

## CAPITOLO 10 - LA GEOMETRIA MOLECOLARE E L'IBRIDAZIONE

### VSEPR

La geometria molecolare definisce la disposizione tridimensionale degli atomi in una molecola. Essa influisce sulle sue proprietà chimiche e fisiche come il punto di ebollizione e il punto di fusione, la densità e i tipi di reazioni che subisce. Generalmente le lunghezze e gli angoli di legame vengono stabiliti sperimentalmente.

Il livello (o guscio) di valenza è il livello più esterno di un atomo occupato da elettroni, il quale contiene gli elettroni che sono normalmente utilizzati nella formazione dei legami.

Se in una molecola sono presenti due o più legami, la repulsione tra le coppie di elettroni di legame fa sì che esse si dispongano il più lontano le une dalle altre. Il modello secondo cui la geometria molecolare segue questo principio si chiama *modello di repulsione delle coppie di elettroni del livello di valenza*, più brevemente **Valence Shell Electron-Pair Repulsion (VSEPR)**, perché tiene conto della disposizione geometrica delle coppie di elettroni attorno ad un atomo centrale in termini di repulsione elettrostatica tra le coppie di elettroni stesse.

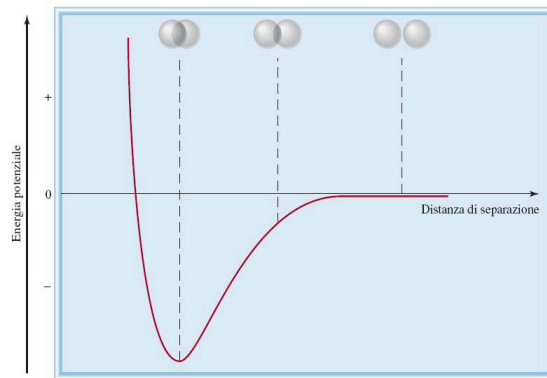
Ai fini della repulsione i legami multipli possono essere trattati come legami singoli e inoltre se una molecola presenta due o più strutture di risonanza possiamo applicare il modello VSEPR solamente ad una di esse. Le cariche formali solitamente non vengono mostrate. Le coppie solitarie si comportano quasi come le coppie di elettroni condivise.

### Momenti di dipolo e molecole polari

Una misura qualitativa della polarità di un legame è rappresentata dal suo **momento di dipolo** ( $\mu$ ) dato dal prodotto della carica  $Q$  per la distanza  $r$  esistente tra le cariche [ $\mu = Q \times r$ ]. Per mantenere la neutralità, le cariche di entrambe le estremità di una molecola diatomica elettricamente neutra devono essere di uguale intensità e di segno opposto. Le molecole diatomiche contenenti atomi di elementi diversi hanno un momento di dipolo e sono chiamate molecole polari. Per una molecola costituita da tre o più atomi, la presenza o meno di un momento di dipolo è determinata sia dalla polarità dei legami sia dalla geometria molecolare: anche in presenza di legami polari la molecola non presenterà necessariamente un momento di dipolo. Il momento di dipolo dell'intera molecola è dato dalla risultante dei due *momenti di legame*.

### Valence Bond

La teoria del **legame di valenza** si basa sul fatto che in una molecola gli elettroni occupano gli orbitali molecolari degli atomi di provenienza e dunque i legami sono formati dalla condivisione di elettroni ottenuto mediante la **sovrapposizione di orbitali atomici**. Questa teoria afferma inoltre che una molecola stabile si forma dalla reazione fra gli atomi quando l'energia potenziale del sistema decresce fino a raggiungere un minimo (la teoria di Lewis ignora le variazioni di energia nella formazione di un legame chimico).



### Ibridazione degli orbitali atomici

L'**ibridazione** di orbitali atomici consiste nel mescolamento di due o più orbitali atomici e a formare un nuovo set di orbitali ibridi. L'ibridazione segue alcuni principi:

- Se si mescolano almeno 2 orbitali atomici non equivalenti, gli orbitali risultanti hanno delle forme molto diverse dagli orbitali ottici originari
- Il numero di orbitali ibridi è uguale al numero degli orbitali atomici utilizzati nel processo di ibridazione
- I legami sono formati dalla sovrapposizione di orbitali ibridi con orbitali atomici o dalla sovrapposizione di orbitali ibridi con altri orbitali ibridi

Nel caso di ibridazione nelle molecole contenenti doppi e tripli legami è necessario fare una distinzione tra due tipologie di legami covalenti: i legami  $\sigma$  e i legami  $\pi$ .

I **legami  $\sigma$**  sono formati per sovrapposizione assiale, con la densità elettronica concentrata tra i nuclei dei due atomi legati, mentre i **legami  $\pi$**  sono legami covalenti formati per sovrapposizione laterale degli orbitali con densità elettronica concentrata sopra e sotto il piano dei nuclei degli atomi legati insieme [doppio legame: un  $\sigma$  e un  $\pi$ ; legame triplo: un  $\sigma$  e un  $\pi$ ].

## Teoria degli orbitali molecolari

La teoria degli **orbitali atomici** spiega la stabilità del legame covalente in termini di **sovrapposizione di orbitali atomici** e dunque dall'interazione dei orbitali atomici a formare orbitali molecolari.

Secondo questa teoria la sovrapposizione, ad esempio, di due orbitali 1s di due atomi di idrogeno porta alla formazione di un orbitale molecolare **legante** e un orbitale molecolare **antilegante**.

Un orbitale molecolare legante ha energia più bassa e maggiore stabilità rispetto agli orbitali atomici da cui è stato generato mentre un orbitale molecolare antilegante ha energia più alta e minore stabilità rispetto agli orbitali atomici da cui è stato generato. Nell'orbitale molecolare legante la densità elettronica è maggiore tra i nuclei degli atomi leganti mentre in quelli antileganti la densità elettronica decresce a zero tra i due nuclei. Questa proprietà è più facilmente comprensibile se ricordiamo che gli elettroni presenti negli orbitali hanno caratteristiche ondulatorie: nel primo caso si ha infatti un'interferenza **costruttiva** mentre nel secondo un'interferenza **distruttiva**.

Configurazioni di orbitali molecolari:

1. Il numero di orbitali molecolari formati è sempre uguale al numero di orbitali atomici combinati
2. Tanto più è stabile un MO legante tanto più sarà poco stabile il suo corrispondente MO antilegante (in una molecola stabile il numero di leganti è maggiore del numero di antileganti)
3. Il riempimento degli MO procede da quelli a più bassa energia a quelli a energia più alta
4. Ogni MO può ospitare fino a due elettroni
5. Quando si aggiungono elettroni a MO della stessa energia si segue la regola di Hund
6. Il numero di elettroni negli MO è uguale alla somma di tutti gli elettroni degli atomi leganti

L'**ordine di legame**, che rappresenta la forza di un legame, è dato da  $\frac{1}{2} \cdot (\text{num. di elettroni in OM leganti} - \text{num. di elettroni in MO antileganti})$ .

Gli orbitali molecolari delocalizzati non sono confinati tra due atomi adiacenti legati ma si estendono tra tre o più atomi. Un esempio di questo genere è la rappresentazione della densità elettronica disposta sopra e sotto il piano della molecola di benzene.