

# Capitolo 11

# Teorie del legame covalente



**Anno Accademico:** 2021/2022

**Corso:** Chimica

**Docente:** Prof. Federico Bella

[federico.bella@polito.it](mailto:federico.bella@polito.it)  
0110904640

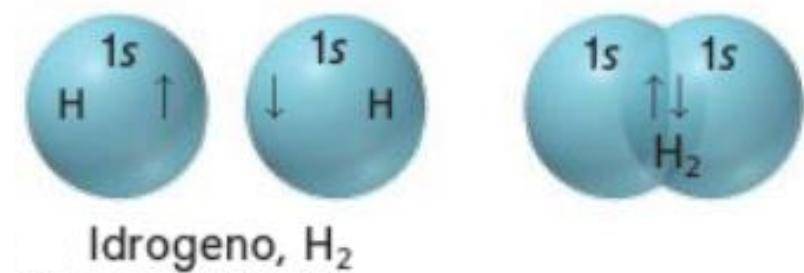


# Teoria del legame di valenza ■

Nonostante la teoria VSEPR spieghi le geometrie molecolari ipotizzando che i gruppi di elettroni tendano a minimizzare le loro repulsioni, essa non spiega come queste geometrie siano interpretabili dal punto di vista delle interazioni fra gli orbitali atomici. Inoltre, nessuno degli orbitali s, p, d e f è orientato secondo alcune delle geometrie VSEPR descritte, come la tetraedrica e la bipiramidale trigonale. La geometria molecolare, inoltre, non basta a giustificare i comportamenti spettrali e magnetici.

Il modello del legame covalente viene quindi approfondito dalla **teoria del legame di valenza** (o teoria VB, *valence bond*). Si forma un legame covalente quando gli orbitali di due atomi si sovrappongono e sono occupati da due elettroni aventi la più alta probabilità di essere localizzati tra i nuclei in avvicinamento. I temi centrali della teoria VB sono:

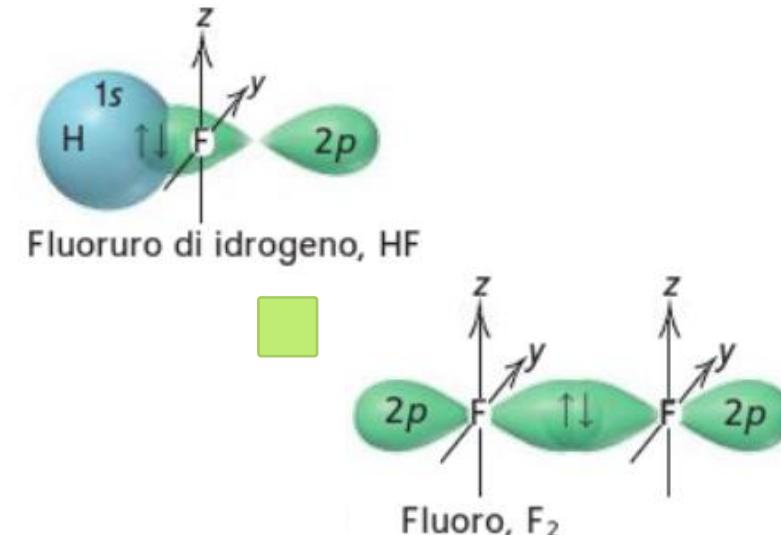
- **Spin opposti della coppia di elettroni:** lo spazio corrispondente alla sovrapposizione orbitalica ha una capacità massima di due elettroni, che devono avere spin opposti. Ad esempio, la formazione di  $\text{H}_2$  prevede che i due atomi di H abbiano ciascun un elettrone nell'orbitale 1s e questi due elettroni devono avere due valori diversi del numero quantico di spin.





# Teoria del legame di valenza/2

- **Sovrapposizione massima degli orbitali di legame:** la forza di legame dipende dall'attrazione esercitata dai nuclei sugli elettroni condivisi, pertanto maggiore è la sovrapposizione degli orbitali, più forte è il legame. L'entità della sovrapposizione dipende dalla forma e dall'orientamento degli orbitali coinvolti. Ad esempio, nel legame H–F si ha che l'orbitale 1s di H si sovrappone all'orbitale 2p semipieno di F lungo il suo asse maggiore. Lo stesso avviene in  $F_2$  lungo l'asse maggiore dei due orbitali 2p.



- **Ibridazione degli orbitali atomici:** occorre trovare un modo per spiegare come orbitali s, p, d e f (aventi forme molto diverse tra loro) possano sovrapporsi e portare alle geometrie molecolari che si osservano in molecole o ioni poliatomici complessi. Ad esempio,  $CH_4$  presenta quattro legami C–H uguali, dove C è l'atomo centrale di una geometria tetraedrica. Un atomo di C ha configurazione elettronica  $[He] 2s^2 2p^2$ : siccome l'orbitale  $2s$  è pieno, il C dovrebbe poter formare solo due legami mediante i due elettroni spaiati negli orbitali  $2p$ . Linus Pauling ipotizzò invece che gli orbitali atomici di valenza in una molecola fossero diversi da quelli negli atomi isolati. Calcoli quantomeccanici indicano che il mescolamento matematico di certe combinazioni di orbitali in un dato atomo dà origine a nuovi orbitali atomici. Gli orientamenti spaziali di questi nuovi orbitali danno origine a legami più stabili e sono compatibili con le geometrie molecolari osservate. Il processo di mescolamento degli orbitali è detto **ibridazione** e i nuovi orbitali atomici sono detti **orbitali ibridi**.



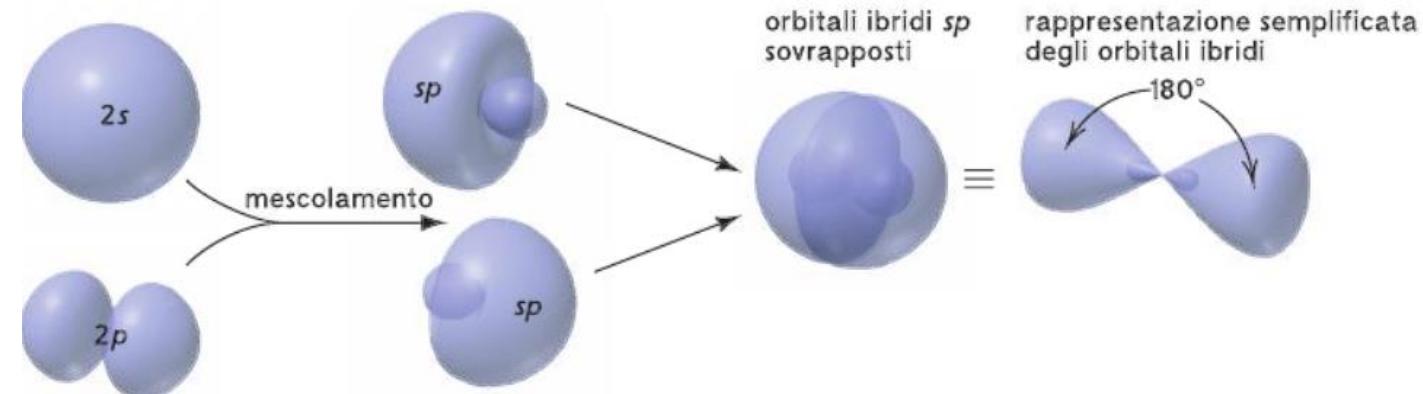
# Tipi di orbitali ibridi

Tre punti essenziali riguardo al numero e tipo di orbitali ibridi sono:

- Il numero di orbitali ibridi ottenuti è uguale al numero di orbitali atomici mescolati.
- Il tipo di orbitali ibridi ottenuti varia in funzione dei tipi di orbitali atomici mescolati.
- La presenza di un certo tipo di orbitale ibrido viene ipotizzata solo dopo aver osservato la sua geometria molecolare.

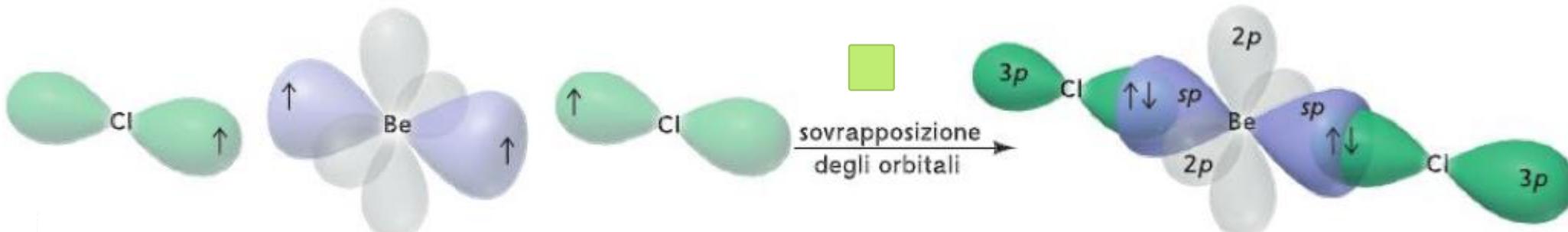
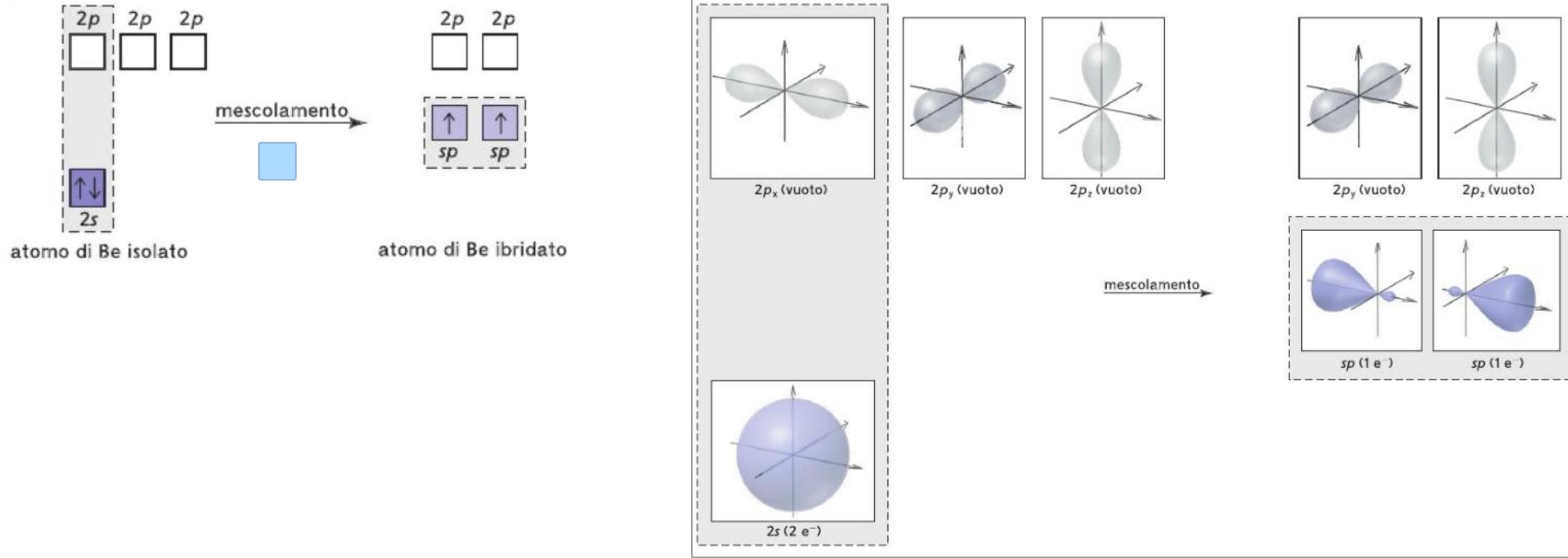
Si distinguono i seguenti comuni **tipi di ibridazione**:

- **Ibridazione sp:** la teoria VB spiega la geometria lineare ipotizzando che il mescolamento di due orbitali non equivalenti (un orbitale s e un orbitale p) dia origine a due orbitali ibridi sp equivalenti separati da un angolo di  $180^\circ$ . L'orbitale ibrido ha un lobo grande e uno piccolo. Gli orientamenti degli orbitali ibridi estendono la densità elettronica nella direzione di legame e minimizzano le repulsioni tra gli elettroni che li occupano. Perciò, sia la forma che l'orientamento massimizzano la sovrapposizione dell'orbitale dell'altro atomo nel legame. Ad esempio, Be è ibridato sp in  $\text{BeCl}_2$ .





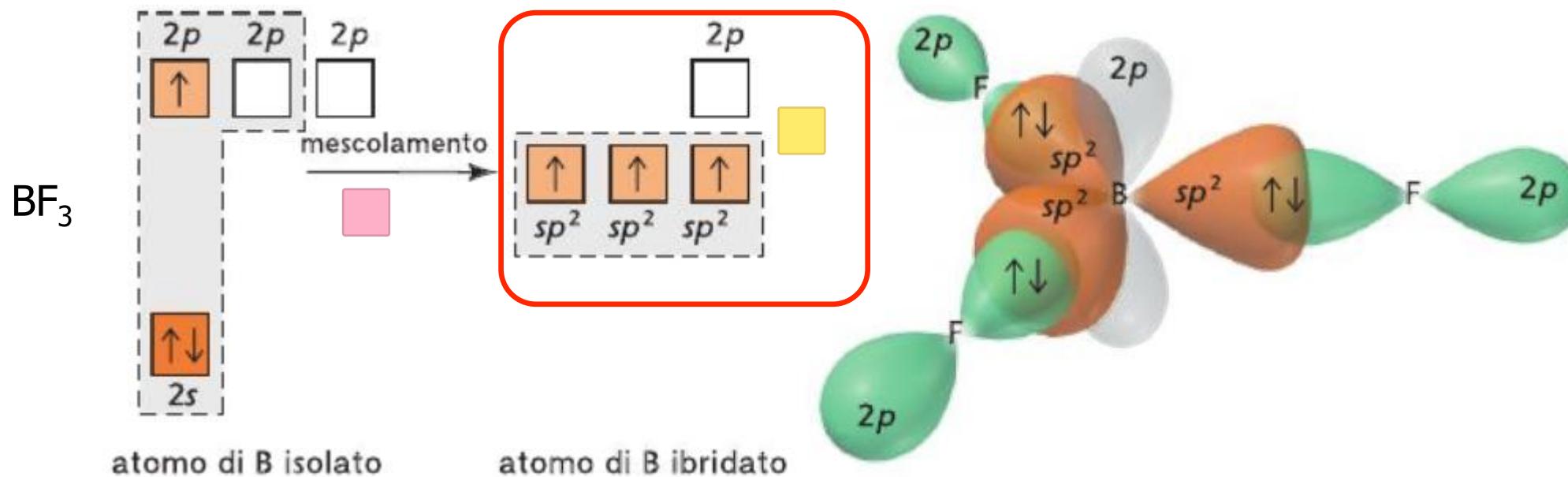
# Tipi di orbitali ibridi/2





# Tipi di orbitali ibridi/3

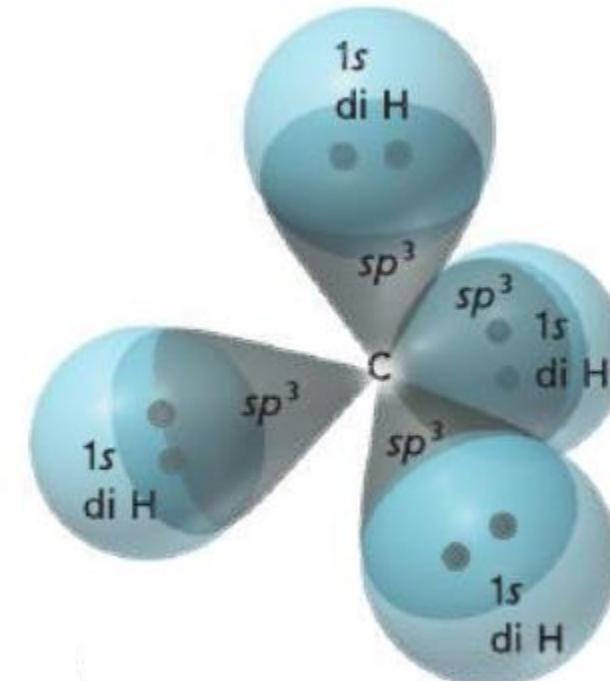
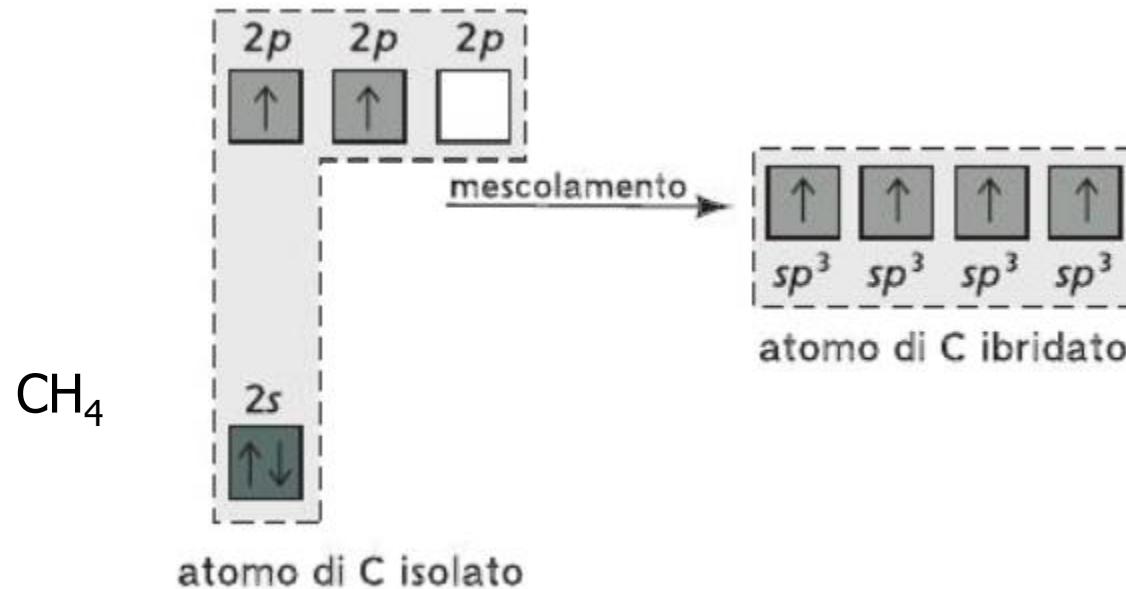
- **Ibridazione  $sp^2$ :** la teoria VB spiega la geometria trigonale planare ipotizzando il mescolamento di un orbitale s e due orbitali p. Si originano tre orbitali ibridi  $sp^2$  equivalenti orientati verso i vertici di un triangolo equilatero. È importante sottolineare che il numero ad apice nella notazione degli orbitali ibridi non indica il numero di elettroni presenti nell'orbitale, ma il numero di orbitali atomici di un dato tipo che si sono mescolati. Ad esempio, B è ibridato  $sp^2$  in  $BF_3$ .





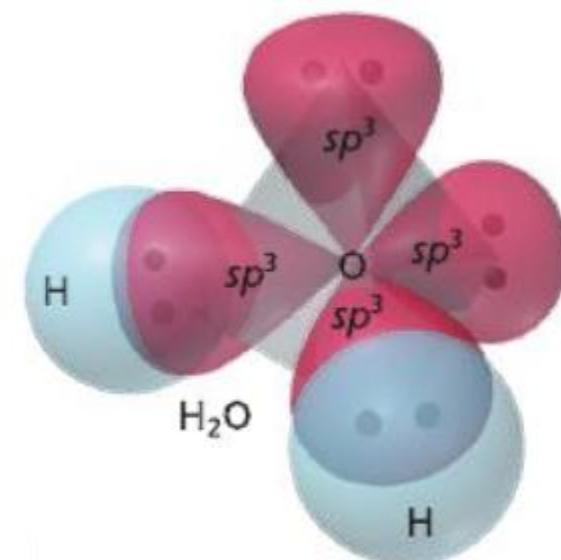
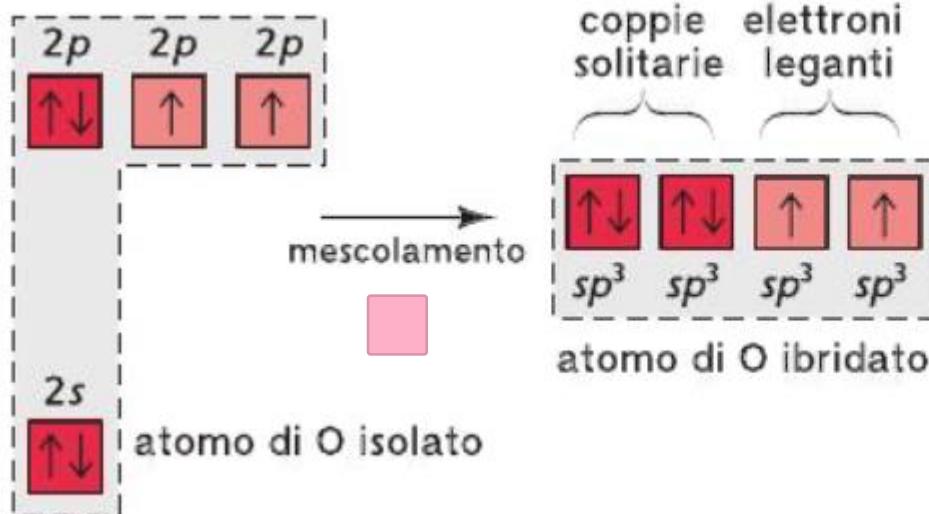
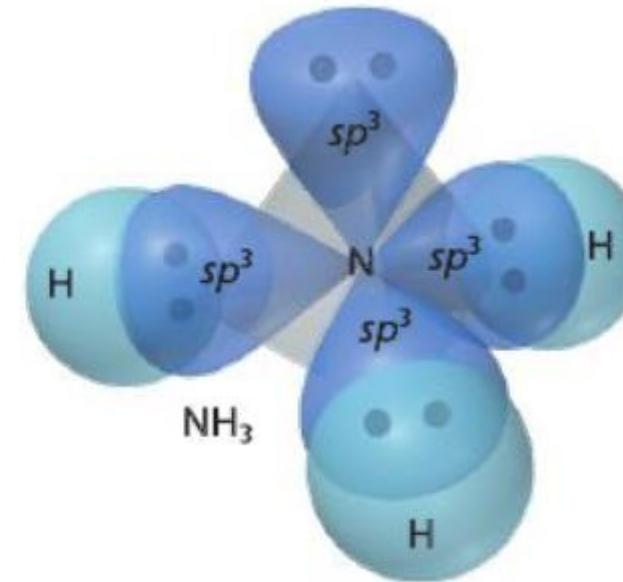
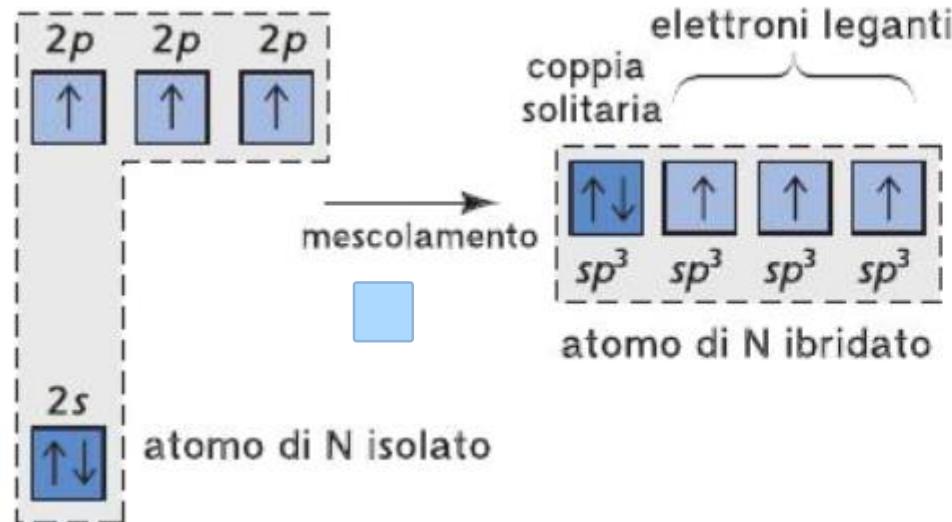
# Tipi di orbitali ibridi/4

- **Ibridazione  $sp^3$ :** la teoria VB spiega la geometria tetraedrica ipotizzando il mescolamento di un orbitale s e tre orbitali p. Si originano quattro orbitali ibridi  $sp^3$  equivalenti orientati verso i vertici di un tetraedro. Ad esempio, C è ibridato  $sp^3$  in  $CH_4$ . Qualora attorno all'atomo centrale ci siano doppietti solitari, questi riempiono ciascuno un orbitale ibrido; ne sono esempi  $NH_3$  e  $H_2O$ .
- Si ricordi che la formazione di legami stabilizza la molecola al punto che, in alcuni casi, un atomo può assumere configurazioni elettroniche meno stabili, che tuttavia gli consentono di formare un maggior numero di legami. Il processo con cui un atomo trasferisce un elettrone da un orbitale saturo ad un orbitale vuoto prende il nome di promozione elettronica.





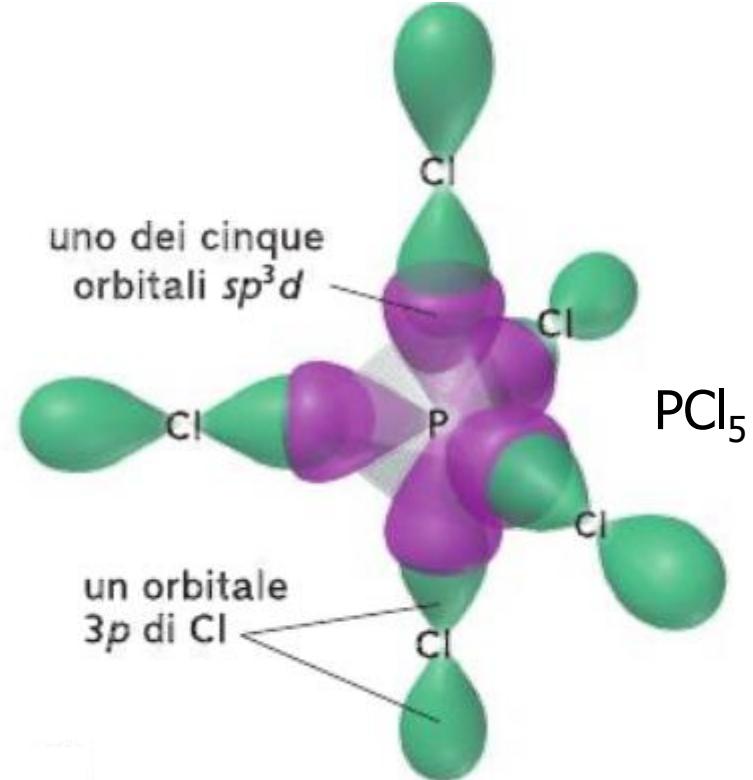
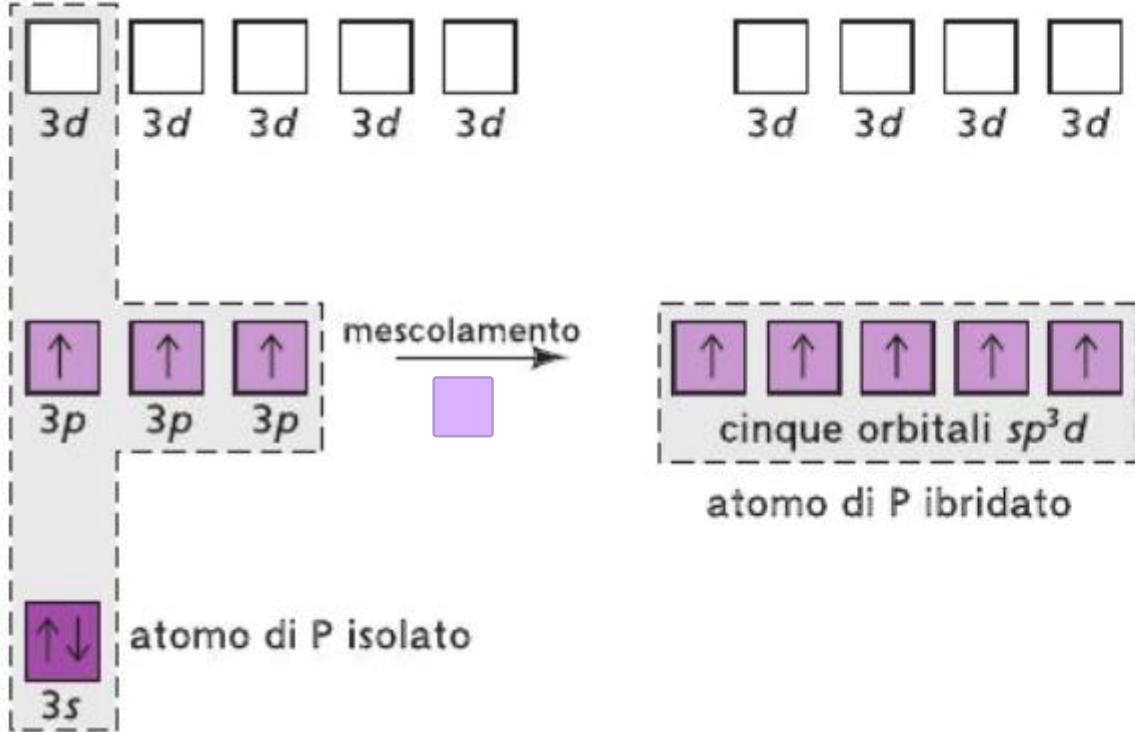
# Tipi di orbitali ibridi/5





# Tipi di orbitali ibridi/6

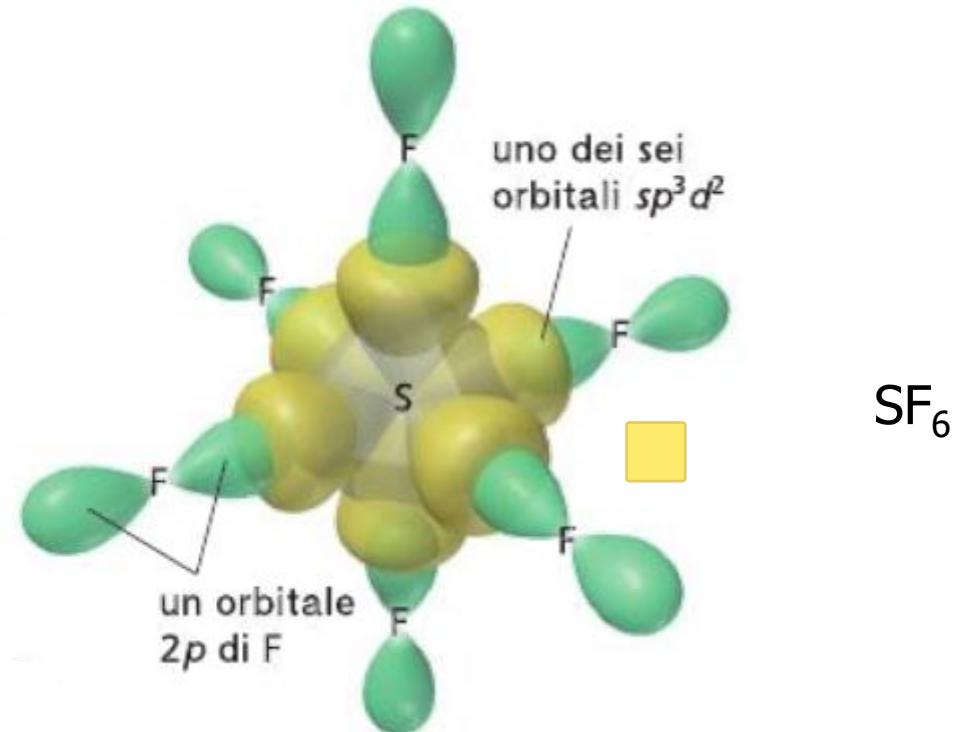
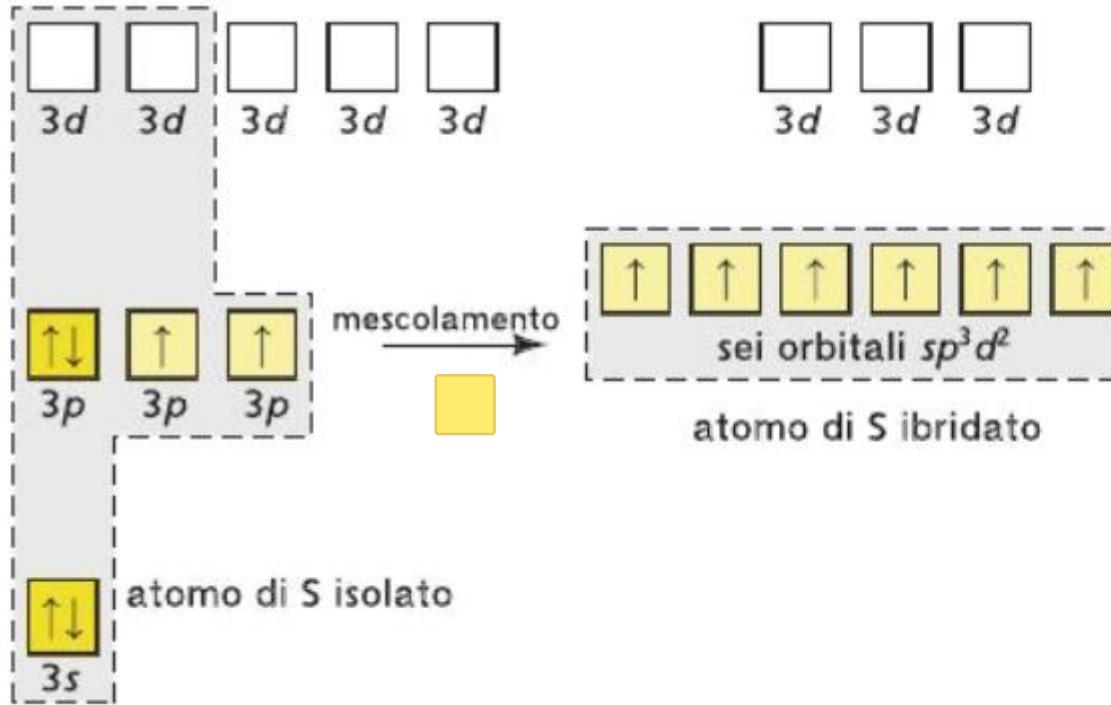
- Ibridazione  $sp^3d$ :** la teoria VB spiega la geometria bipiramidale trigonale ipotizzando il mescolamento di un orbitale s, tre orbitali p e un orbitale d. Si originano cinque orbitali ibridi  $sp^3d$  equivalenti orientati verso i vertici di una bipiramide trigonale. Ad esempio, P è ibridato  $sp^3d$  in  $PCl_5$ .





# Tipi di orbitali ibridi/7

- Ibridazione  $sp^3d^2$ :** la teoria VB spiega la geometria ottaedrica ipotizzando il mescolamento di un orbitale s, tre orbitali p e due orbitali d. Si originano sei orbitali ibridi  $sp^3d^2$  equivalenti orientati verso i vertici di un ottaedro. Ad esempio, S è ibridato  $sp^3d^2$  in  $SF_6$ .



Si ricordi che il legame covalente è di tipo direzionale: è difficile da rompere per via della sovrapposizione orbitalica. Al contrario, il legame ionico è adirezionale: è quindi più facile separare le cariche.



# Tipi di orbitali ibridi/8

## Composizione e orientamento degli orbitali ibridi

	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>sp</i> <sup>2</sup>	Quattro <i>sp</i> <sup>3</sup>	Cinque <i>sp</i> <sup>3</sup> <i>d</i>	Sei <i>sp</i> <sup>3</sup> <i>d</i> <sup>2</sup>
Orbitali non ibridati restanti	Due <i>p</i>	Uno <i>p</i>	Nessuno	Quattro <i>d</i>	Tre <i>d</i>

Orientamento

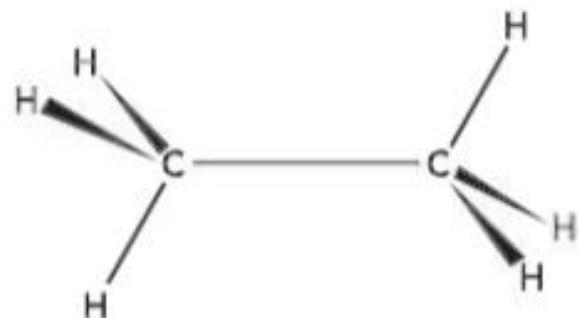
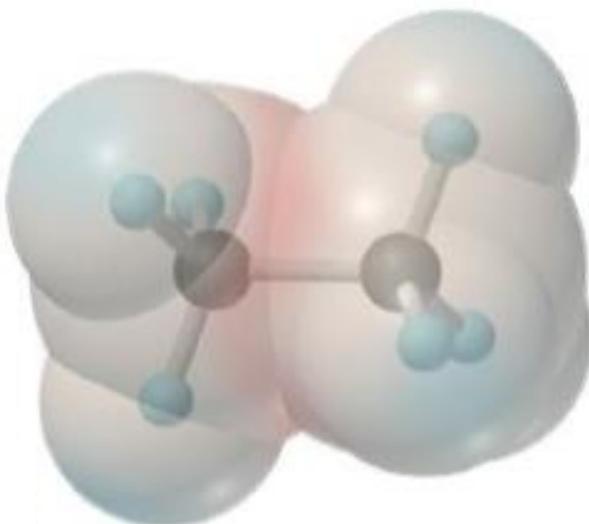
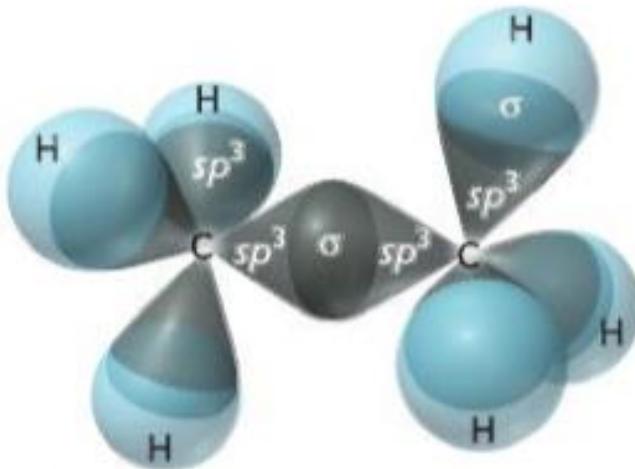
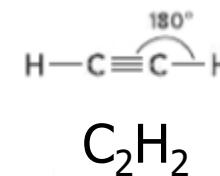
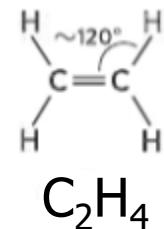
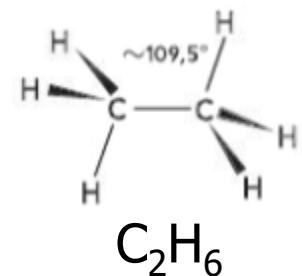
**ES. 11.1]** Indica l'ibridazione dello zolfo nell'anidride solforosa e nell'acido solforico. [ $sp^2$ ;  $sp^3$ ]



# Modo di sovrapposizione degli orbitali

Si considerino le tre molecole  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  e  $C_2H_2$ : disegnandone la geometria VSEPR, si ottiene una geometria tetraedrica per  $C_2H_6$ , una geometria trigonale planare per  $C_2H_4$  e una geometria lineare per  $C_2H_2$ . E' quindi possibile individuare due tipi di **sovrapposizione orbitalica**:

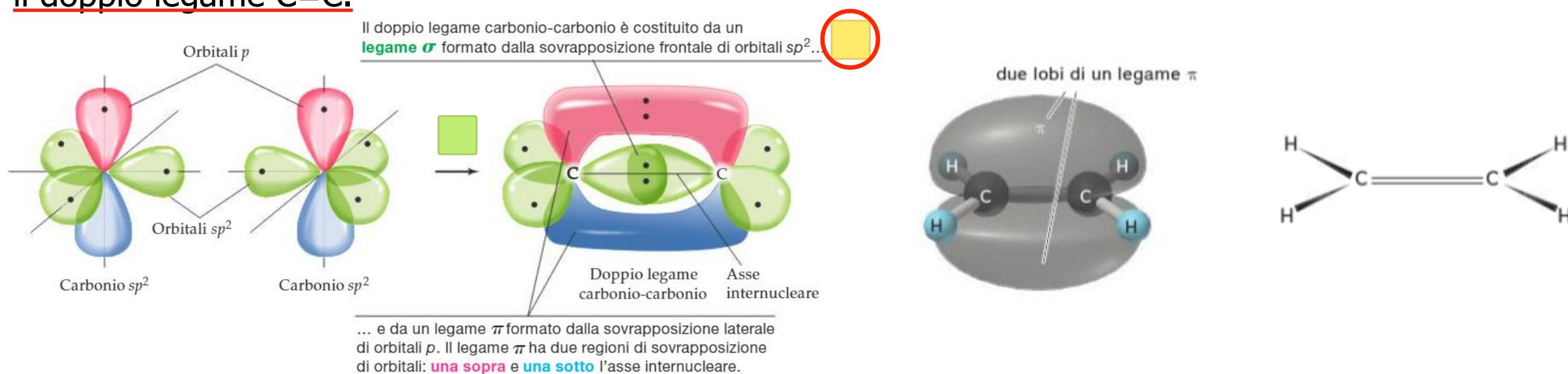
- **Sovrapposizione di testa:** si ha la sovrapposizione dell'estremità di un orbitale all'estremità dell'altro. Si origina un **legame  $\sigma$** , avente densità elettronica più alta lungo l'asse di legame (cioè la linea immaginaria congiungente i nuclei) e forma di un ellissoide (cioè la figura generata dalla rotazione di un'ellisse attorno al suo asse maggiore). Tutti i legami singoli, formati da qualsiasi combinazione di orbitali ibridi, s o p che si sovrappongono, sono legami  $\sigma$ . Ciò è quello che avviene in tutti i legami della molecola  $C_2H_6$ .





# Modo di sovrapposizione degli orbitali/2

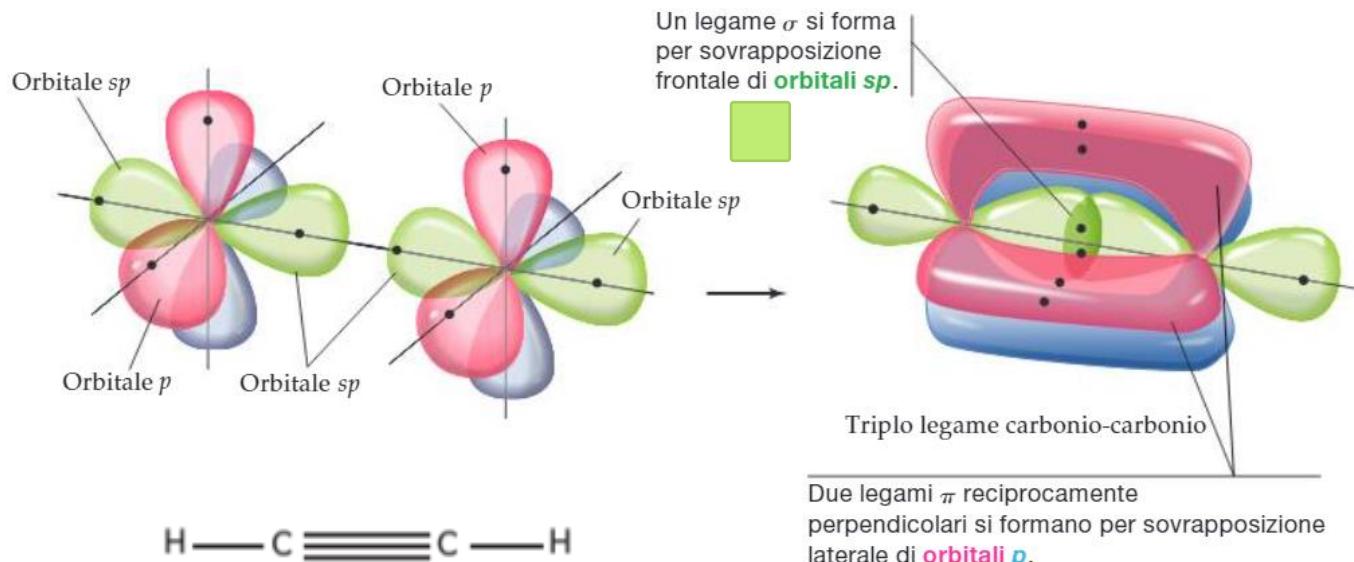
- Sovrapposizione di fianco:** si ha la sovrapposizione laterale di un orbitale di un atomo con quello di un altro. Si origina un **legame  $\pi$** , avente due regioni di densità elettronica, una al di sopra e una al di sotto dell'asse del legame  $\sigma$ . Un legame  $\pi$  contiene due elettroni che si muovono attraverso entrambe le regioni del legame. Ad esempio, C è ibridato  $sp^2$  in  $C_2H_4$ : tre elettroni stanno nei tre orbitali  $sp^2$  e un elettrone sta nell'orbitale 2p non ibridato. Ciascun atomo di C usa due orbitali  $sp^2$  per formare due legami  $\sigma$  C–H e un orbitale  $sp^2$  per formare il legame  $\sigma$  C–C. Nel momento in cui i due atomi di C sono legati tra loro, si trovano abbastanza vicini da permettere ai loro orbitali 2p semipieni non ibridati di sovrapporsi di fianco, formando un legame  $\pi$  che sommato al precedente legame  $\sigma$  dà il doppio legame C=C.



Altro esempio di sovrapposizione laterale si osserva in  $C_2H_2$ , dove C è ibridato sp. Ciascun atomo di C usa un orbitale sp per formare un legame  $\sigma$  C–H e un orbitale sp per formare il legame  $\sigma$  C–C. A ciascun



# Modo di sovrapposizione degli orbitali/3



atomo di C restano due orbitali 2p semipieni non ibridati, che si sovrappongono lateralmente formando due legami  $\pi$  che, sommati al precedente legame  $\sigma$ , danno il triplo legame  $\text{C}\equiv\text{C}$ . I due lobi del primo legame  $\pi$  sono distanziati di  $90^\circ$  rispetto ai due lobi del secondo legame  $\pi$ . Ne risulta una molecola a simmetria cilindrica, con una densità elettronica elevata tra gli atomi di C.

**L'entità della sovrapposizione** influenza la forza di legame. Poiché la sovrapposizione di fianco non è tanto estesa quanto la sovrapposizione di testa, un legame  $\pi$  è leggermente più debole di un legame  $\sigma$ , e quindi un legame doppio avrà forza lievemente minore rispetto a quella di due legami singoli sommati tra loro.

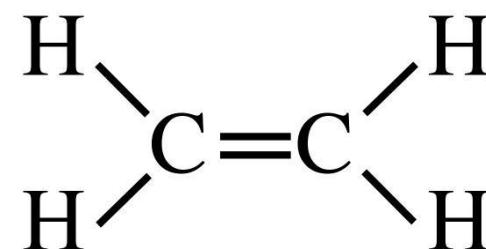
Il tipo di legame influenza la capacità di una parte di una molecola di ruotare rispetto a un'altra parte. Un legame  $\sigma$  permette la **libera rotazione** delle parti della molecola perché non viene influenzata l'entità della sovrapposizione orbitalica. Invece, gli orbitali *p* devono essere paralleli per partecipare alla sovrapposizione laterale, pertanto un legame  $\pi$  **limita la rotazione** attorno al legame stesso. Il legame  $\pi$  permette quindi due diverse disposizioni di atomi attorno ai due atomi di C legati, il che può avere un importante effetto sulla polarità molecolare.



# Valenza e numero di ossidazione

In chimica i concetti di valenza e numero di ossidazione sono spesso confusi, pertanto è bene tenere presenti le due definizioni:

- **Valenza:** è il numero di elettroni che un atomo di un elemento acquista, cede o mette in comune quando si lega con atomi di altri elementi. Ad esempio, in  $\text{C}_2\text{H}_4$  il C ha valenza 4: mette infatti in comune 1 elettrone con ciascuno dei due atomi di H a cui è legato, più due elettroni con l'atomo di C con cui forma un doppio legame.
- **Numero di ossidazione:** è la carica elettrica formale che un elemento assume in un composto se si pensa di associare gli elettroni di ciascun legame all'atomo più elettronegativo. Assume valori sia positivi che negativi. Ad esempio, in  $\text{C}_2\text{H}_4$  il C ha N.O. = -2.



$$\begin{aligned}\chi_C &= 2.55 \\ \chi_H &= 2.20\end{aligned}$$



# Teoria degli orbitali molecolari

La teoria VB non spiega adeguatamente le proprietà magnetiche o spettrali delle molecole e sottovaluta l'importanza della delocalizzazione elettronica. Per affrontare questi fenomeni, che coinvolgono i livelli energetici di una molecola, i chimici scelgono la **teoria degli orbitali molecolari** (o teoria MO, *molecular orbitals*). Mentre nella teoria VB la molecola è visualizzata come un gruppo di atomi legati tra loro mediante la sovrapposizione localizzata di orbitali atomici del guscio di valenza, nella teoria MO una molecola è visualizzata come un insieme di nuclei con gli orbitali elettronici delocalizzati sull'intera molecola. Gli elettroni della molecola occupano questi **orbitali molecolari**, e mediante il modello MO (di tipo quantomeccanico) è possibile definirne l'energia e la forma. Il difetto è che questi orbitali molecolari sono più difficili da visualizzare rispetto a quanto visto per la teoria VB.

Essendo il moto degli elettroni complesso, si deve ricorrere ad approssimazioni per risolvere l'equazione di Schrödinger. L'approssimazione più comune (metodo LCAO = *linear combination of atomic orbitals*) combina matematicamente (addiziona o sottrae) gli orbitali atomici degli atomi vicini (funzioni d'onda atomiche) per formare orbitali molecolari (funzioni d'onda molecolari). Ad esempio, in  $\text{H}_2$  gli orbitali atomici dei due atomi di H sono sovrapposti e si possono distinguere due modi di combinazione:

- **Addizione delle funzioni d'onda:** si ottiene un **orbitale molecolare di legame**, che ha una regione di alta densità elettronica tra i nuclei. La sovrapposizione aumenta la probabilità che gli elettroni siano tra i nuclei.

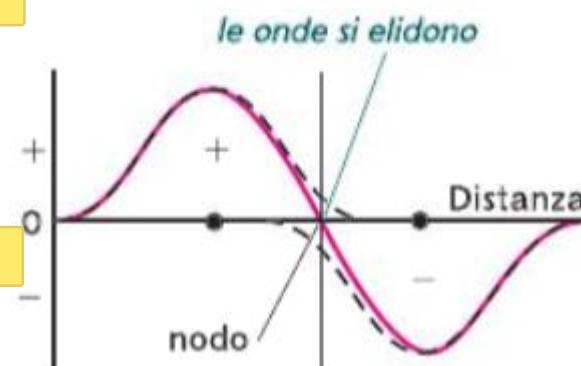
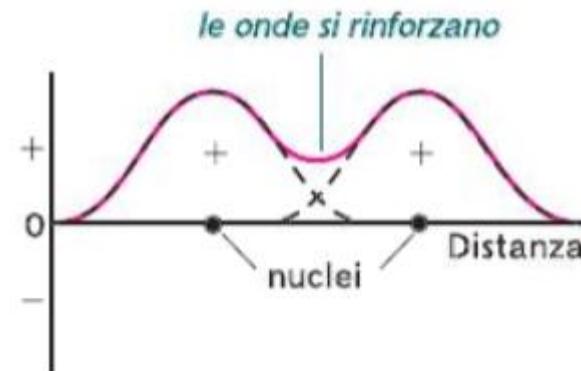


# Teoria degli orbitali molecolari/2

- **Sottrazione delle funzioni d'onda:** si ottiene un **orbitale molecolare di antilegame**, che ha un nodo tra i nuclei, cioè una regione a densità elettronica nulla. La sovrapposizione sottrattiva porta quindi all'annullamento della probabilità che gli elettroni occupino lo spazio tra i nuclei.

Il numero degli orbitali atomici combinati è sempre uguale al numero di orbitali molecolari formati.

L'orbitale molecolare di legame ha energia più bassa rispetto agli orbitali atomici che si sono combinati per formarlo. Esso è infatti distribuito in prevalenza nella regione internucleare, e i nuclei sono attratti verso gli elettroni interposti. Un elettrone in questo orbitale molecolare può **delocalizzare** la sua carica su un volume molto maggiore rispetto a quanto sia possibile nel suo orbitale atomico individuale. Poiché le repulsioni interelettroniche sono ridotte, l'orbitale molecolare legante risulta stabilizzato. Al contrario, l'orbitale molecolare di antilegame ha energia più alta rispetto agli orbitali atomici che si sono combinati per formarlo. Infatti, i suoi elettroni sono disposti all'esterno della regione internucleare, e quindi i nuclei non sono mutualmente schermati: si respingono e ciò provoca una destabilizzazione complessiva.

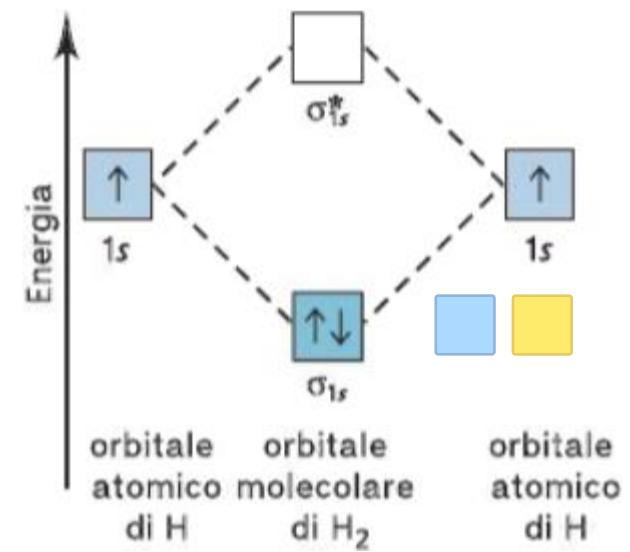
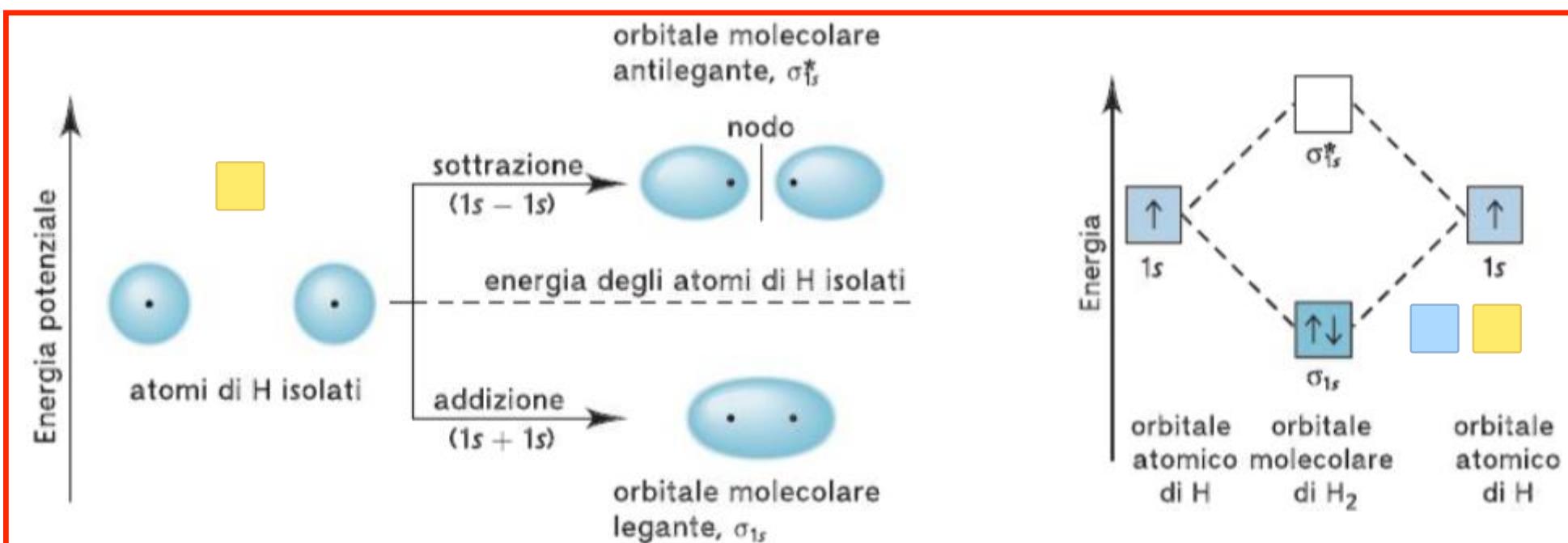




# Teoria degli orbitali molecolari/3

Sia l'orbitale molecolare legante che quello antilegante per la molecola H<sub>2</sub> sono orbitali molecolari  $\sigma$  perché sono dotati di simmetria cilindrica rispetto ad una retta immaginaria passante per i nuclei. L'orbitale molecolare legante è denotato col simbolo  $\sigma_{1s}$ , mentre quello antilegante si indica con  $\sigma_{1s}^*$ .

Per interagire effettivamente e formare orbitali molecolari, gli orbitali atomici devono avere energia e orientamento simili. Il riempimento degli orbitali molecolari segue il principio di Aufbau, la regola di Hund e il principio di esclusione di Pauli. Si perviene così alla costruzione di **diagrammi degli orbitali molecolari**, che mostrano l'energia relativa e il numero di elettroni in ciascun orbitale molecolare, nonché gli orbitali atomici che li hanno formati.





# Teoria degli orbitali molecolari/4

La teoria MO ridefinisce l'**ordine di legame** (O.L.), che diventa:

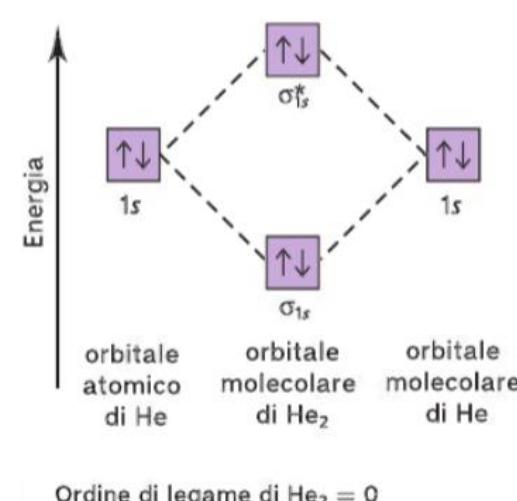
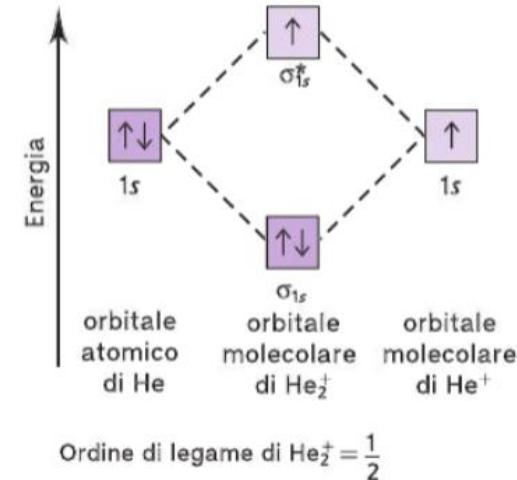
$$O.L. = \frac{1}{2} \cdot (e_{OM \text{ leganti}}^- - e_{OM \text{ antileganti}}^-)$$

Ad esempio, per  $H_2$  si ha che  $O.L. = \frac{1}{2} \cdot (2 - 0)$ . Valori di O.L. positivi indicano che la molecola è più stabile rispetto agli atomi separati; in generale, più O.L. è alto, più il legame è forte. e corto

Mediante l'approccio della teoria MO è possibile scrivere la **configurazione elettronica delle molecole**. Si scrive il simbolo di ogni orbitale molecolare tra parentesi e si pone ad apice il numero di elettroni presenti. Ad esempio, la configurazione di  $H_2$  è  $(\sigma_{1s})^2$

Uno dei primi successi della teoria MO è stata la capacità di prevedere l'esistenza dello ione  $He_2^+$  (ottenuto sperimentalmente quando un atomo di He urta uno ione  $He^+$ ) e la non esistenza di  $He_2$ . Costruendo il diagramma degli orbitali molecolari si è infatti visto che l'O.L. vale 0.5 per lo ione poliatomico (che quindi esiste) e 0 per la molecola (che quindi non esiste).

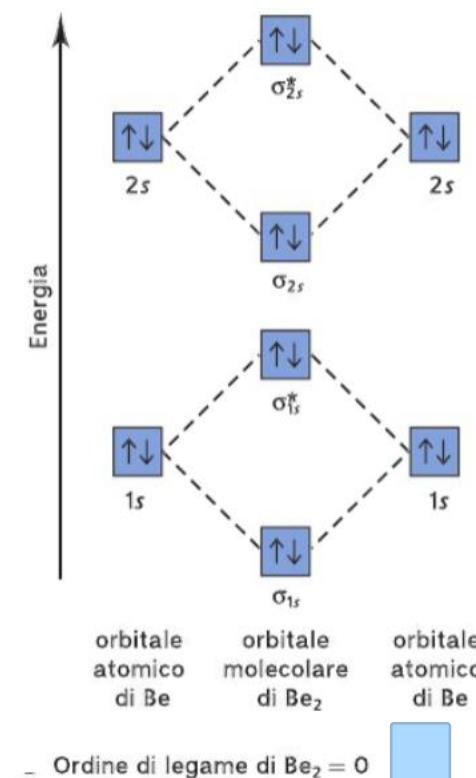
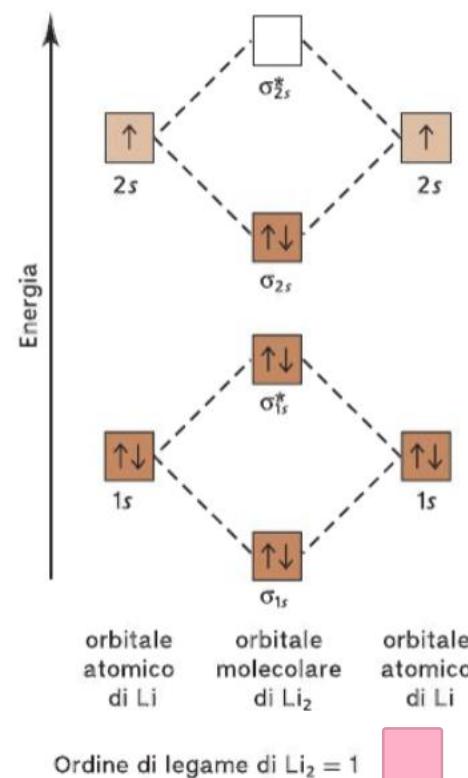
**ES. 11.2]** Dato lo ione  $H_2^{2-}$ , scrivere la configurazione elettronica dei suoi orbitali molecolari e indicare se questa specie esiste o meno.  $[(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2]$ ; non esiste perché  $O.L. = 0$





# Teoria degli orbitali molecolari/5

La teoria MO può essere usata per descrivere le **molecole biatomiche omonucleari**, cioè costituite da due atomi identici. Per alcuni elementi queste molecole rappresentano sostanze elementari (es:  $\text{Cl}_2$ ); in altri casi si possono ottenere molecole di elementi solo in condizioni gassose ad alta temperatura (es:  $\text{Li}_2$ ). Ad esempio, Li e Be esistono come metalli in condizioni normali, e la teoria MO può prevedere se possono dare molecole biatomiche omonucleari. Nel caso di  $\text{Li}_2$ , si ottiene O.L. = 1 costruendo il diagramma degli orbitali molecolari e ponendo  $\sigma_{2s}$  e  $\sigma_{2s}^*$  ad energie maggiori rispetto a  $\sigma_{1s}$  e  $\sigma_{1s}^*$ . Invece, nel caso di  $\text{Be}_2$  si ha O.L. = 0 e, in effetti, questa molecola non è mai stata osservata sperimentalmente.





# Teoria degli orbitali molecolari/6

Via via che si considerano molecole biatomiche omonucleari coinvolgenti orbitali p, occorre ricordare che questi possono combinarsi di testa (si ottengono  $\sigma_{2p}$  e  $\sigma_{2p}^*$ ) o di fianco (si ottengono  $\pi_{2p}$  e  $\pi_{2p}^*$ ). Anche in questo caso, gli orbitali molecolari leganti avranno la massima densità elettronica tra i nuclei, mentre gli orbitali molecolari antileganti avranno un nodo tra i nuclei e la maggior parte della densità elettronica sarà all'esterno della regione internucleare.

L'**ordine dei livelli energetici** degli orbitali molecolari si basa sull'ordine dei livelli energetici degli orbitali atomici e sul modo di combinazione degli orbitali p:

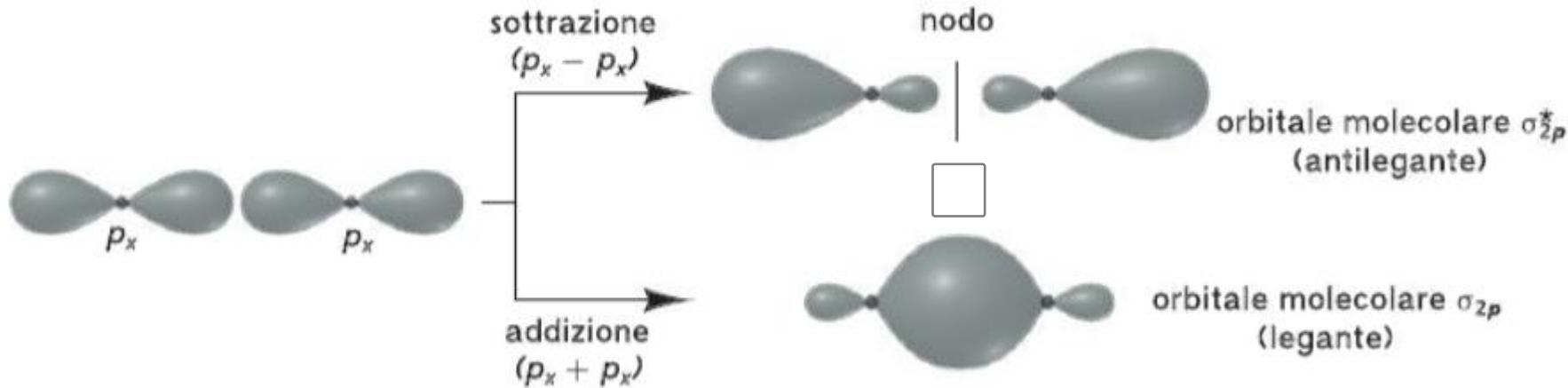
- Gli orbitali molecolari derivanti da orbitali 2s hanno energia inferiore a quella degli orbitali molecolari derivanti da orbitali 2p.
- Gli orbitali molecolari leganti hanno energia inferiore a quella degli orbitali molecolari antileganti.
- Gli orbitali atomici p hanno capacità di interagire più estesamente di testa che di fianco. Pertanto,  
■ l'orbitale molecolare  $\sigma_{2p}$  ha energia inferiore a quella dell'orbitale  $\pi_{2p}$ . Analogamente, l'orbitale  $\sigma_{2p}^*$  avrà un effetto destabilizzante maggiore rispetto a quello dell'orbitale  $\pi_{2p}^*$

Ne risulta il seguente ordine energetico degli orbitali molecolari derivati da orbitali atomici 2p:  $\sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$

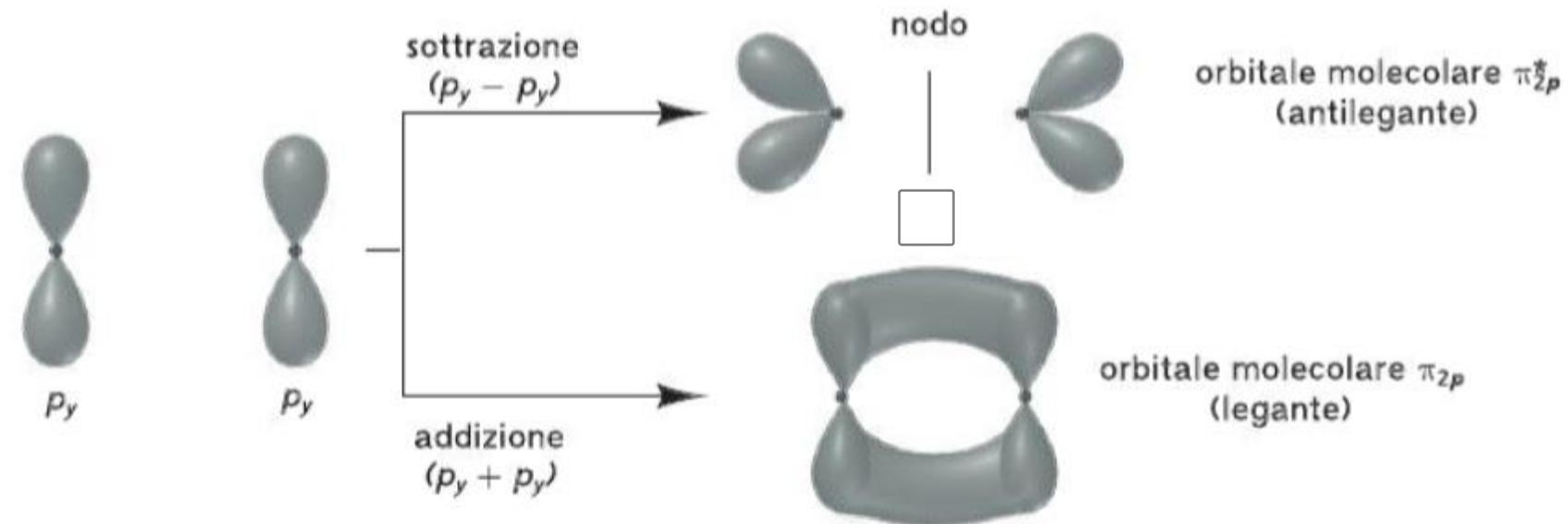


# Teoria degli orbitali molecolari/7

Energia potenziale ↑



Energia potenziale ↑



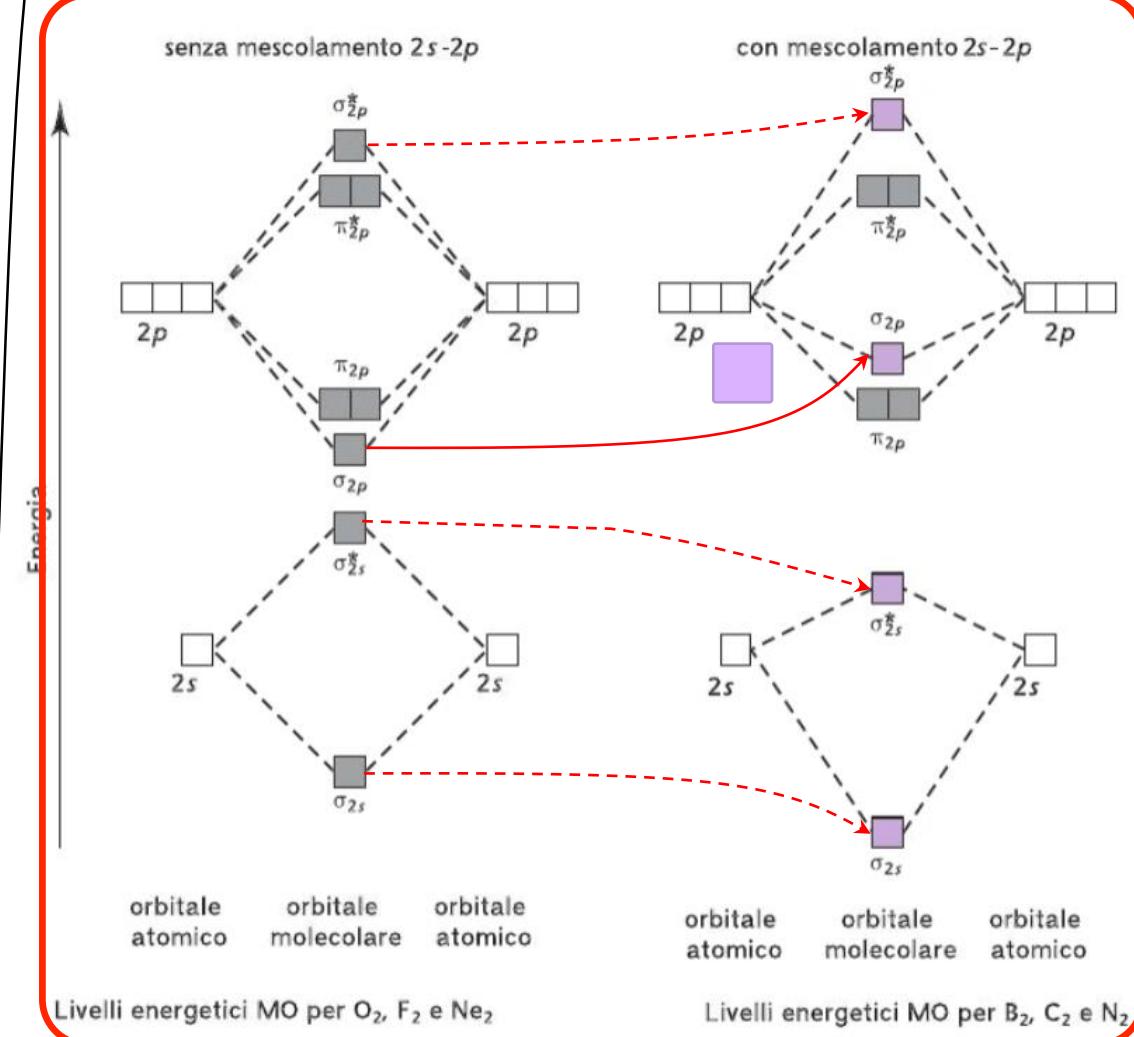


# Teoria degli orbitali molecolari/8

Il diagramma degli orbitali molecolari atteso quando i tre orbitali 2p di un atomo si combinano con i tre orbitali 2p di un altro atomo prevede la generazione di **un orbitale legante  $\sigma_{2p}$  e due orbitali leganti  $\pi_{2p}$**  (questi ultimi due aventi la stessa energia); la combinazione porta anche alla formazione di tre orbitali antileganti, **un  $\sigma_{2p}^*$  e due  $\pi_{2p}^*$** .

Tuttavia, il diagramma degli orbitali molecolari deve anche tenere conto del **fenomeno di mescolamento**, che avviene quando interagiscono orbitali 2p semipieni (es: B, C, N). La loro energia è molto vicina a quella degli orbitali 2s (rispetto al caso in cui i 2p siano quasi o totalmente pieni, come in O, F, Ne). Ne consegue un mescolamento tra l'orbitale 2s di un atomo e l'orbitale 2p di testa dell'altro. Questo mescolamento degli orbitali abbassa l'energia degli orbitali molecolari  $\sigma_{2s}$  e  $\sigma_{2s}^*$ , e innalza l'energia degli orbitali molecolari  $\sigma_{2p}$  e  $\sigma_{2p}^*$ . L'effetto principale che si osserva è l'inversione dell'ordine degli orbitali molecolari  $\sigma_{2p}$  e  $\pi_{2p}$ .

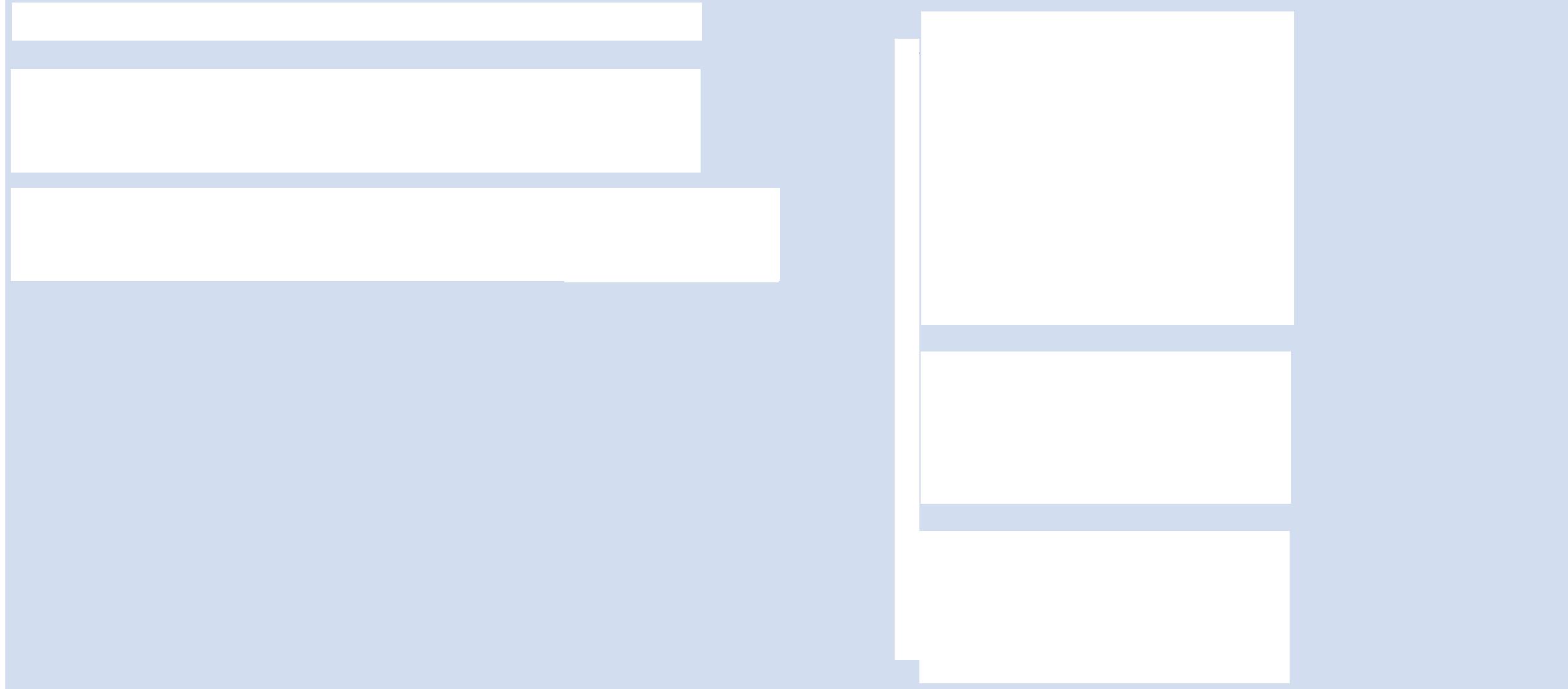
Man mano che gli orbitali p si riempiono, la repulsione tra elettroni destabilizza il sottolivello p





# Teoria degli orbitali molecolari/9

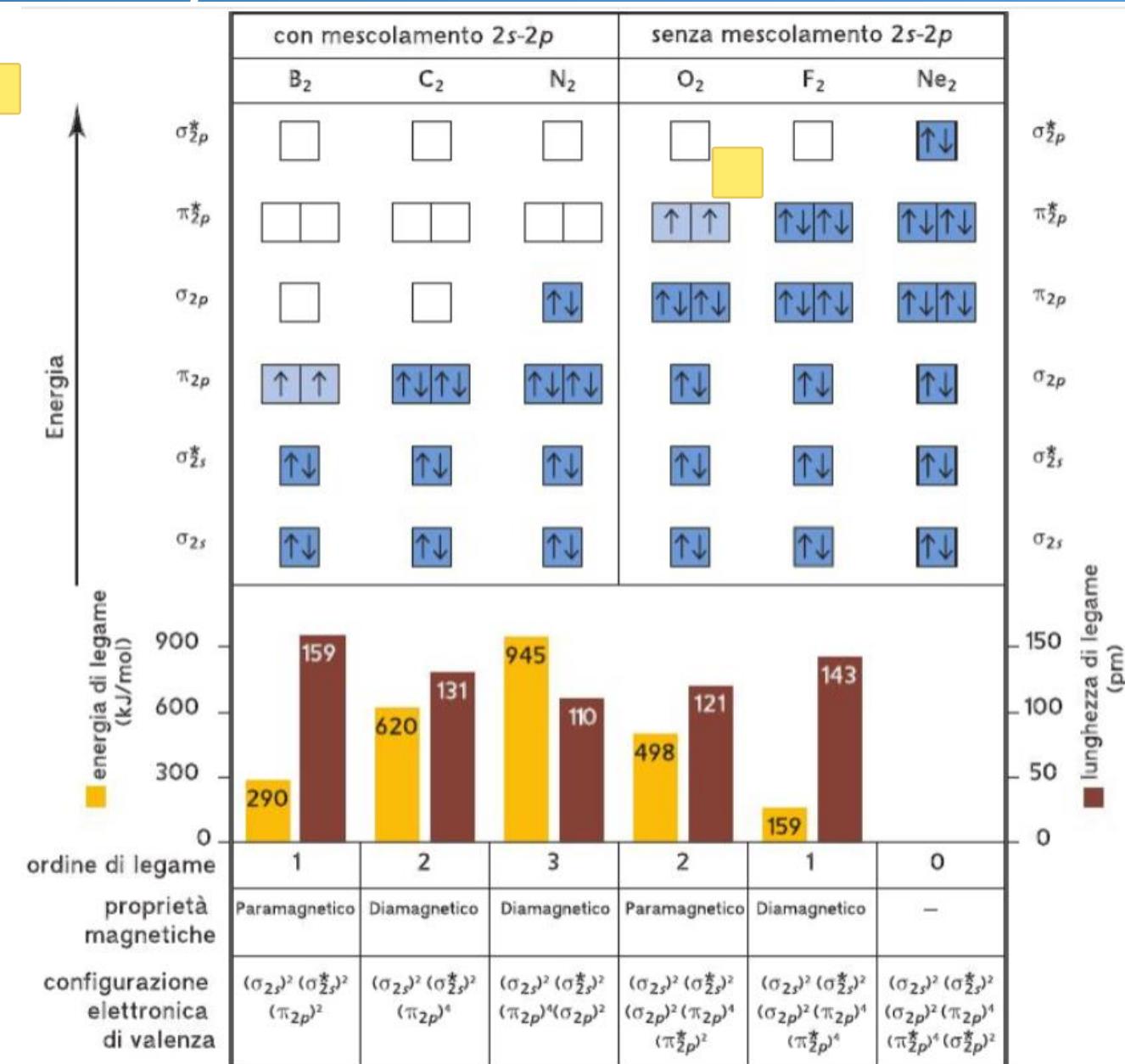
**Disegnare lo schema degli orbitali molecolari della molecola di azoto, scrivere la loro configurazione elettronica e determinare l'ordine di legame.** 





# Teoria degli orbitali molecolari/10

L'occupazione degli orbitali molecolari è correlata con le **proprietà magnetiche**. I concetti di paramagnetismo e diamagnetismo visti per gli atomi isolati valgono anche in caso di molecole caratterizzate dalla presenza di **elettroni spaiati/appaiati**; ciò non è desumibile tramite gli approcci delle teorie VSEPR e VB. Disegnando il diagramma degli orbitali molecolari, si vede che  $B_2$  e  $O_2$  sono paramagnetici, mentre  $C_2$ ,  $N_2$  e  $F_2$  sono diamagnetici. Proprio nel caso dell' $O_2$  la teoria MO risolse elegantemente una questione complessa: sperimentalmente erano noti il suo comportamento paramagnetico e la presenza di un doppio legame, ma le strutture di Lewis proposte non riuscivano mai a conciliare entrambi questi aspetti.

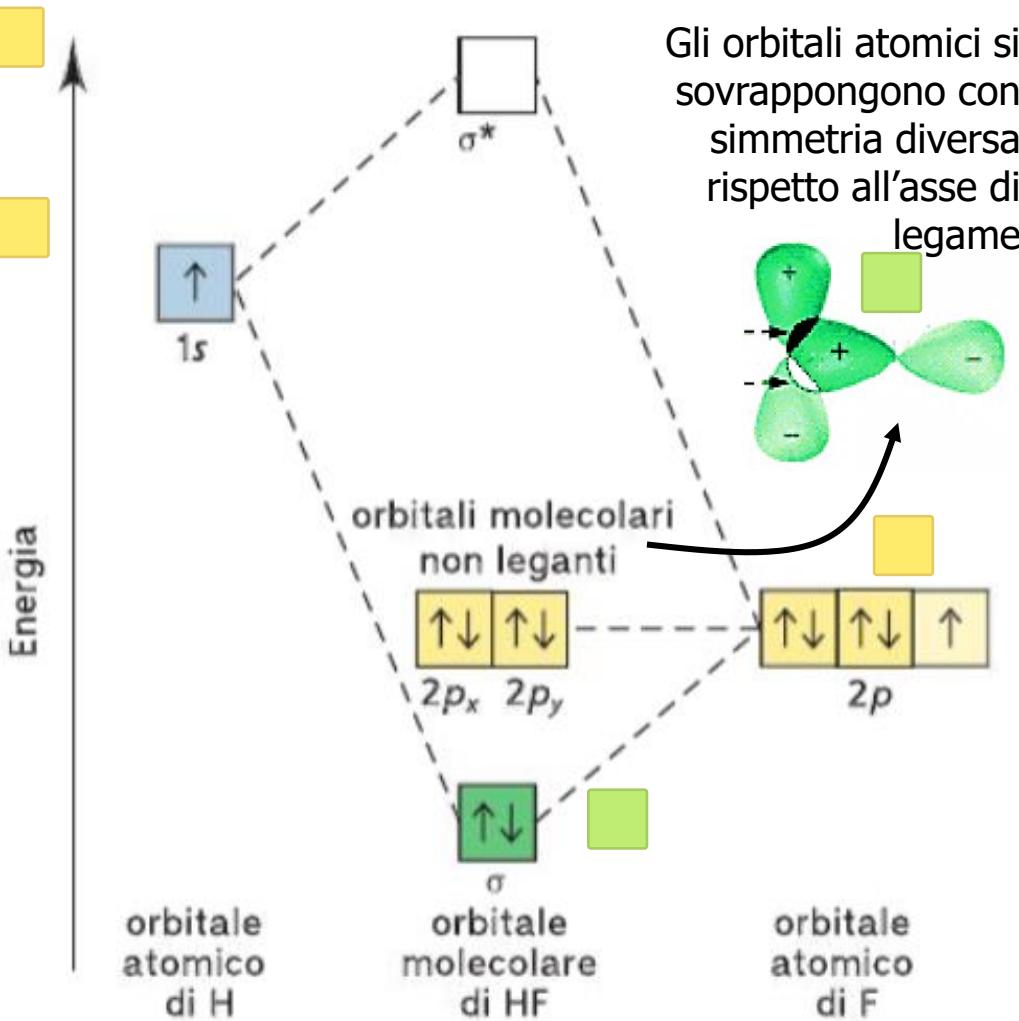


# Teoria degli orbitali molecolari/11



Le **molecole biatomiche eteronucleari** sono quelle costituite da due atomi diversi, e presentano diagrammi degli orbitali molecolari asimmetrici (infatti, gli orbitali atomici dei due atomi hanno energie diverse).

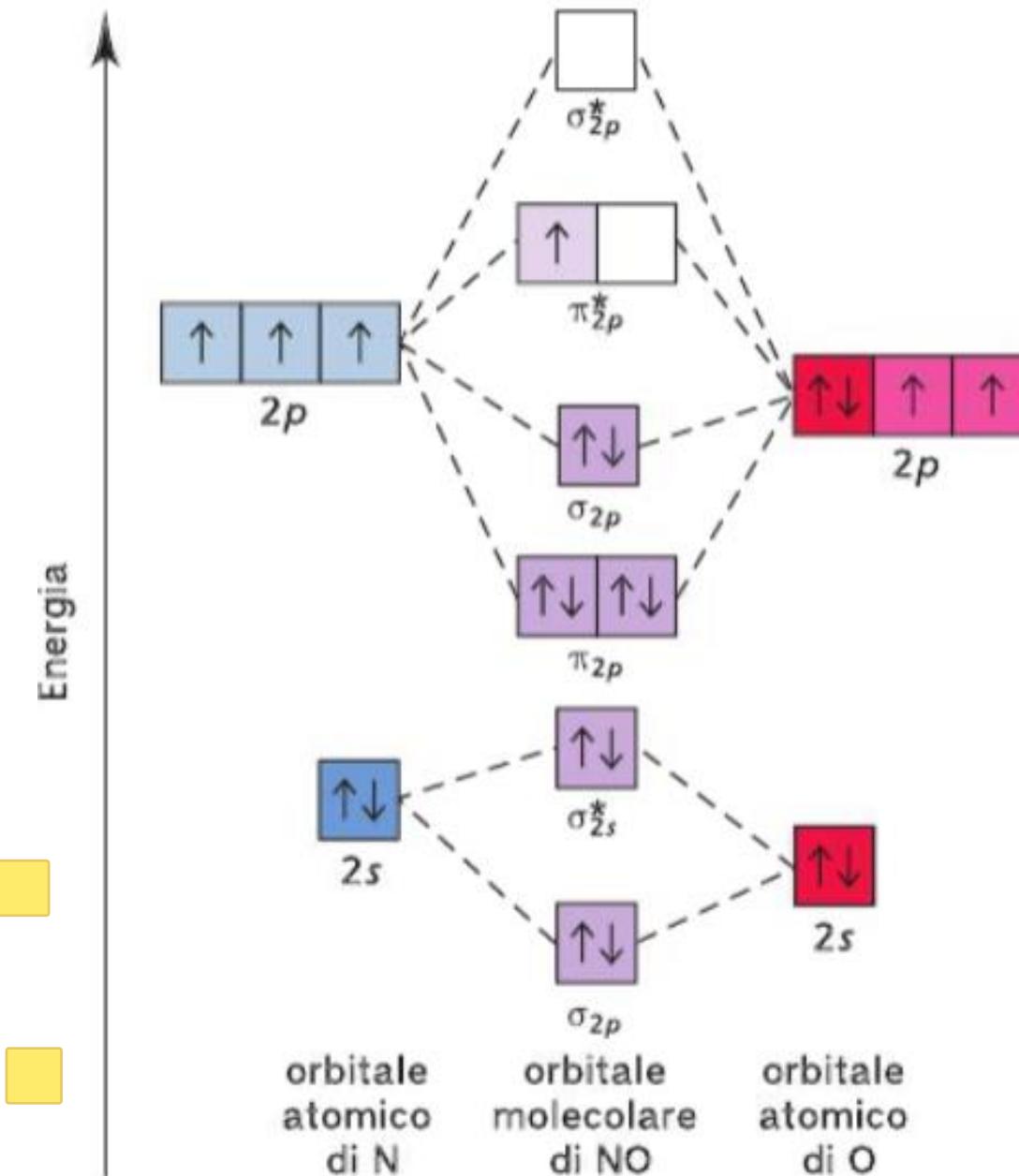
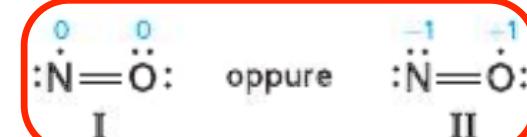
Ad esempio, in HF si ha che F attrae molto di più i propri elettroni di quanto H faccia col suo unico elettrone. Ne consegue che tutti gli orbitali atomici occupati di F hanno energia inferiore all'orbitale 1s di H. Perciò, l'orbitale 1s di H interagisce solo con gli orbitali 2p di F: con uno di essi si ha sovrapposizione di testa (il che origina gli orbitali molecolari  $\sigma$  e  $\sigma^*$ ), mentre gli altri due orbitali 2p di F non coinvolti nella formazione del legame vengono definiti **orbitali molecolari non leganti** (hanno la stessa energia degli orbitali atomici isolati e non contribuiscono all'O.L.). Poiché l'orbitale molecolare legante occupato è energeticamente più vicino agli orbitali atomici di F, si dice che l'orbitale di F contribuisce al legame H–F più di quanto faccia l'orbitale di H. In generale, nelle molecole covalenti polari gli orbitali molecolari leganti sono energeticamente più vicini agli orbitali atomici dell'atomo più elettronegativo.





# Teoria degli orbitali molecolari/12

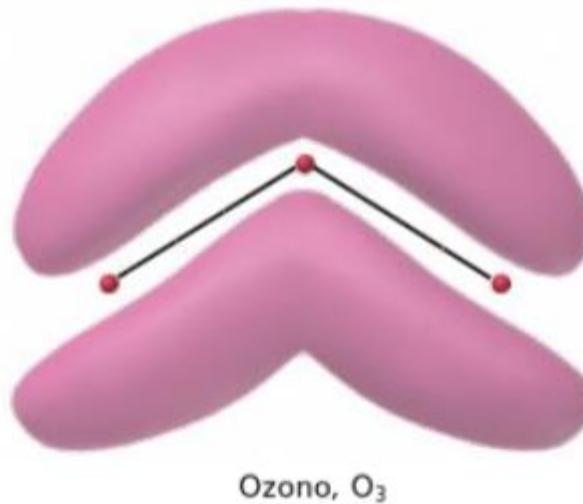
Altro esempio di molecola eteronucleare è NO, altamente reattiva perché possiede un elettrone spaiato. Si possono scrivere due principali strutture di Lewis, entrambe caratterizzate da un doppio legame, ma sperimentalmente si misura un O.L. maggiore di 2. Inoltre, non è chiaro dove risieda l'elettrone solitario, anche se le C.F. minori nella struttura I suggerirebbero che questo si trovi sull'atomo di N. Mediante la teoria MO è possibile rispondere a questi dubbi, e il riempimento con gli 11 elettronni di valenza porta ad un elettrone solitario nell'orbitale  $\pi_{2p}^*$ . Si calcola, inoltre, un O.L. = 2.5, conforme ai dati sperimentali. Gli elettroni leganti risiedono in orbitali molecolari energeticamente più vicini agli orbitali atomici dell'atomo di O, mentre l'orbitale antilegante  $\pi_{2p}^*$  è più vicino agli orbitali atomici di N: siccome l'elettrone solitario sta in quest'ultimo orbitale molecolare, si può dedurre che esso risieda più vicino all'atomo di N.





# Teoria degli orbitali molecolari/13

La teoria MO si estende a **molecole con più di due atomi**, ma le forme e i diagrammi degli orbitali molecolari diventano molto complessi. Tuttavia, occorre tenere presente che **la teoria MO elimina la necessità di forme di risonanza**. Ad esempio, per  $O_3$  è possibile visualizzare la forma dell'orbitale molecolare legante  $\pi$ : esso si estende al di sopra e al di sotto del piano  $\sigma$ , dando vita ad una densità elettronica estesa. Questa permette la delocalizzazione della coppia di elettroni  $\pi$  sull'intera molecola, eliminando così la necessità di strutture di risonanza distinte.



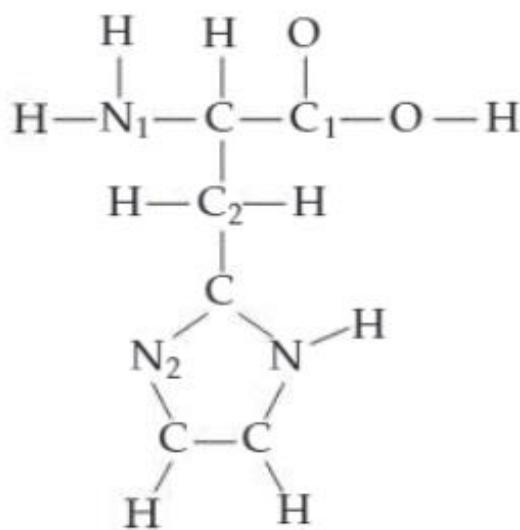


# Quiz

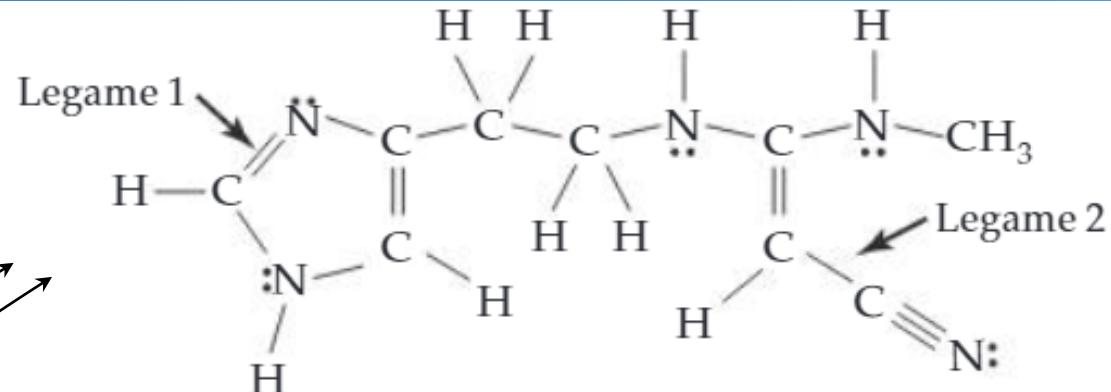
1 Quale delle seguenti molecole ha un atomo centrale con ibridazione  $sp^3$ ?

- (a)  $\text{PCl}_5$
- (c)  $\text{CO}_2$
- (b)  $\text{OF}_2$
- (d)  $\text{SF}_4$

2 Di seguito sono raffigurati i legami semplici tra gli atomi dell'amminoacido istidina. Completare la struttura di Lewis aggiungendo legami multipli e doppietti elettronici non condivisi. Qual è l'ibridazione sugli atomi di carbonio e azoto numerati?



- (a)  $\text{N}_1 = sp^2$ ,  $\text{N}_2 = sp$ ,  $\text{C}_1 = sp^2$ ,  $\text{C}_2 = sp^3$
- (b)  $\text{N}_1 = sp^2$ ,  $\text{N}_2 = sp^2$ ,  $\text{C}_1 = sp^3$ ,  $\text{C}_2 = sp^2$
- (c)  $\text{N}_1 = sp^3$ ,  $\text{N}_2 = sp$ ,  $\text{C}_1 = sp^2$ ,  $\text{C}_2 = sp^3$
- (d)  $\text{N}_1 = sp^3$ ,  $\text{N}_2 = sp^2$ ,  $\text{C}_1 = sp^2$ ,  $\text{C}_2 = sp^3$



3 Quali orbitali si sovrappongono per formare il legame 1?

- (a) Legame  $\sigma$ : N ( $sp^2$ ) con C ( $sp^2$ ); legame  $\pi$ : N ( $p$ ) con C ( $p$ )
- (b) N ( $sp^2$ ) con C ( $sp^2$ )
- (c) Legame  $\sigma$ : N ( $sp^2$ ) con C ( $sp^2$ ); legame  $\pi$ : N ( $sp^2$ ) con C ( $sp^2$ )
- (d) Legame  $\sigma$ : N ( $sp$ ) con C ( $sp^2$ ); legame  $\pi$ : N ( $p$ ) con C ( $p$ )

4 Quali orbitali si sovrappongono per formare il legame 2?

- (a) C ( $sp$ ) con C ( $sp$ )
- (c) C ( $sp^2$ ) con C ( $sp^2$ )
- (b) C ( $sp$ ) con C ( $sp^2$ )
- (d) C ( $sp^3$ ) con C ( $sp^2$ )

Soluzioni] 1-b; 2-d; 3-a; 4-b