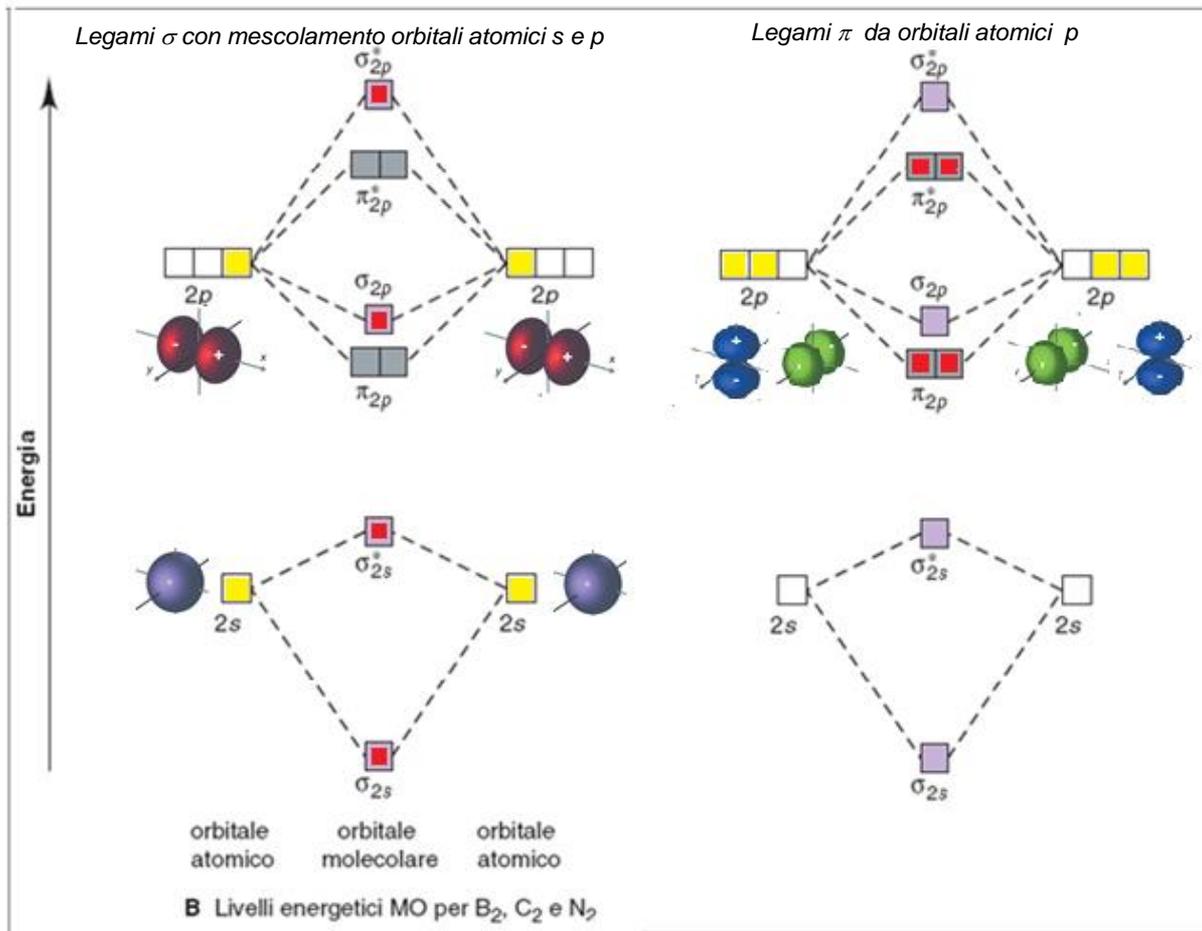
Occupazione degli orbitali molecolari e proprietà molecolari per B₂+Ne₂. Sono mostrate la sequenza di orbitali molecolari e le loro popolazioni elettroniche per le molecole biatomiche omonucleari degli elementi del blocco p del Periodo 2 [Gruppi 3A(13)+8A(18)]. L'energia di legame, la lunghezza di legame, 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.

O 1s²2s²2p⁴ - F 1s²2s²2p⁵ - Ne 1s²2s²2p⁶

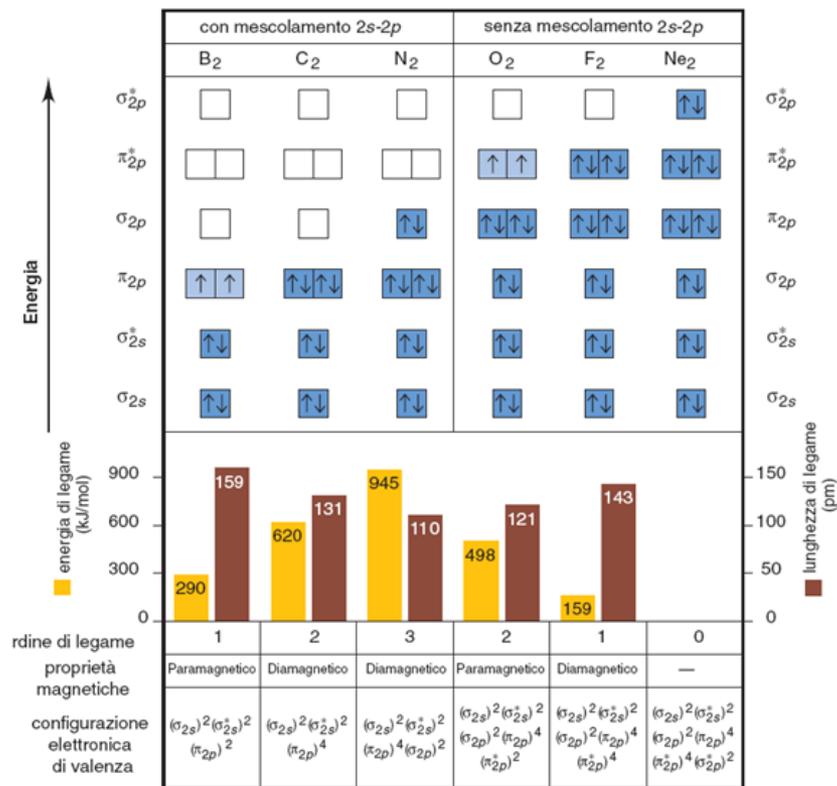
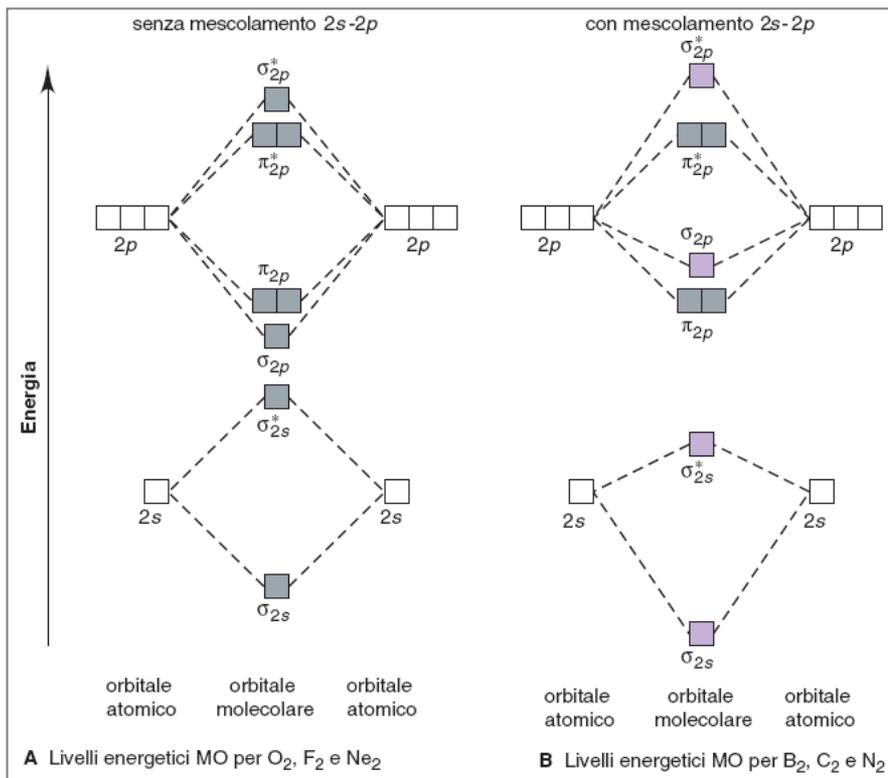


Molecole biatomiche omonucleari degli elementi del Periodo 2

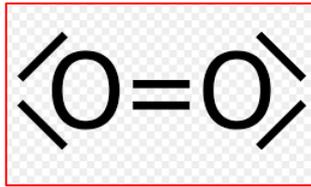
B₂, C₂, N₂



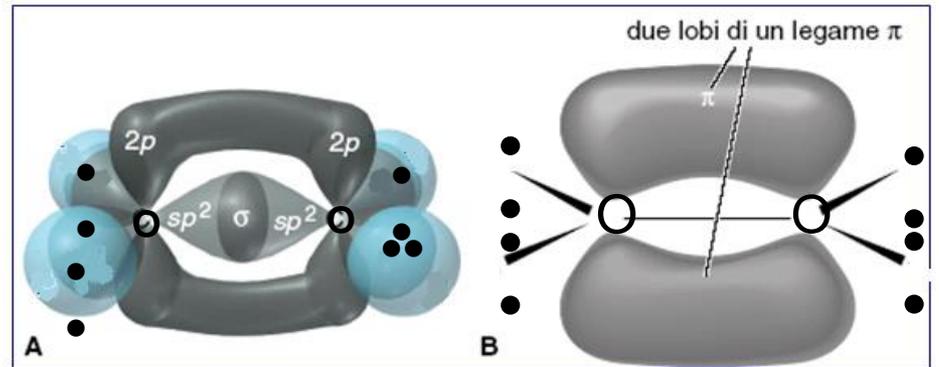
B $1s^2 2s^2 2p^1$ - C $1s^2 2s^2 2p^2$ - N $1s^2 2s^2 2p^3$



Molecola dell'ossigeno O₂

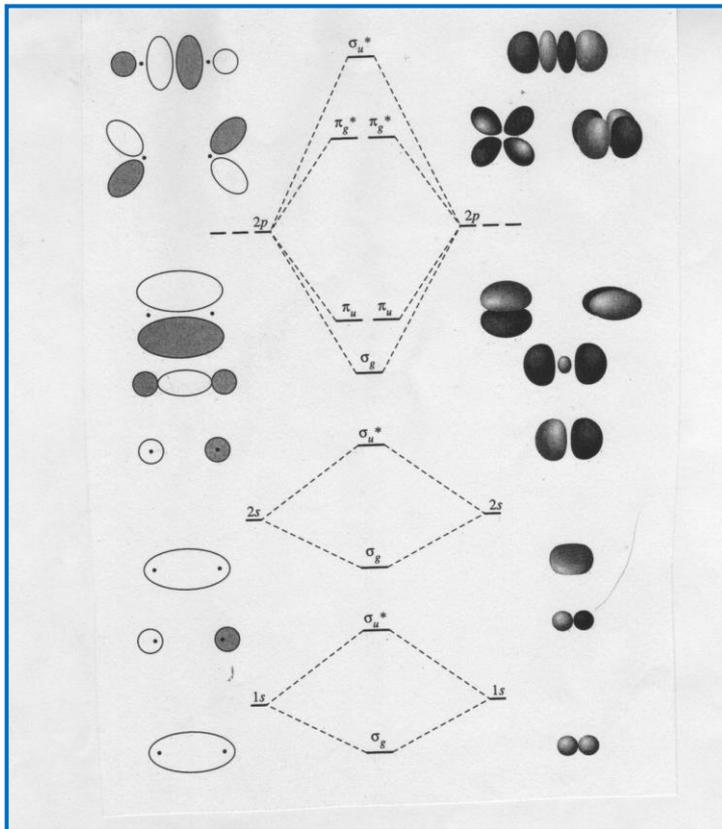


Formula di Lewis

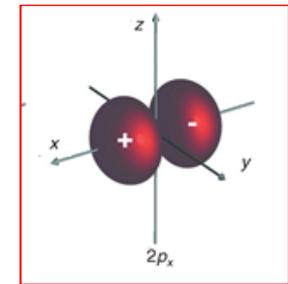
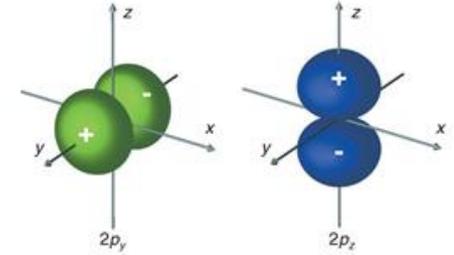
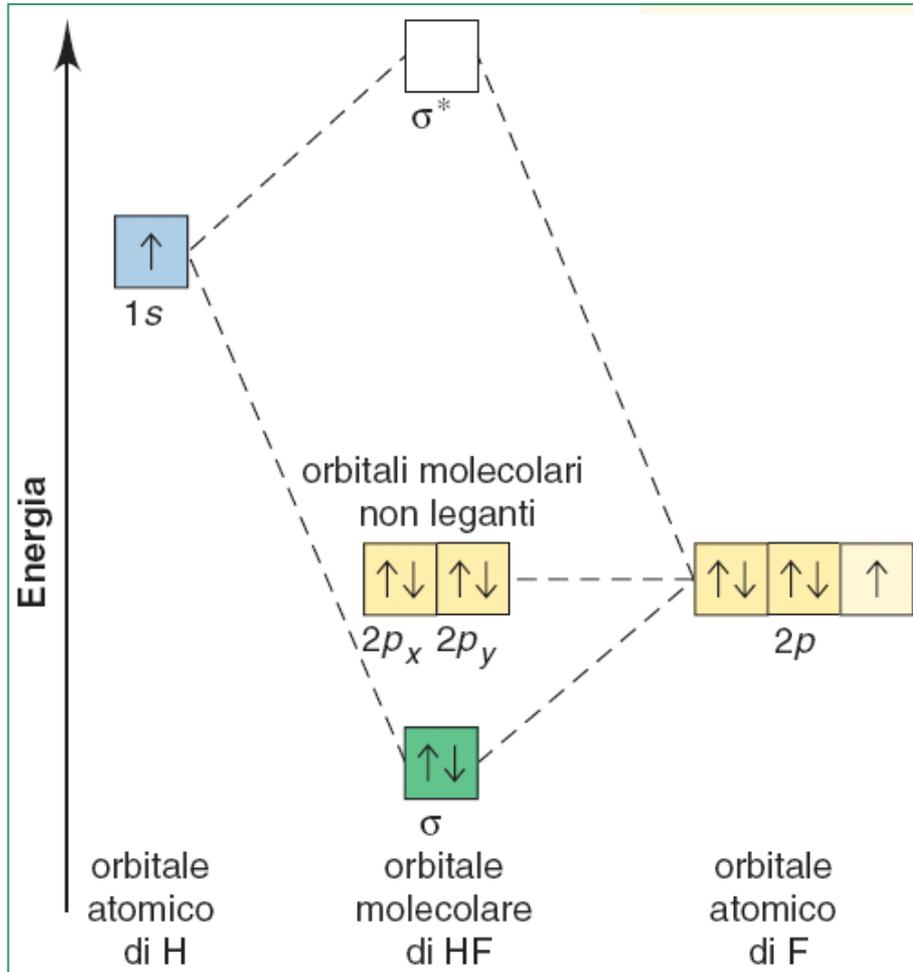
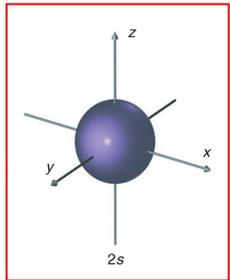


VB

OM



Gli orbitali molecolari di HF



Gli orbitali molecolari di NO

