



POLITECNICO
MILANO 1863

1863 POLITECNICO DI MILANO

Corsa di Chimica Generale

Ingegneria Informatica/Automazione/Telecomunicazioni

I legami chimici – parte 2 - A.A. 2024/25

◆ Teoria VSEPR: *forma e struttura delle molecole*

- *Come si dispongono gli atomi e legami di una molecola nello spazio?*



✓ **Teoria VSEPR: Valence Shell Electron Pair Repulsion**

Sia i legami che i doppietti solitari sono formati da elettroni, carichi negativamente. Essi tenderanno quindi a respingersi il più possibile tra di loro, andando a massimizzare la loro distanza angolare.

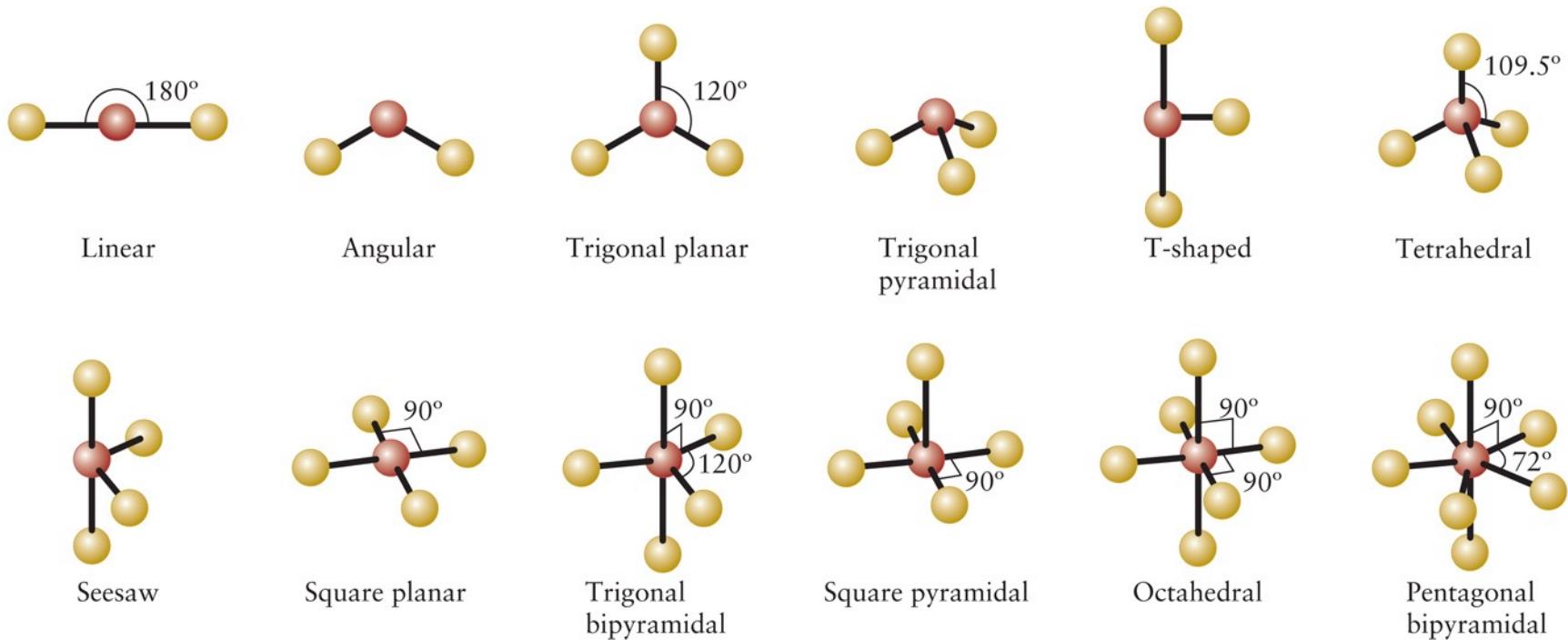
Esempio: BeCl₂



✓ Teoria VSEPR:

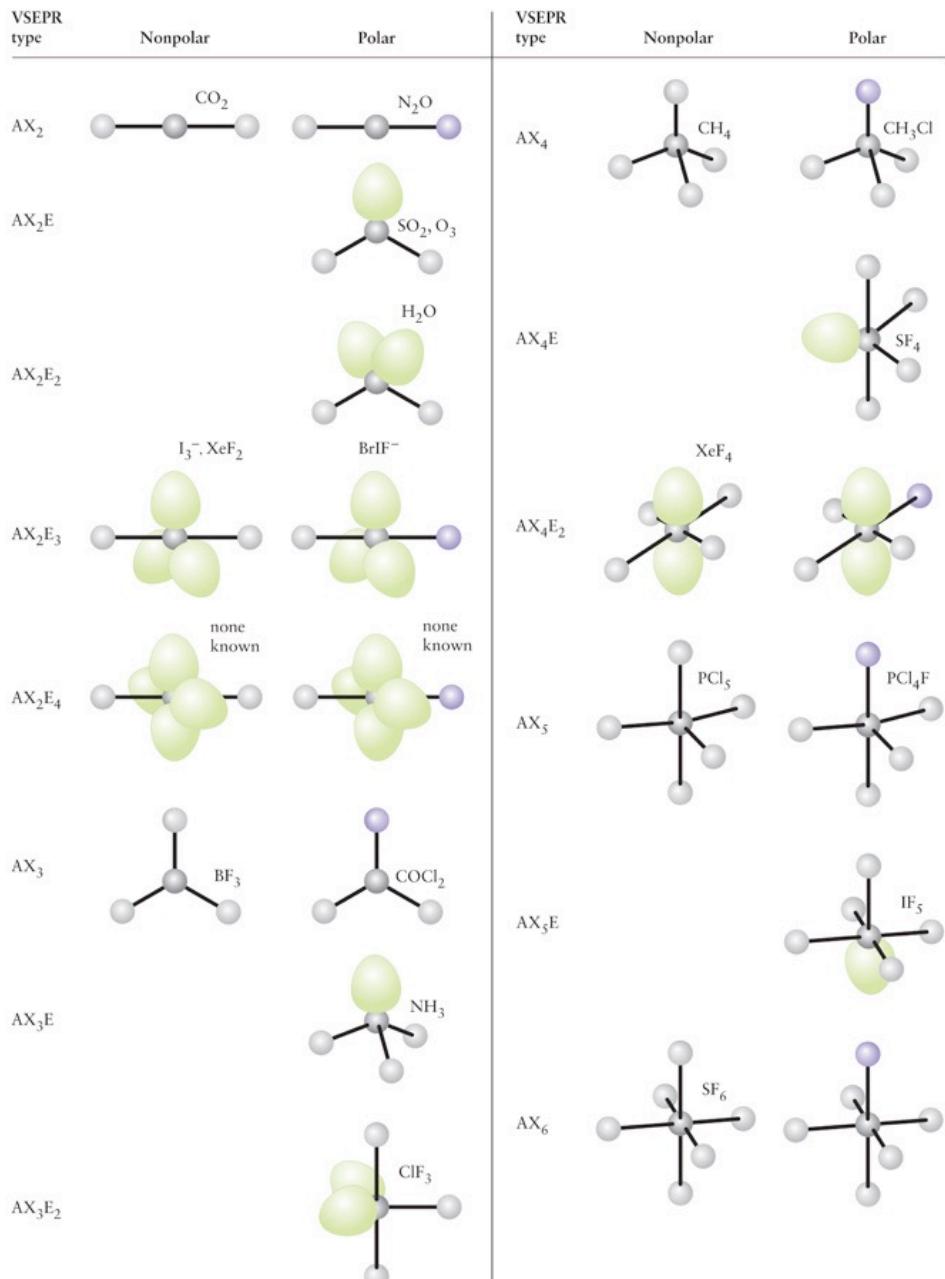
Ciò che conta è il numero di “situazioni di densità elettronica” (legami + doppietti) intorno all’atomo centrale.

In base a tale numero, si hanno diverse possibilità, e quindi diverse geometrie:



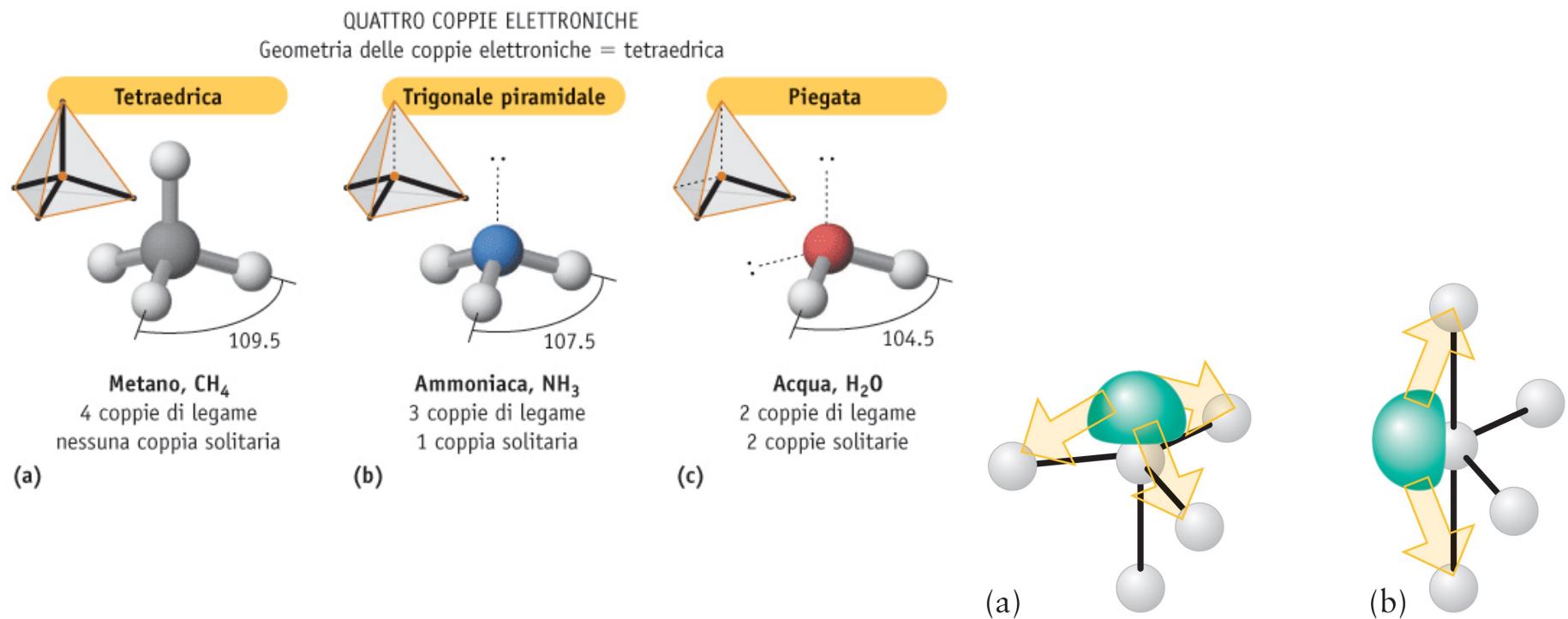
La **geometria** è definita dal numero di coppie di legame e solitarie attorno all'atomo centrale.

Si usa la notazione **AX_nE_n** , dove **A** è l'atomo centrale, **X_n** il numero n di coppie di legame e **E_n** il numero n di coppie solitarie.



➤ *Doppietti elettronici e la geometria delle molecole*

I doppietti elettronici sono più “densi” dei legami e quindi “occupano” più spazio: **man mano che aumentano i doppietti solitari, gli angoli di legame si riducono.**



❖ Regole *VSEPR*

- Le regioni ad elevata densità elettronica devono distanziarsi al massimo
- I legami si respingono tutti nella stessa misura (singoli e multipli)
- Le coppie solitarie contribuiscono alla forma della molecola
- Le coppie solitarie respingono i legami con maggior forza, riducendo gli altri angoli di legame

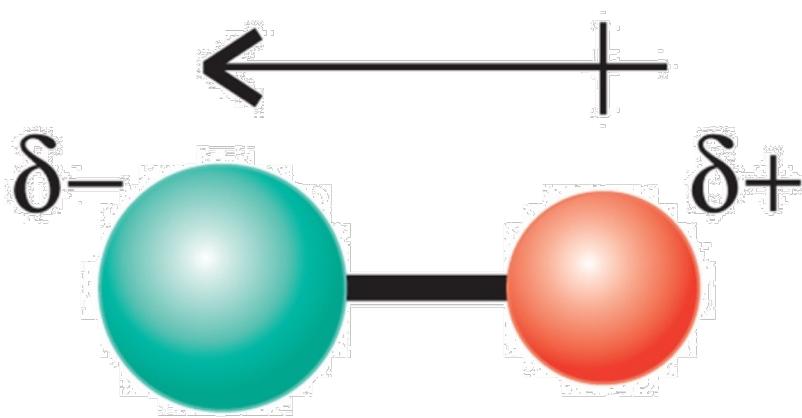


➤ L'elettronegatività e il legame covalente polare

Nel caso di un legame covalente tra due atomi di diversa elettronegatività, si ha una parziale separazione di carica lungo il legame dovuta alla non omogenea condivisione degli elettroni di legame.

Questo fenomeno si chiama *polarizzazione del legame* (distribuzione della carica non simmetrica).

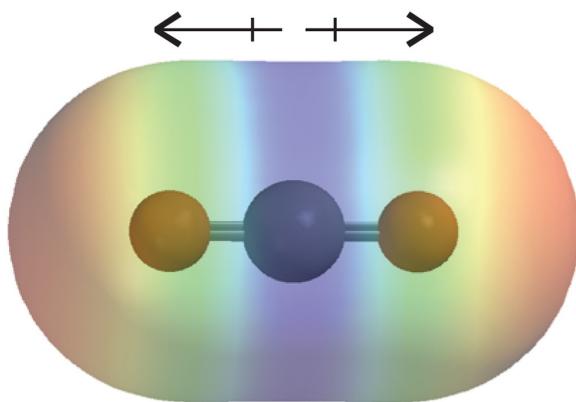
La molecola è dotata di un *momento dipolare* e prende il nome di *dipolo*, prodotto tra le cariche e la distanza, la cui unità di misura è il *Debye* ($D = 3,34 \cdot 10^{30} \text{ C} \cdot \text{m}$). Il dipolo elettrico è un *vettore*.



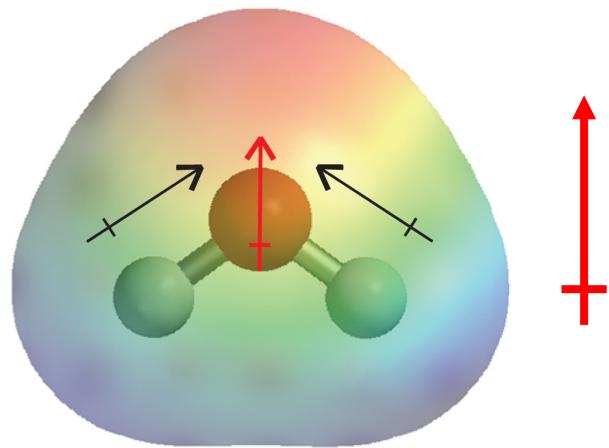
◆ Le molecole polari

La **polarità** di una molecola origina dalla *somma vettoriale* di tutti i **dipoli** dovuti ai *legami* → essa è quindi strettamente connessa alla **geometria molecolare**.

Per esempio, guardiamo la differenza tra H₂O e CO₂:



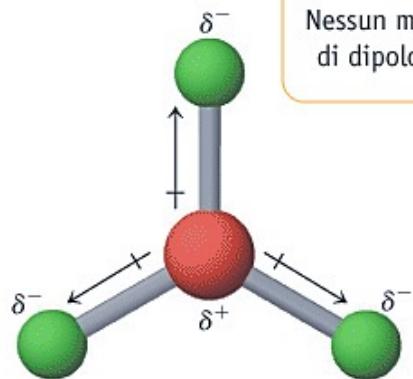
26 Carbon dioxide, CO₂



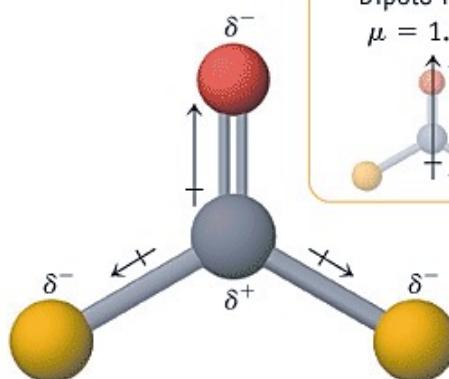
27 Water, H₂O



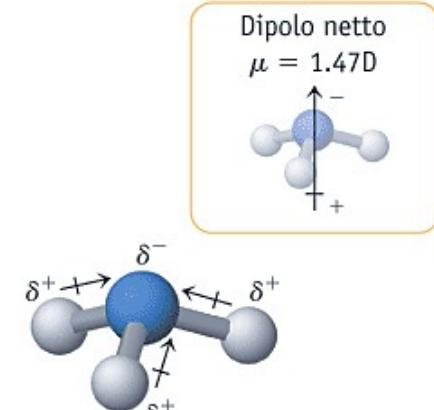
Esempi:



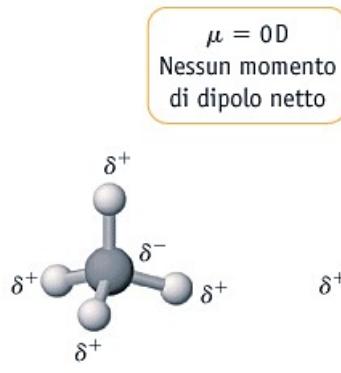
BF_3



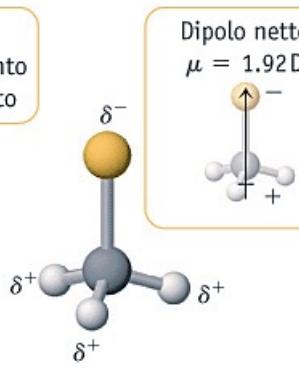
Cl_2CO



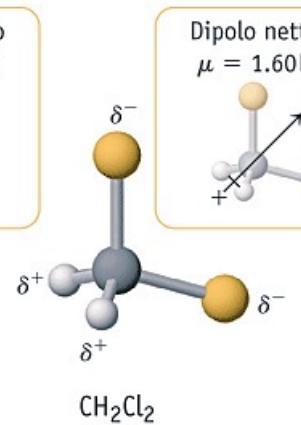
NH_3



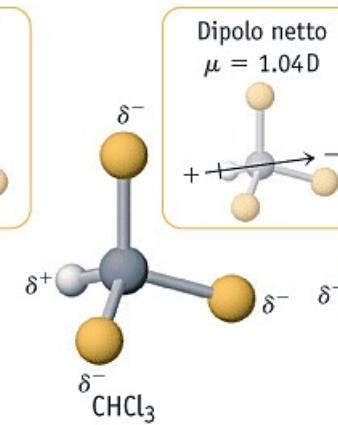
CH_4



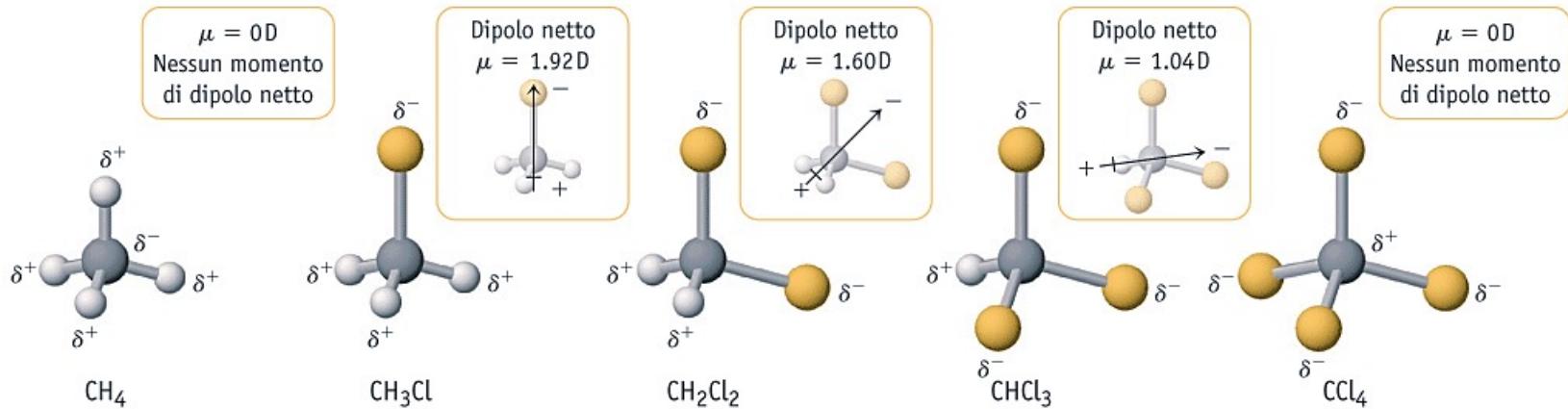
CH_3Cl



CH_2Cl_2



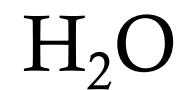
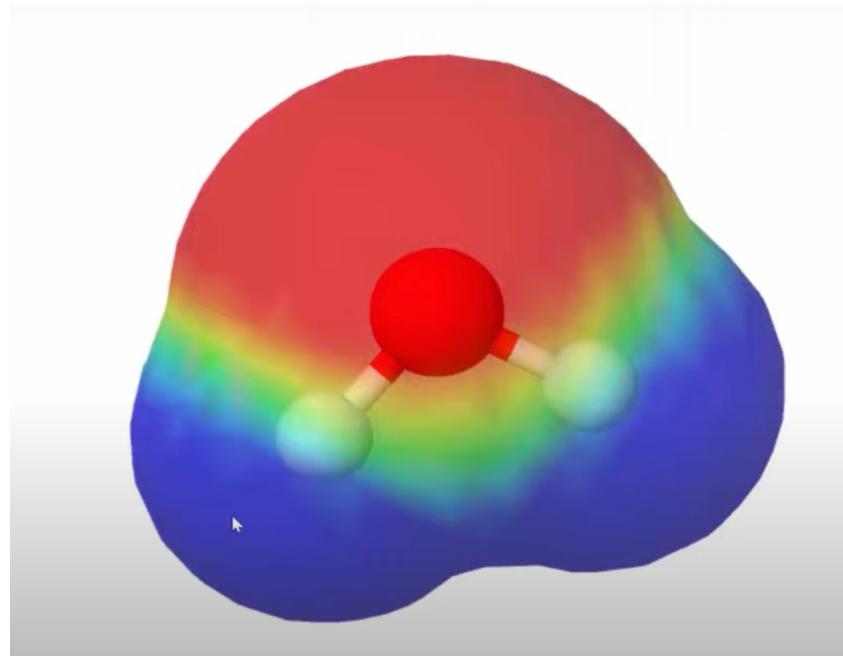
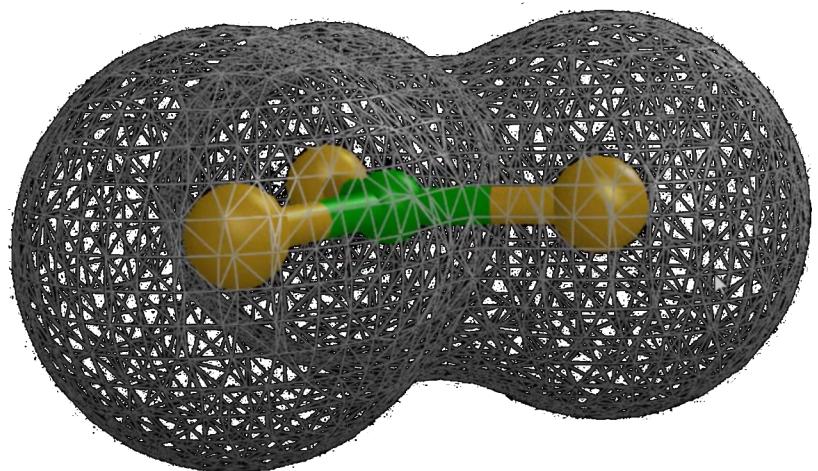
CHCl_3



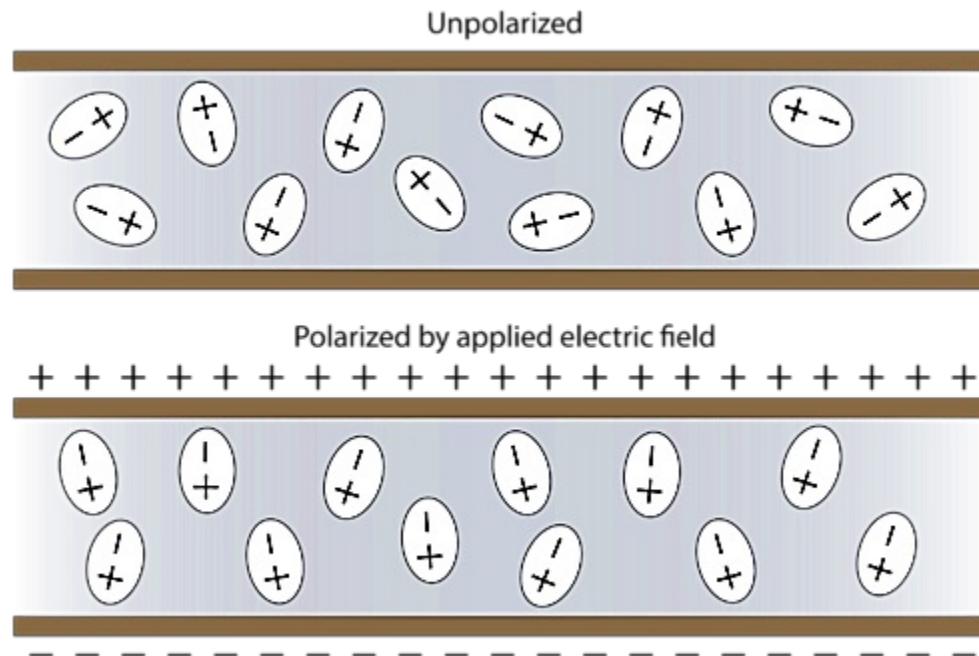
CCl_4



◆ Le molecole polari



Un **composto polare** ha molecole che reagiscono ad un campo elettrico o magnetico esterno orientandosi rispetto ad esso.



◆ La rappresentazione e previsione dei legami

➤ *Come è possibile interpretare (e prevedere) un legame covalente?*

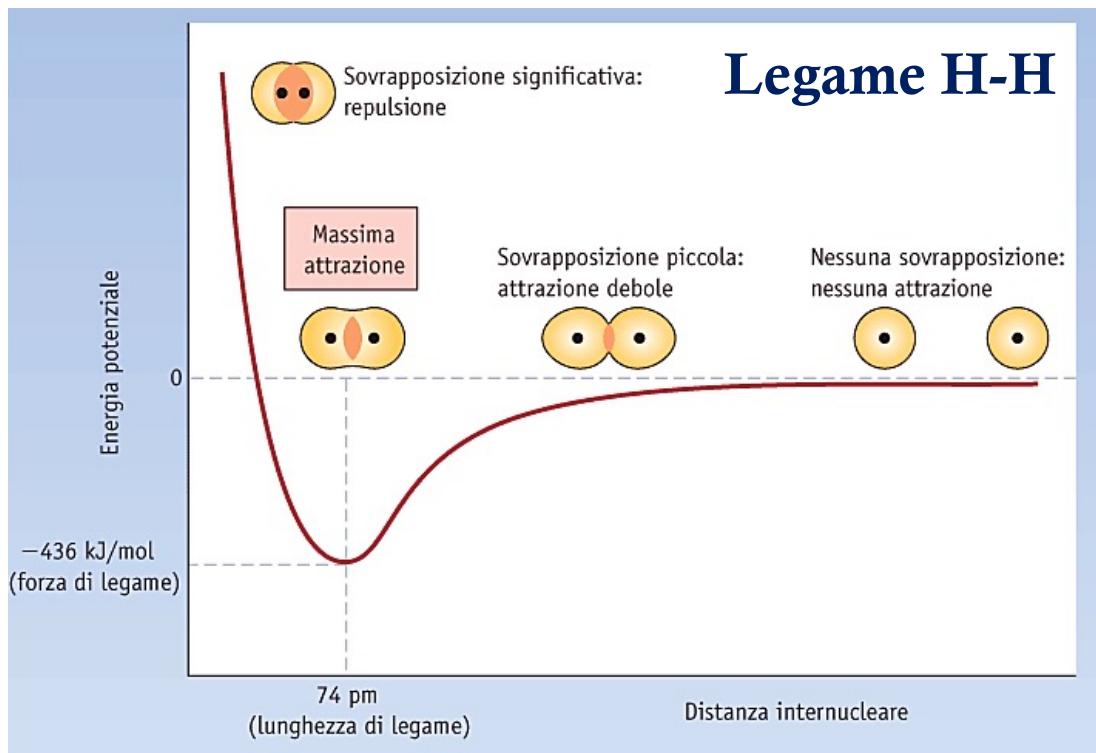
- ✓ *le strutture di Lewis*
- ✓ *la teoria del legame di valenza*
- ✓ *la teoria dell'orbitale molecolare*

La teoria VSEPR rappresenta un modo semplice per prevedere le geometrie molecolari, ma non fornisce indicazioni sulla distribuzione elettronica nei legami covalenti. COSA ACCADE AGLI ORBITALI?



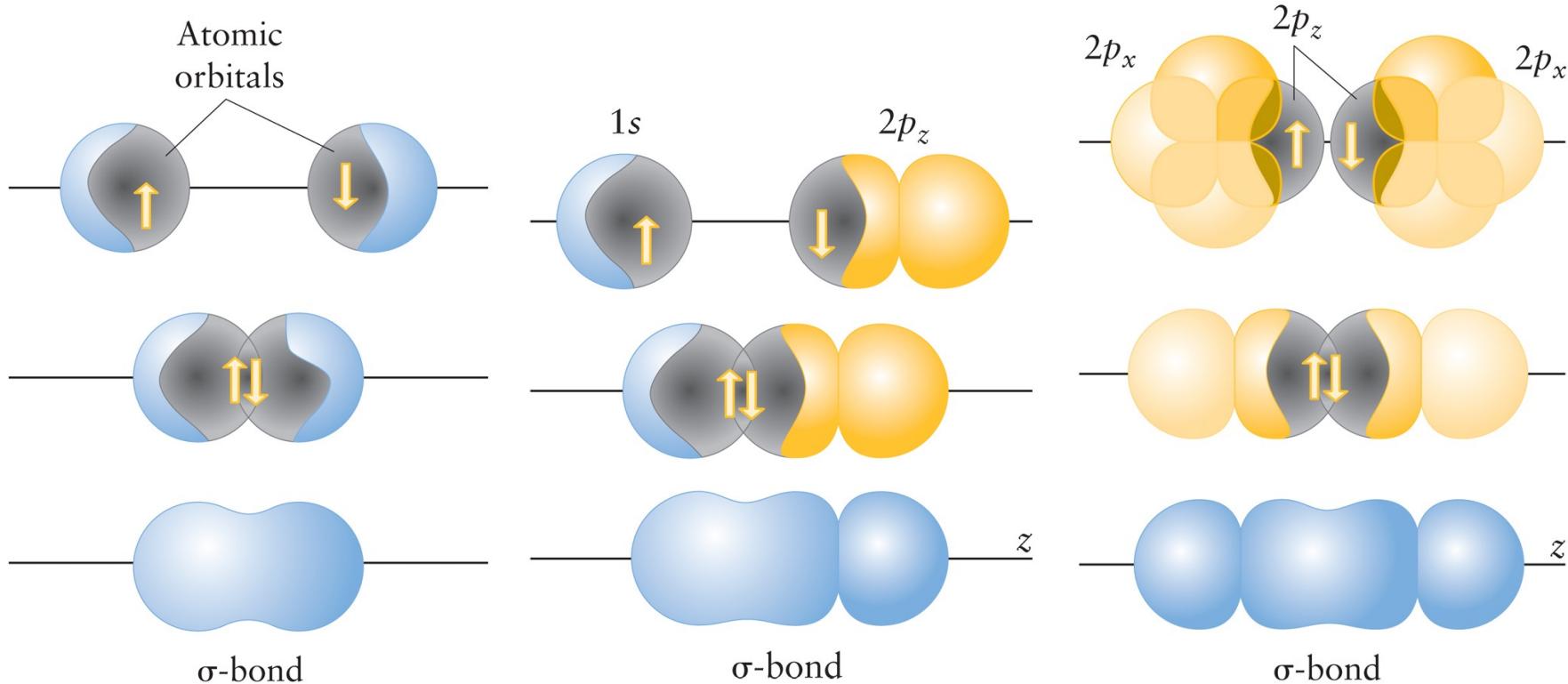
La teoria del legame di valenza (VB)

La teoria del legame di valenza fornisce una semplice rappresentazione degli orbitali contenenti elettroni che vengono condivisi quando si forma un legame covalente. Questo si forma quando gli atomi si avvicinano talmente tanto da permettere la sovrapposizione degli orbitali di valenza. Gli elettroni risultano pertanto appaiati in orbitali sovrapposti attratti dai nuclei di entrambi gli atomi.



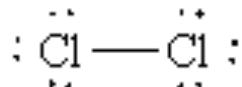
✓ Il legame σ

Gli orbitali si sovrappongono lungo *l'asse internucleare*: la *densità elettronica* è localizzata lungo questo asse.



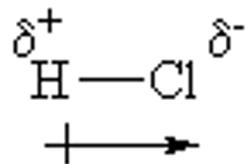
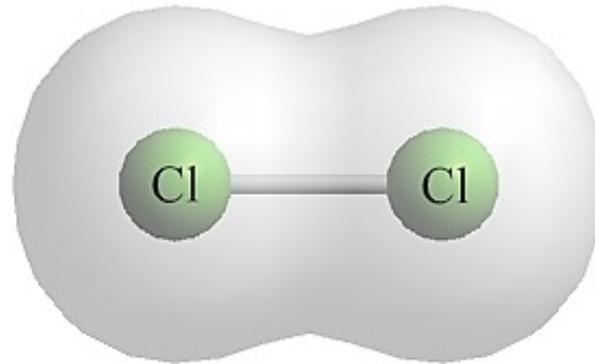
✓ Il legame σ polare o apolare

Gli orbitali si sovrappongono lungo *l'asse internucleare*: la *densità elettronica* è localizzata lungo questo asse.



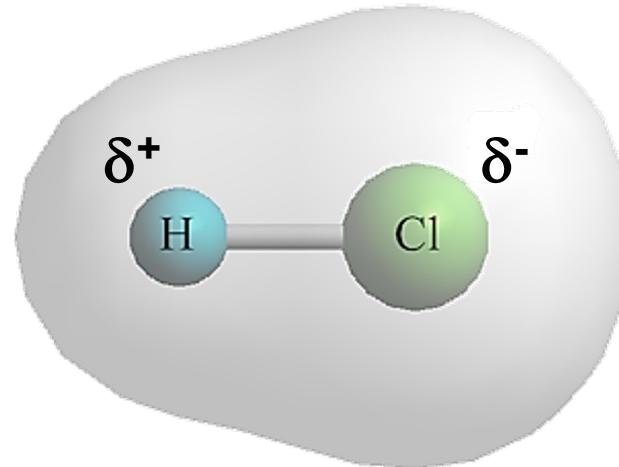
LEGAME σ NON POLARE

densità di carica distribuita
uniformemente



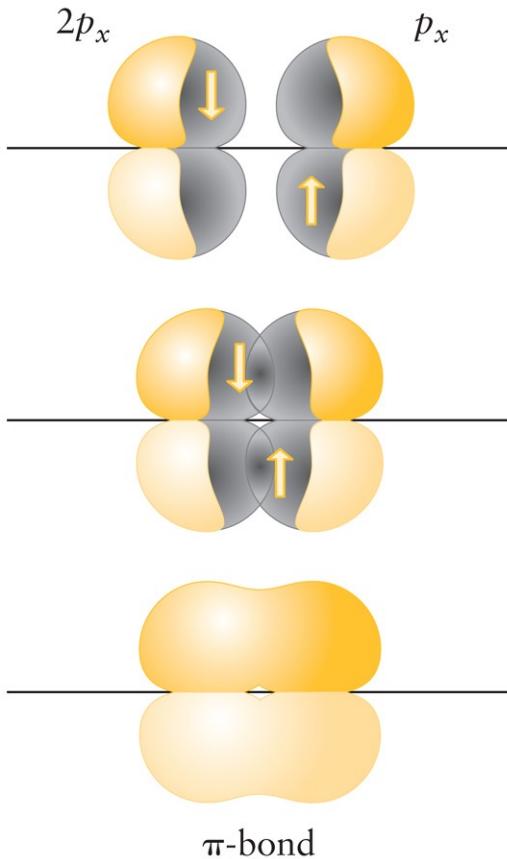
LEGAME σ POLARE

densità di carica NON distribuita
uniformemente



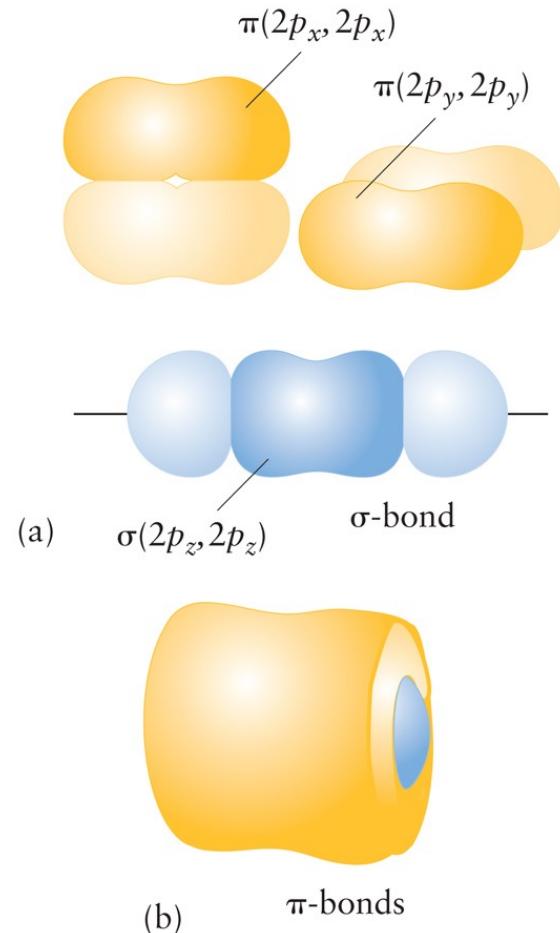
✓ *Il legame π*

I due orbitali p_x e p_y si sovrappongono lateralmente generando *due lobi* ai lati dell'asse internucleare.



❖ **Ogni legame π contiene comunque due elettroni!**

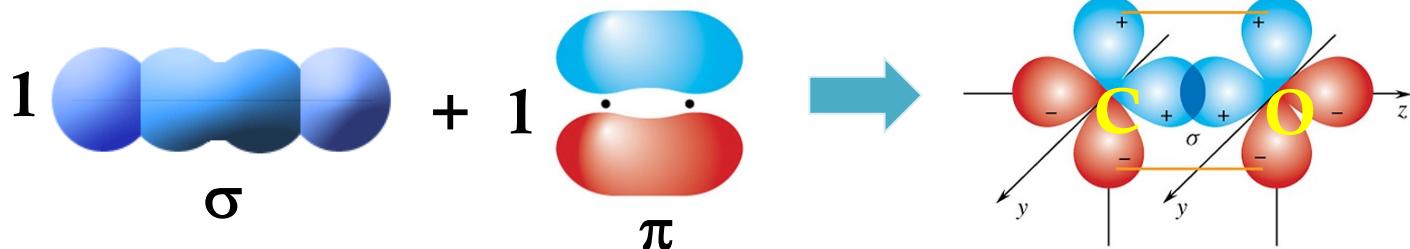
- ✓ il legame singolo è di tipo σ
- ✓ il legame doppio è dato da un legame σ e uno π
- ✓ il legame triplo è dato da un legame σ e due π



Esempi:

LEGAME DOPPIO: $1\sigma + 1\pi$

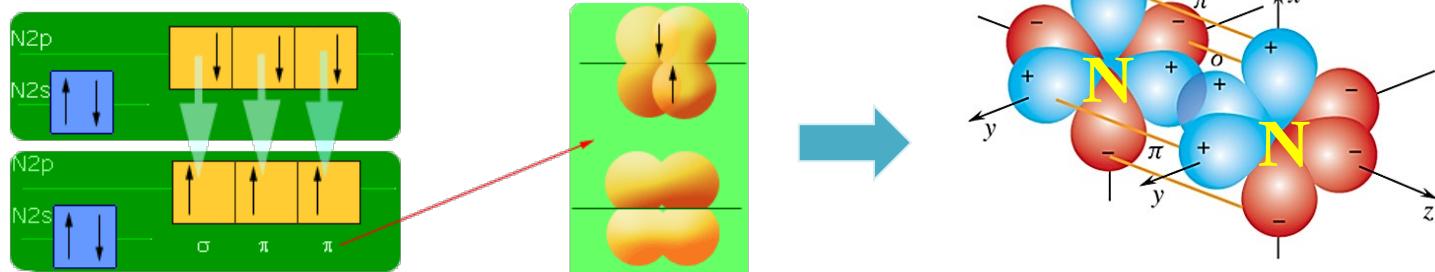
Es: C=O
 $C_A = 1s^2 2s^2 2p^2$
 $O_A: 1s^2 2s^2 2p^4$



I lobi degli orbitali π sovrapposti devono avere stessa fase!

LEGAME TRIPLO: $1\sigma + 2\pi$

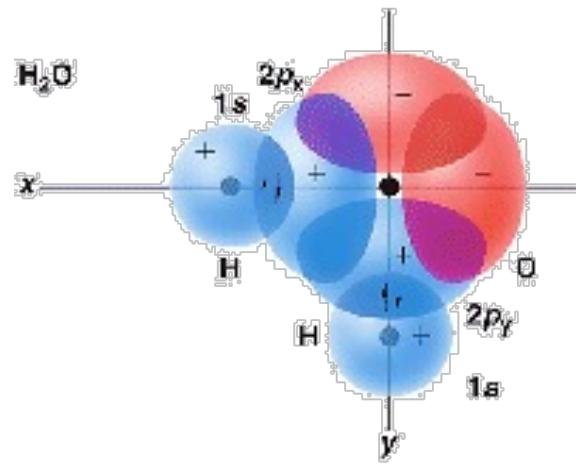
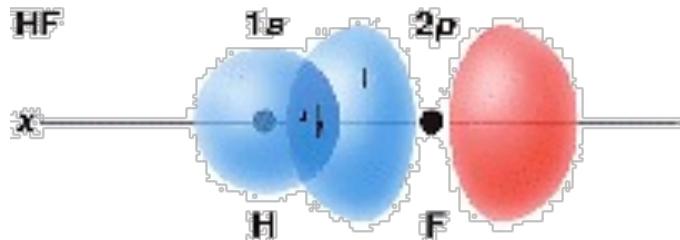
Es: N≡N
 $N_A = 1s^2 2s^2 2p^3$
 $N_A: 1s^2 2s^2 2p^3$



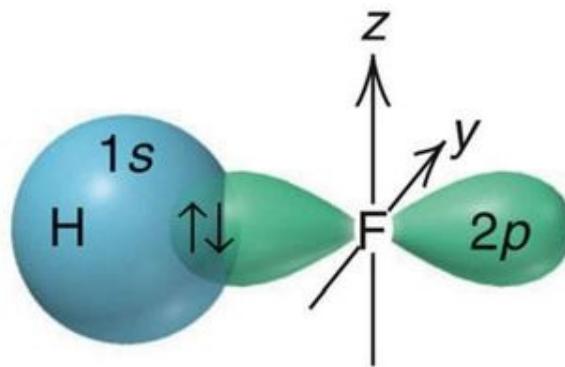
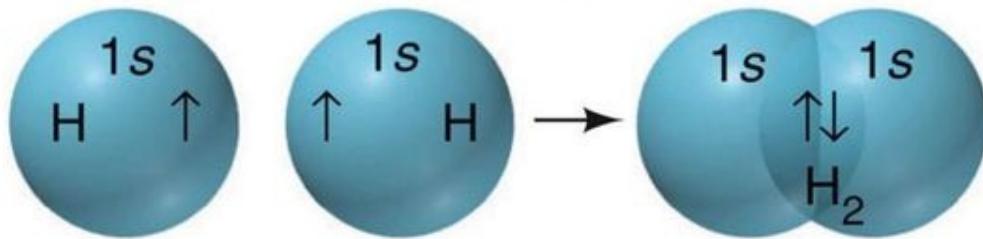
✓ Problemi della teoria VB

La teoria del legame di valenza funziona bene per la descrizione delle molecole biatomiche (es. H-F), ma **nelle molecole poliatomiche non è in grado di interpretare la geometria in modo corretto** (es. H₂O).

Inoltre, non riesce ad interpretare la molecola del metano (CH₄): il C è 2s²2p², quindi apparentemente sono disponibili solo 2 elettroni, e non 4. Anche volendo “promuovere” un elettrone (2s¹2p³) non si spiegherebbe perché la formazione di 4 legami *identici*, con elettroni localizzati in orbitali *differenti*.

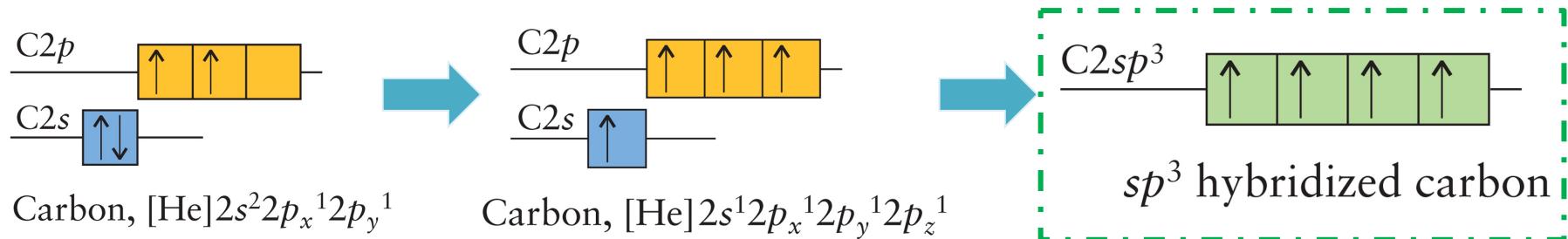


✓ Problemi della teoria VB



❖ Gli orbitali ibridi

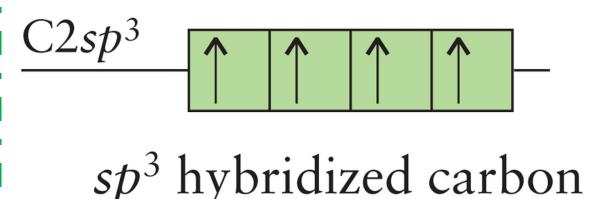
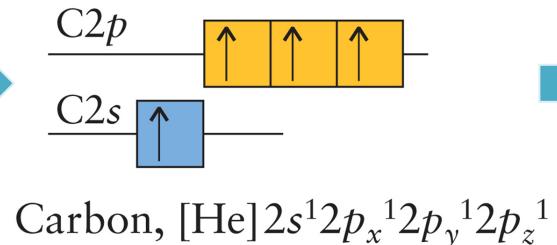
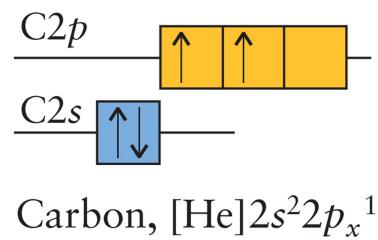
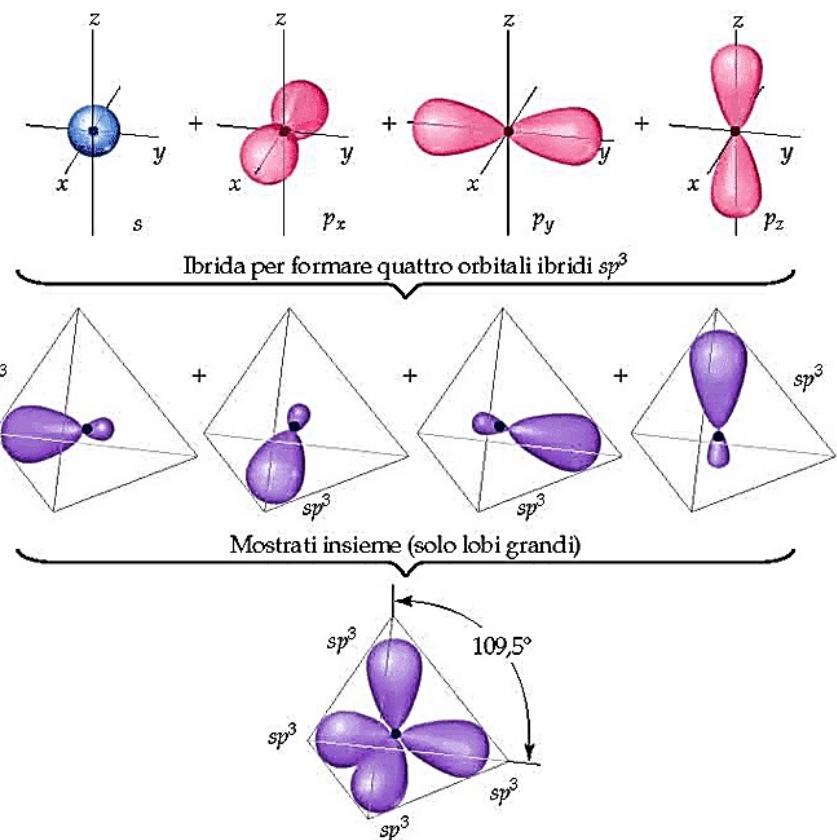
Gli orbitali sono equazioni matematiche, e un sistema di equazioni può essere trasformato in un sistema equivalente tramite opportune *combinazioni lineari*. Linus Pauling pensò che una opportuna combinazione di 1 orbitale *s* e 3 orbitali *p* potesse dare un set di 4 orbitali (chiamati *orbitali ibridi sp³*) equivalenti tra loro in energia:



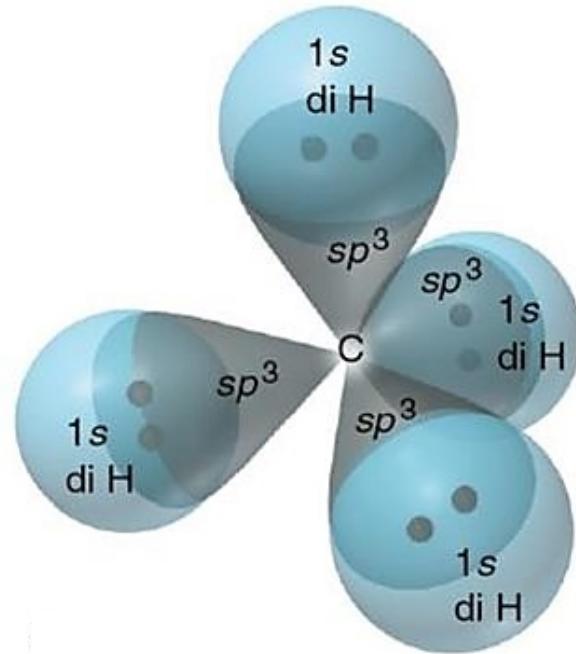
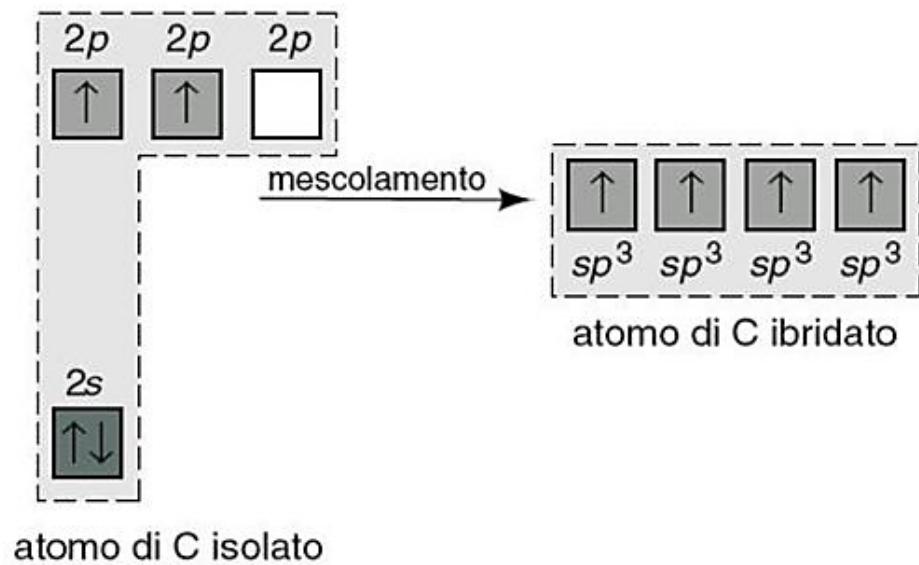
✓ Geometria tetraedrica

Esempio dell'ibridazione degli orbitali del C:

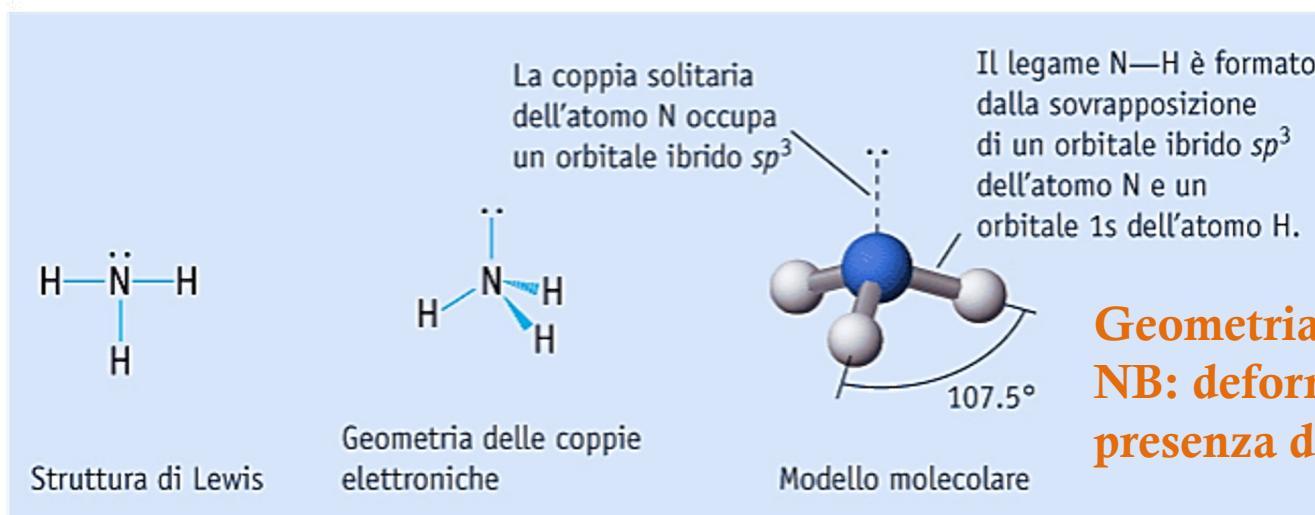
L'ibridazione degli orbitali spiega la geometria molecolare!!



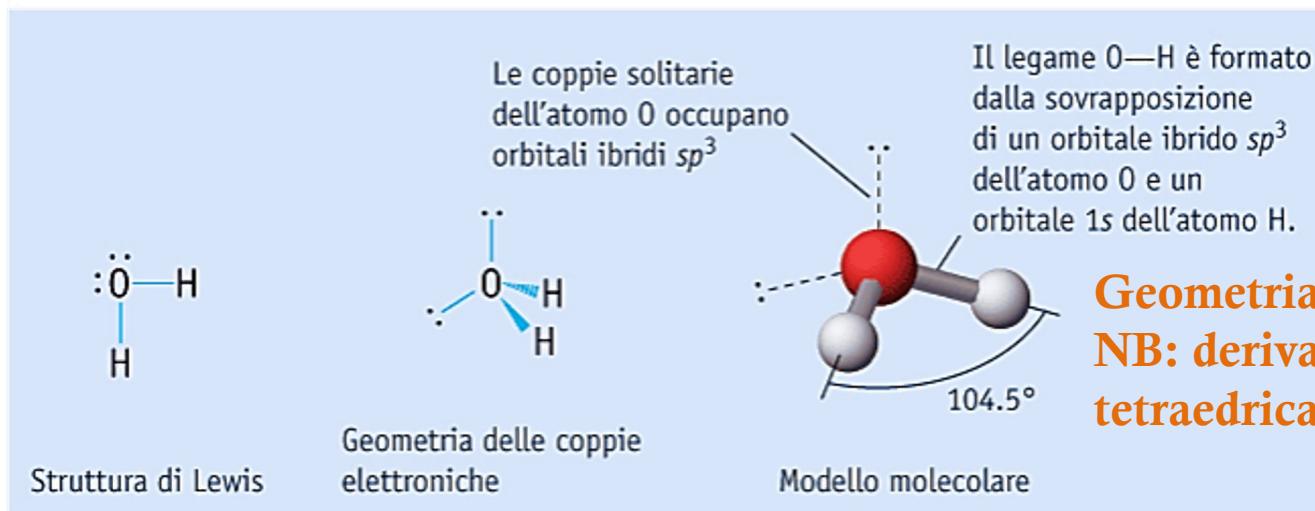
Gli orbitali ibridi sp^3 del C in CH_4



Anche altre molecole possono essere interpretate tramite l'uso degli orbitali ibridi sp^3



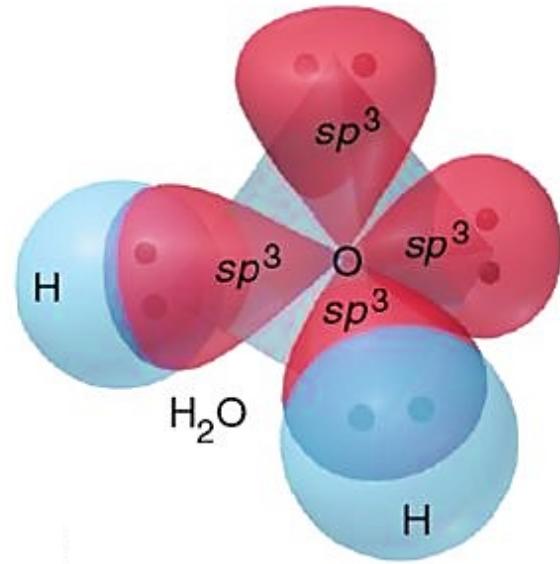
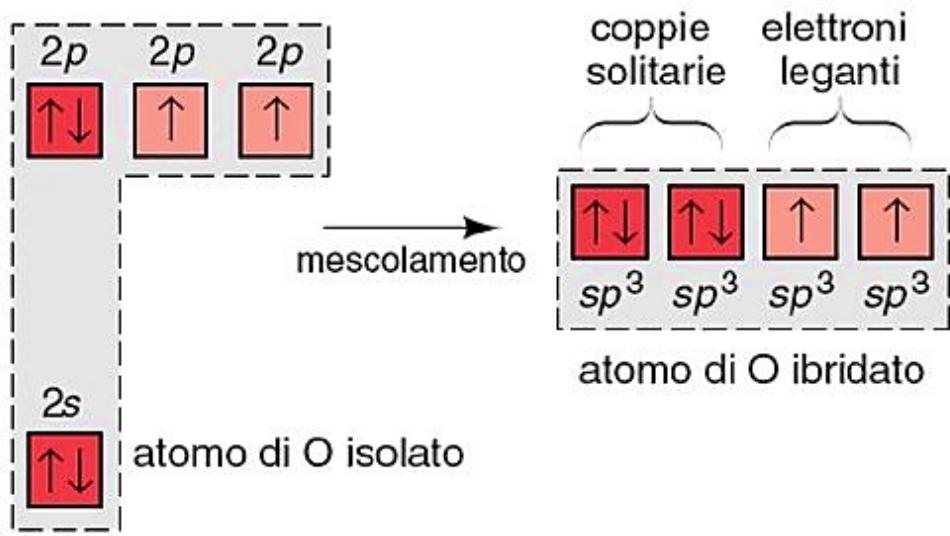
Geometria tetraedrica
NB: deformata per la presenza del lone pair



Geometria angolata
NB: derivata dalla tetraedrica



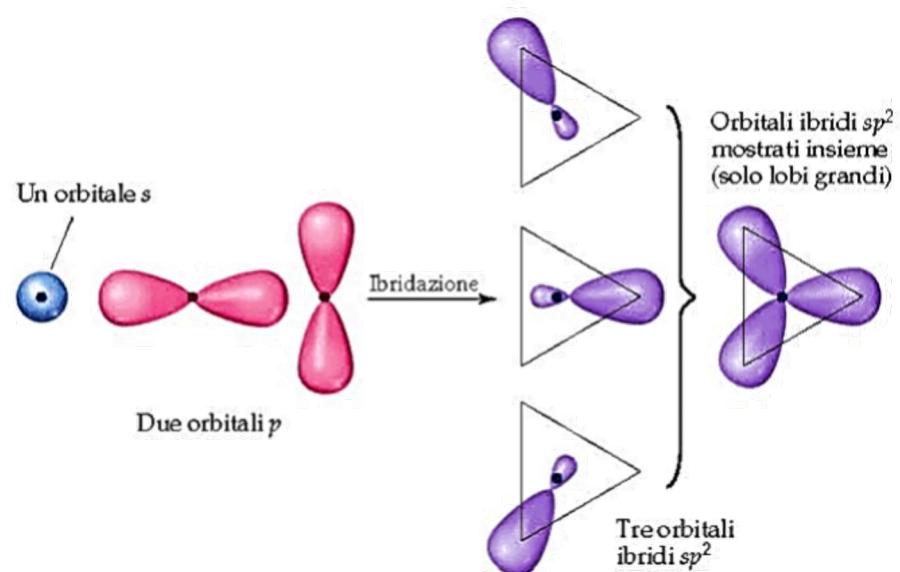
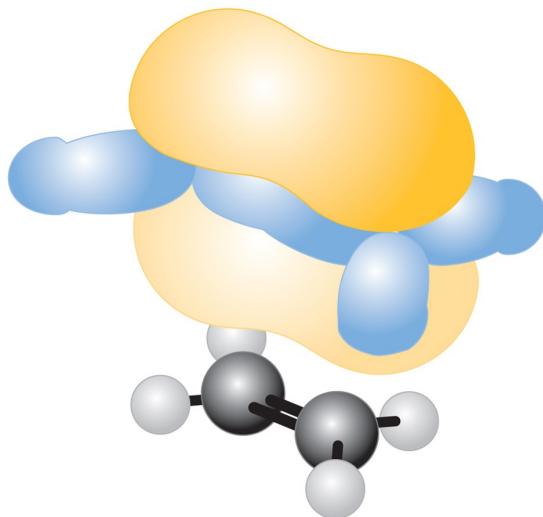
Gli orbitali ibridi sp^3 dell'O in H_2O



✓ Geometria trigonale planare

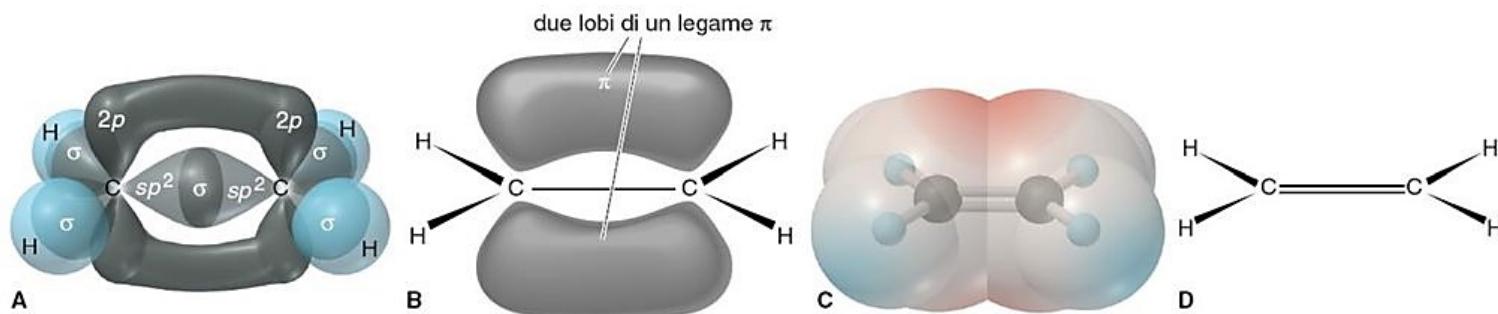
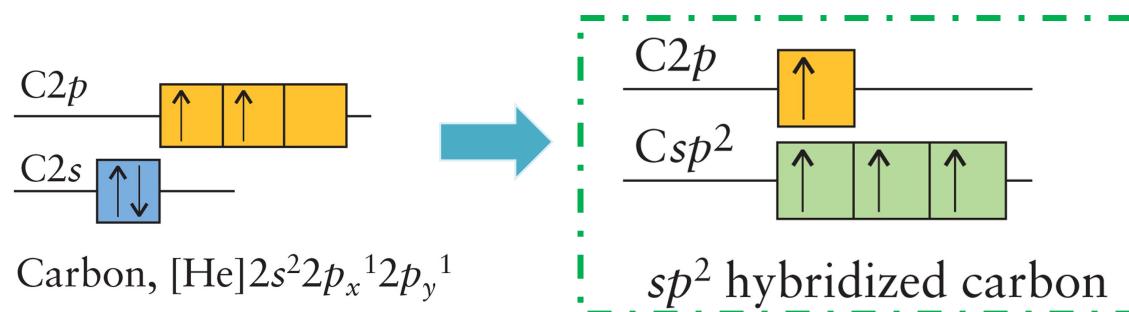
La **geometria trigonale planare** può invece venire interpretata tramite ibridazione a formare gli **orbitali sp^2** , dati appunto dalla combinazione di **un orbitale s** e **2 orbitali p** .

Essi giacciono su uno stesso piano e hanno tra loro angoli di 120° . Rimane un orbitale p , ortogonale agli altri, che può essere utilizzato per un legame π (legame doppio) → per es. etilene:
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



Esempio dell'ibridazione degli orbitali del C nell' etilene

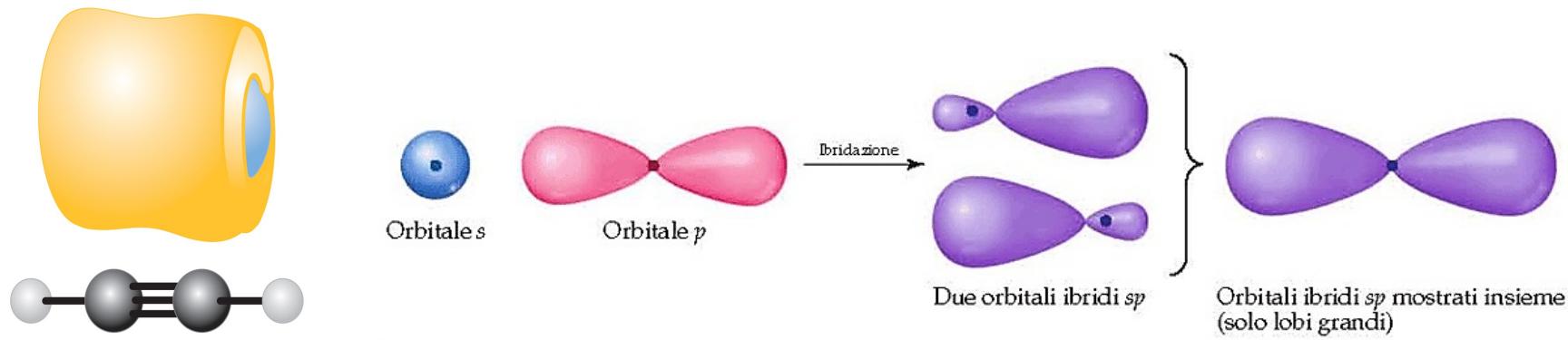
Etilene: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



✓ Geometria lineare

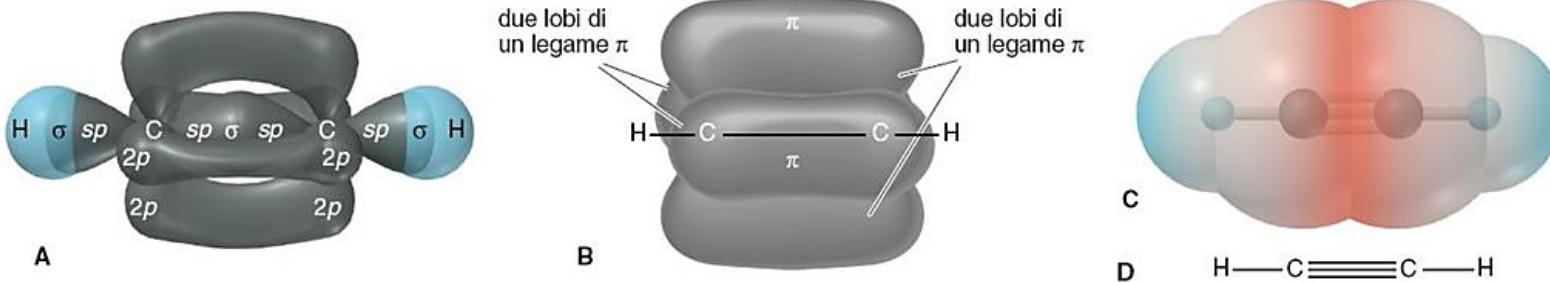
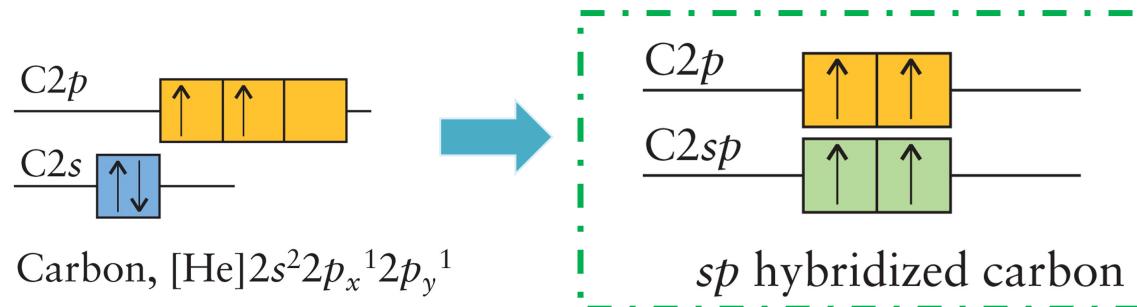
Combinando un orbitale *s* ed un orbitale *p* si ottengono gli *orbitali sp*, che formano un angolo di 180° tra di loro.

Questo set di orbitali genera molecole con *geometrie lineari*. In questo caso, **rimangono** fuori dal set 2 orbitali *p*, **ortogonali tra di loro nonché ai 2 sp**. Gli orbitali *p* avanzati possono essere impiegati per 2 orbitali π (*legame triplo*) → per es. acetilene: CH≡CH

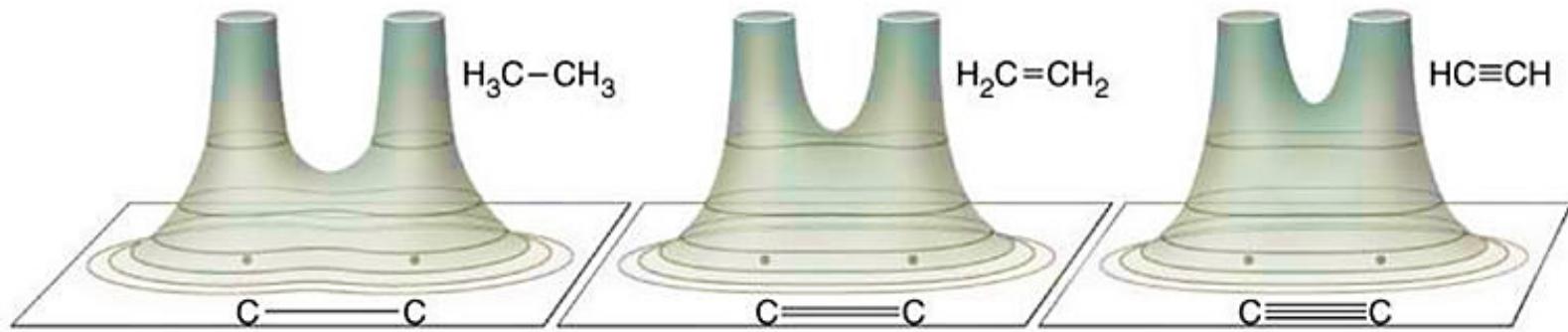


Esempio dell'ibridazione degli orbitali del C nell'acetilene

Acetilene: $\text{CH}\equiv\text{CH}$



✓ *Confronto: densità elettronica e ordine di legame*



✓ Riassumendo...

Tabella 11.1 Composizione e orientamento degli orbitali ibridi

	Lineare	Planare trononale	Tetraedrica	Bipiramidale trononale	Otaedrica
Orbitali atomici mescolati	un <i>s</i> un <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>sp</i> ²	quattro <i>sp</i> ³	cinque <i>sp</i> ³ <i>d</i>	sei <i>sp</i> ³ <i>d</i> ²
Orbitali non ibridati restanti	due <i>p</i>	uno <i>p</i>	nessuno	quattro <i>d</i>	tre <i>d</i>
Orientamento					



◆ La teoria degli orbitali molecolari (MO)

In questa teoria si suppone che gli elettroni, in una molecola, non appartengano più ai singoli *orbitali atomici*, ma piuttosto siano localizzati in nuove entità diffuse (*orbitali molecolari*) che comprendono l'intera molecola.

Tali nuovi orbitali possono venire calcolati con l'approssimazione detta **LCAO** (*Linear Combination of Atomic Orbitals*): gli OM sono dati da un'opportuna combinazione lineare delle funzioni d'onda degli OA. Si considerano i nuclei fissi intorno alla loro posizione di equilibrio (data la loro grande massa rispetto agli e⁻) e si descrivono gli elettroni calcolando la loro funzione d'onda Ψ (*principio di Born-Oppenheimer*).

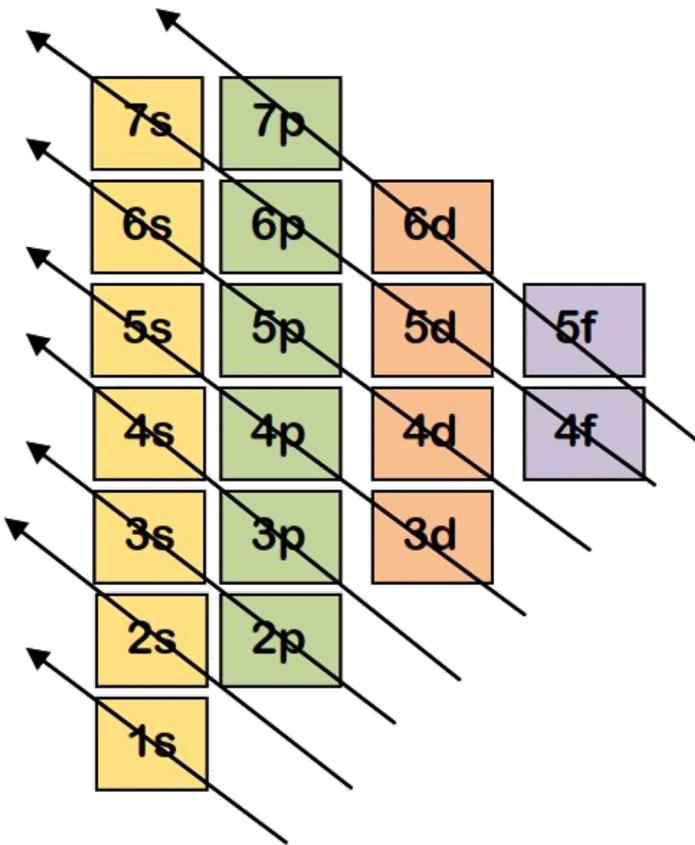


- In altre parole, a livello quantomeccanico la molecola è visualizzata come un insieme di nuclei circondati da OM delocalizzati.
- La somma delle funzioni d'onda degli orbitali atomici produce le funzioni d'onda degli orbitali molecolari.
- **Se le funzioni d'onda si combinano positivamente** (*interferenza costruttiva*) si forma un ***MO legante*** Ψ^2 (**c'è una regione di elevata densità di carica tra i nuclei**).
- **Se le funzioni d'onda si combinano negativamente** (*si annullano, interferenza distruttiva*) si forma un ***MO antilegante*** Ψ^{*2} (**si ha un nodo tra i nuclei, ovvero una regione di densità elettronica zero**).



❖ Regole MO

1. Le combinazioni lineari devono avvenire tra OA di energia non dissimile (di solito, si considerano solo quelli del guscio di valenza)
2. La combinazione di n OA dà luogo a n OM.
3. Si ottiene un nuovo set di orbitali il cui riempimento avviene in base al principio di *Aufbau*
4. Il numero di legami nella molecola è dato dalla differenza [legame – antilegume] (*ordine di legame*)

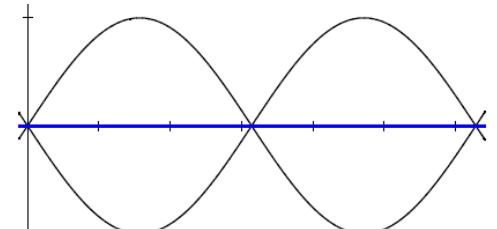


Esempio: l'idrogeno

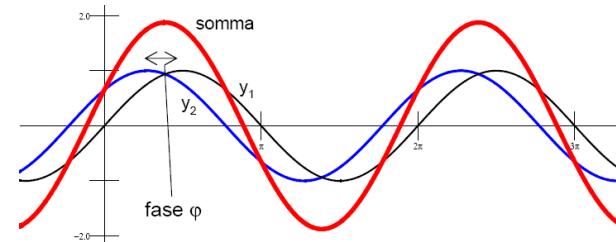
Legame: H_2

LCAO dei due orbitali $1s$ dei due atomi di idrogeno H_A e H_B

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_{\text{OM}}^* = [\Psi_{\text{A}(1s)} - \Psi_{\text{B}(1s)}] \\ \Psi_{\text{OM}} = [\Psi_{\text{A}(1s)} + \Psi_{\text{B}(1s)}] \end{array} \right.$$



interferenza distruttiva



interferenza costruttiva

Ψ_{OM} = funzione d'onda molecolare (senza significato fisico)

Ψ^2_{OM} = funzione PROBABILITÀ: VISUALIZZA le zone di probabilità elettronica

$$\Psi^2_{\text{OM}} \left\{ \begin{array}{l} \Psi^2_{\text{OM}} = [\Psi_{\text{A}(1s)}^2 - 2\Psi_{\text{A}(1s)} \Psi_{\text{B}(1s)} + \Psi_{\text{B}(1s)}^2] = \text{ORBITALE MOLECOLARE DI ANTILEGAME} \\ \Psi^2_{\text{OM}} = [\Psi_{\text{A}(1s)}^2 + 2\Psi_{\text{A}(1s)} \Psi_{\text{B}(1s)} + \Psi_{\text{B}(1s)}^2] = \text{ORBITALE MOLECOLARE DI LEGAME} \end{array} \right.$$

$\Psi^2_{\text{OM}} = \sigma_{1s}$ (orbitale di antilegame: non c'è carica elettrica tra i due atomi H_A e H_B ($-2\Psi_{\text{A}(1s)} \Psi_{\text{B}(1s)}$))

$\Psi^2_{\text{OM}} = \sigma_{1s}$ (orbitale di legame: c'è addensamento di carica elettrica tra H_A e H_B ($+2\Psi_{\text{A}(1s)} \Psi_{\text{B}(1s)}$))



Legame: H₂

Secondo la teoria degli OM:

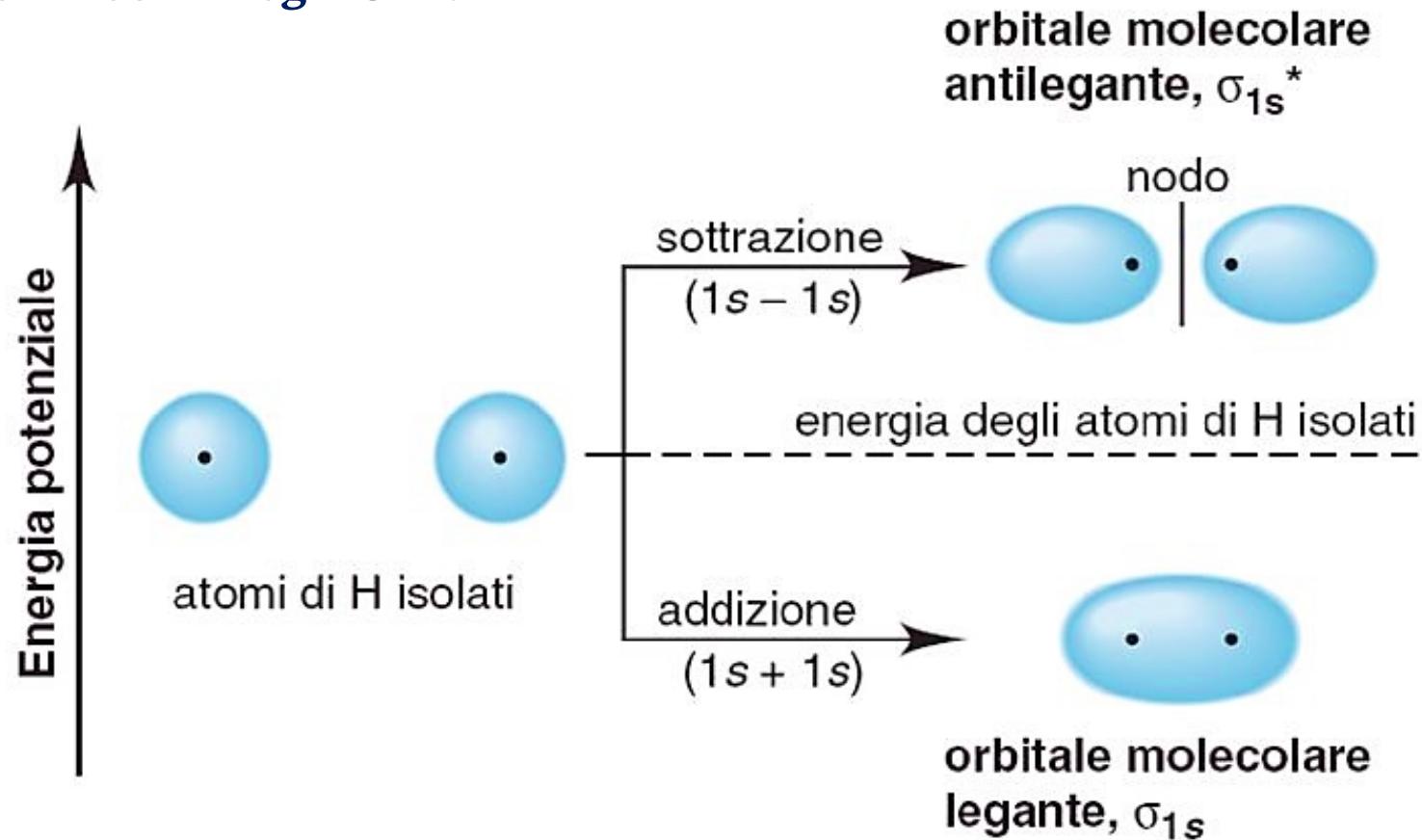
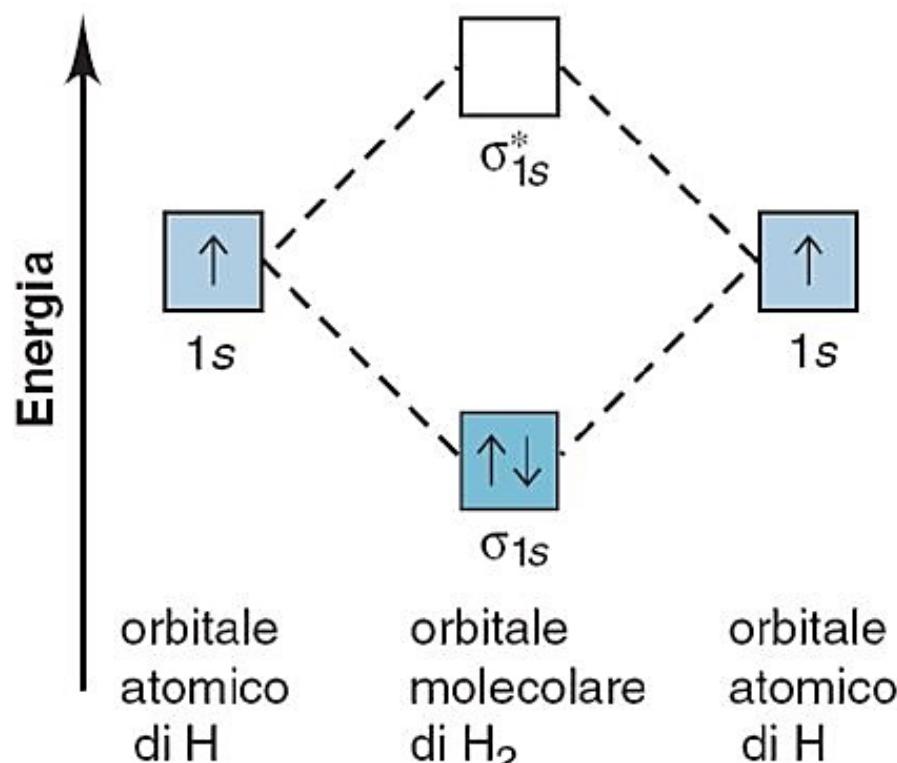
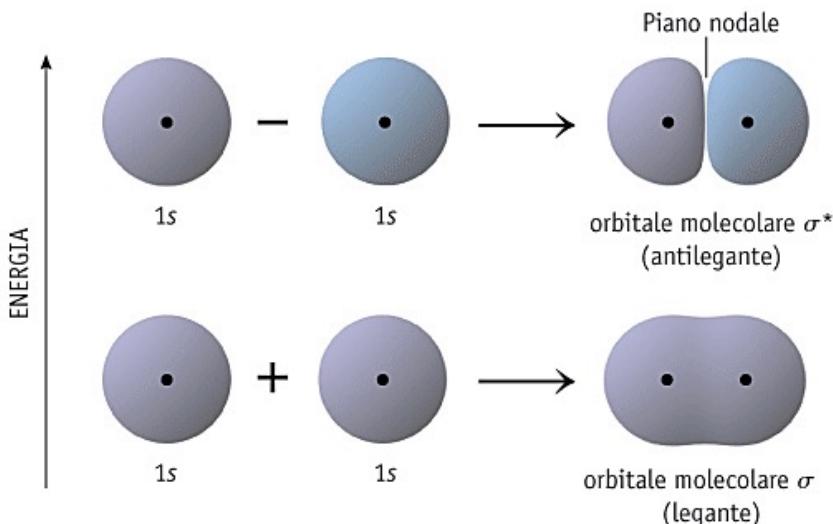


Diagramma degli OM per H₂

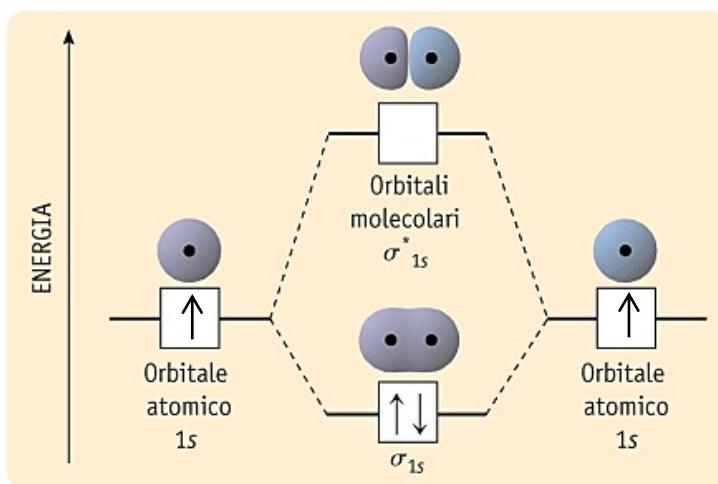


$$\text{ordine di legame in H}_2 = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$$



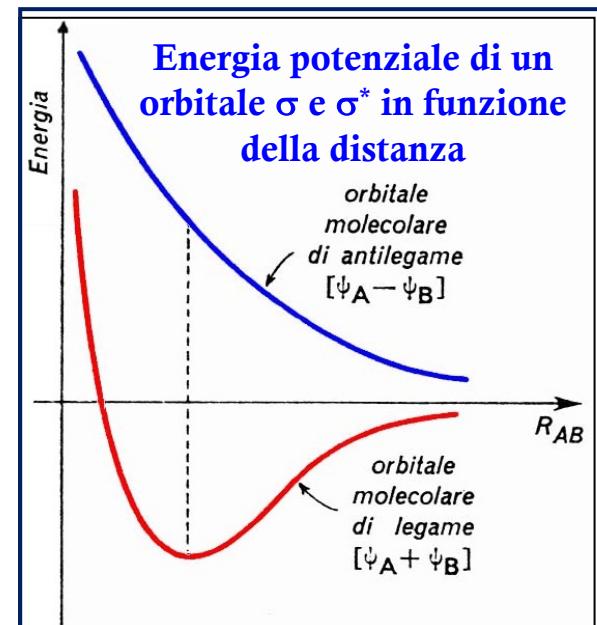
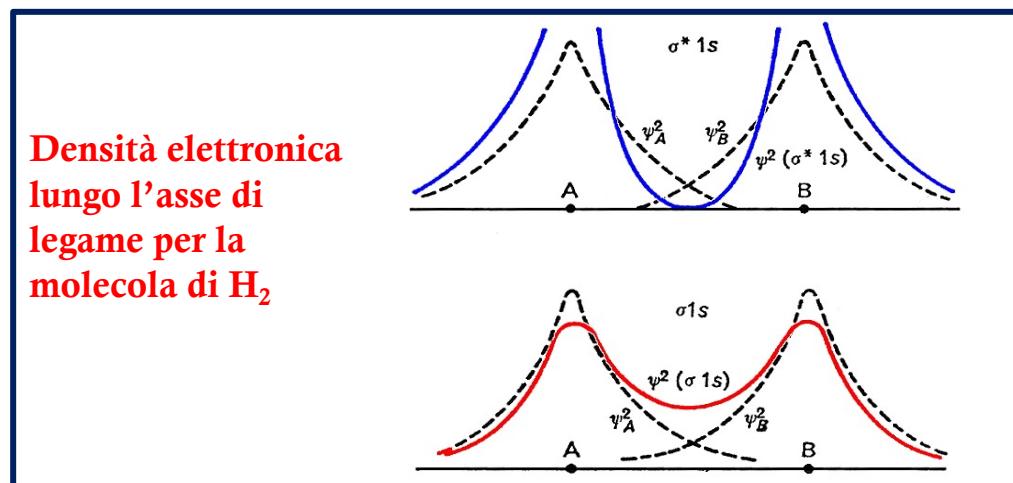


(a)



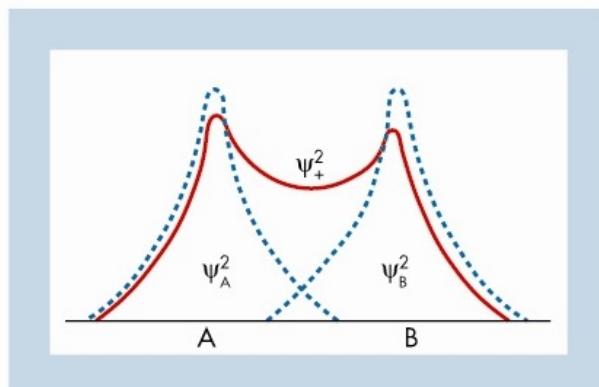
(b) ORDINE DI LEGAME = $2/2 = 1$

Figura 10.17 Orbitali molecolari. (a) Gli orbitali molecolari σ leganti e antileganti sono formati dalla combinazione di due orbitali atomici $1s$ di atomi adiacenti. Si noti che nell'orbitale antilegante è presente un nodo. (Il nodo è un piano sul quale la probabilità di trovare un elettrone è nulla.) (b) Un diagramma di orbitali molecolare per l' H_2 . I due elettroni occupano l'orbitale σ_{1s} , quello a più bassa energia.

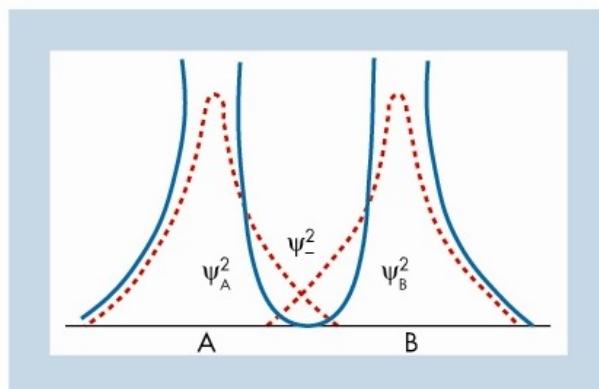


5.25

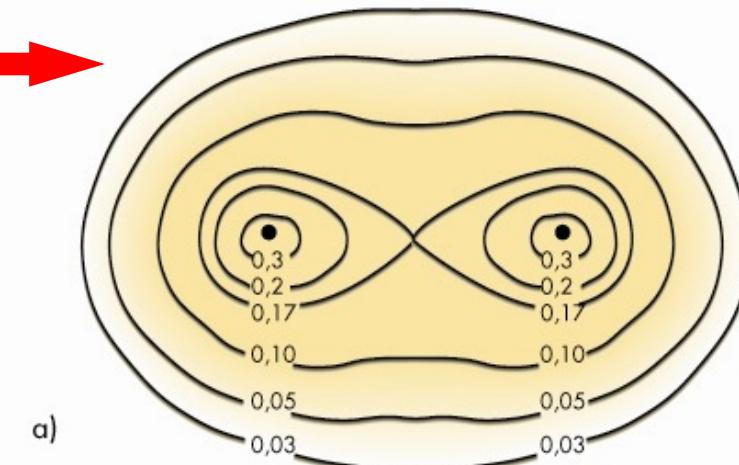
Superfici di isodensità elettroniche: a) orbitale molecolare ψ_+ , b) orbitale molecolare ψ_-



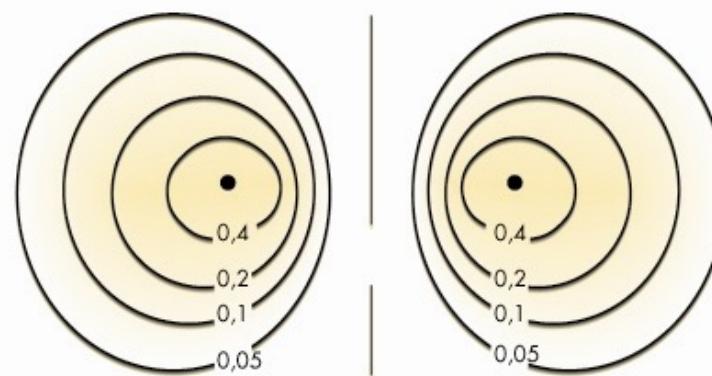
a)



b)



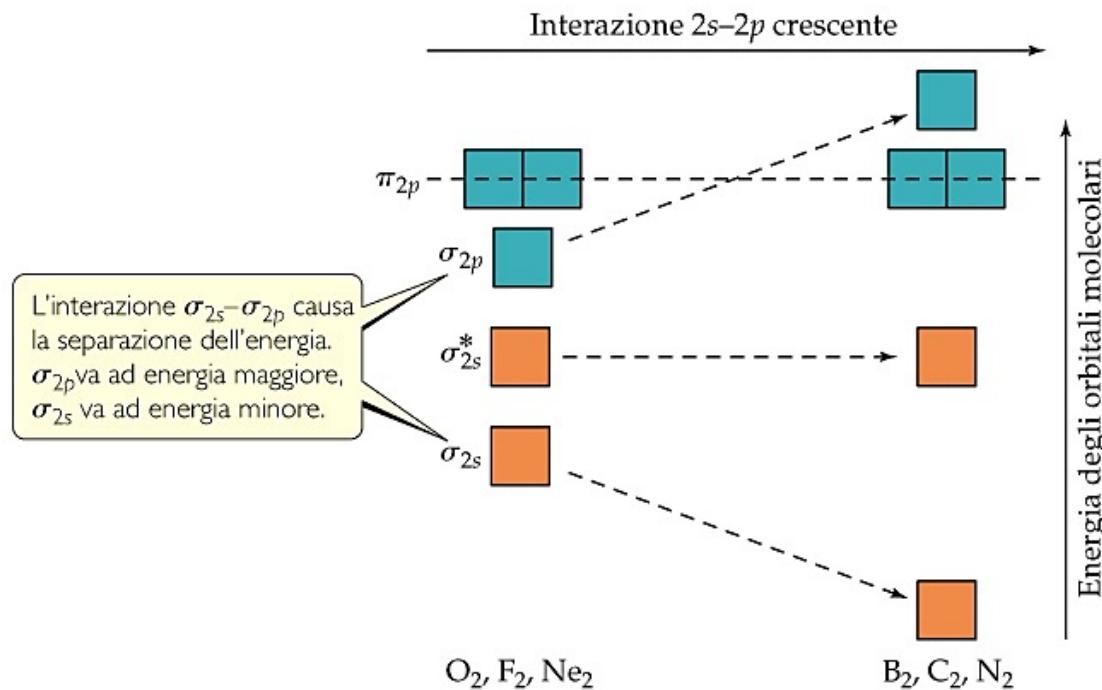
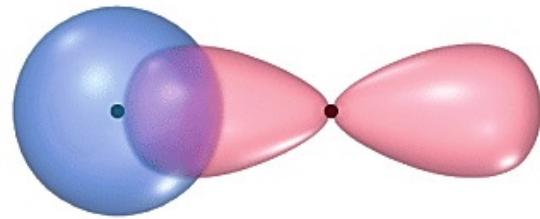
a)



b)



✓ *Ordine degli orbitali molecolari*



▲ FIGURA 9.42 Interazione degli orbitali atomici 2s e 2p.

Gli orbitali di antilegame hanno una energia maggiore rispetto a quella degli orbitali di legame e atomici.



✓ *Ordine degli orbitali molecolari*

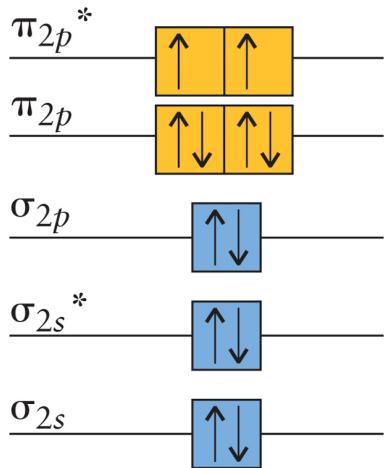
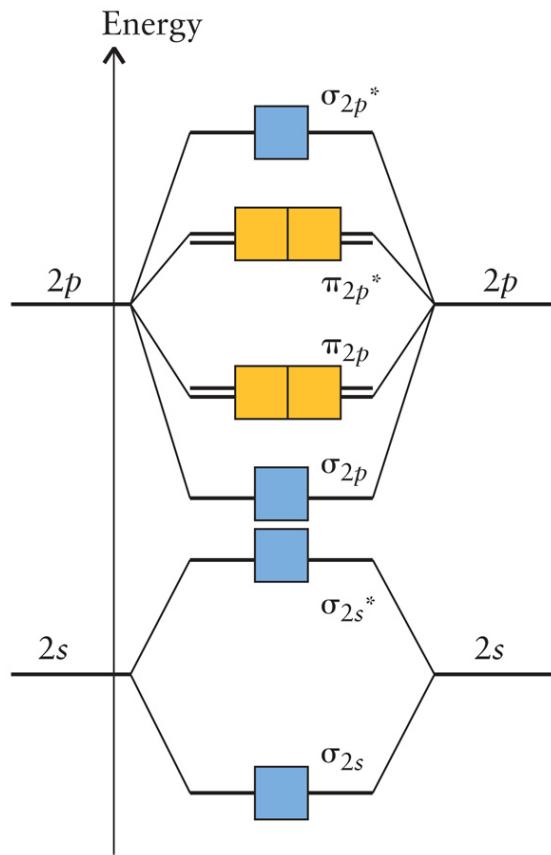
Grande interazione 2s–2p			Piccola interazione 2s–2p		
B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
σ_{2p}^*					
π_{2p}^*					
σ_{2p}					
π_{2p}					
σ_{2s}^*					
σ_{2s}					
Ordine di legame	1	2	3	2	1
Entalpia di legame (kJ/mol)	290	620	941	495	155
Lunghezza di legame (Å)	1,59	1,31	1,10	1,21	1,43
Comportamento magnetico	Paramagnetico	Diamagnetico	Diamagnetico	Paramagnetico	Diamagnetico

▲ FIGURA 9.43 Configurazioni elettroniche degli orbitali molecolari e alcuni dati sperimentali per le molecole biatomiche del secondo periodo.



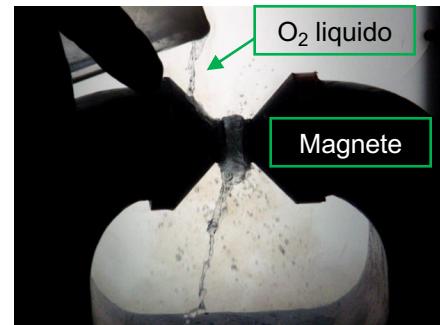
Esempio: l'ossigeno

L'ossigeno (N.A. 8, gruppo VI) ha sei elettroni di valenza (in O_2 , dodici in tutto) → i quattro orbitali atomici (un s e 3 p) generano otto orbitali molecolari.



Oxygen, O_2

L'ossigeno ha degli elettroni spaiati: è **paramagnetico**



✓ Il paramagnetismo

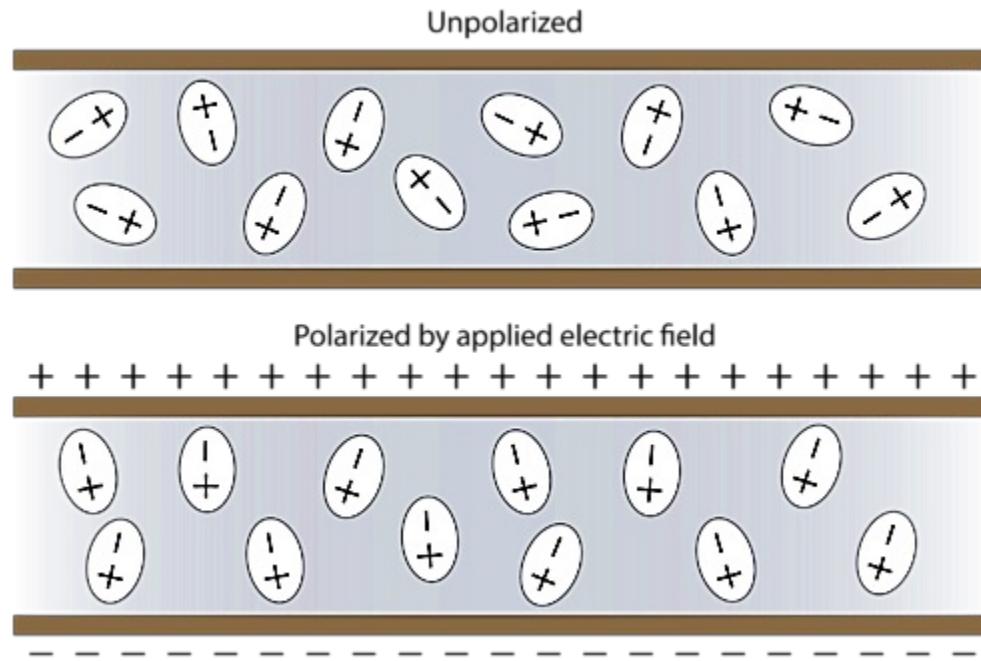
Il paramagnetismo è una forma di magnetismo che alcuni materiali mostrano solo in presenza di campi magnetici, e si manifesta con una magnetizzazione avente stessa direzione e verso di quella associata al campo esterno applicato al materiale paramagnetico stesso.

I materiali paramagnetici sono caratterizzati a livello atomico da **dipoli magnetici** che si allineano con il campo magnetico applicato, venendone debolmente attratti. In particolare, **il paramagnetismo si osserva in quei materiali le cui molecole posseggono un momento di dipolo magnetico proprio** → polarizzazione

Contrariamente ai **materiali ferromagnetici** (che pure sono attratti da campi magnetici), i materiali paramagnetici non conservano la magnetizzazione in assenza di un campo esterno applicato.



Un **composto polare** ha molecole che reagiscono ad un campo elettrico o magnetico esterno orientandosi rispetto ad esso.



L'effetto paramagnetico a carico della molecola di ossigeno è dovuto al fatto che possiede doppietti elettronici spaiati negli orbitali esterni, responsabili dell'effetto.



✓ Il legame metallico secondo la teoria MO

Nei **metalli** si ha la generazione di **orbitali molecolari estesi a tutto il solido**.

Di regola, da n orbitali atomici si ottengono n orbitali molecolari di legame; nel caso dei metalli n è un numero molto grande (es $n = 10^{23}$ per 10 g di rame) e gli orbitali sono molto ravvicinati energeticamente (**banda**).

