

Corso di Chimica Generale

UNIVERSITÀ DI PISA

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

UNIVERSITÀ DI PISA

Facoltà di Farmacia

Prof. A. Martinelli

UNIVERSITÀ DI PISA

Facoltà di Farmacia

Dipartimento di Farmacia

UNIVERSITÀ DI PISA

Il Legame di Valenza

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Ma

UNIVERSITÀ DI PISA

Facoltà di Farmacia

Prof. A. Martinelli

UNIVERSITÀ DI PISA

Facoltà di Farmacia

Prof. A. Martinelli

UNIVERSITÀ DI PISA

Facoltà di Farmacia

Prof. A. Martinelli

UNIVERSITÀ

Facoltà di Fa

Prof. A. Ma

Teoria del legame di valenza

Le strutture di Lewis non spiegano perché un legame si forma.

La teoria di Lewis e la VSEPR non tengono conto degli orbitali

La teoria del Legame di Valenza (Valence Bond) spiega anche quantitativamente la formazione dei legami e le loro proprietà.

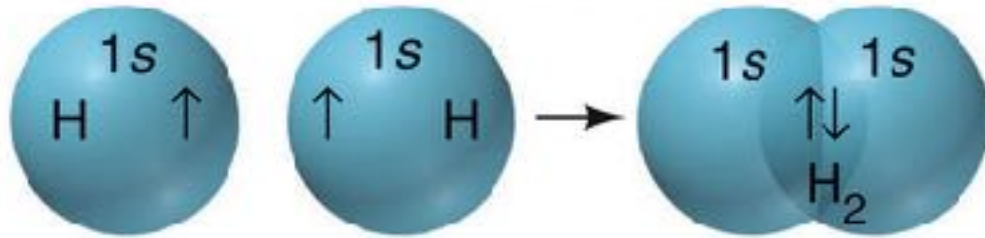
Teoria del legame di valenza

Principio fondamentale

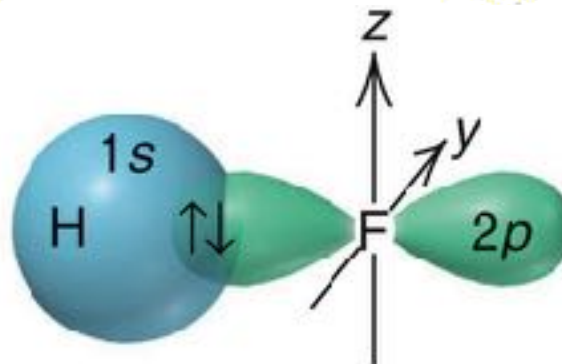
Si forma un legame covalente quando gli orbitali di due atomi si sovrappongono e la regione di sovrapposizione, situata tra i due nuclei, è occupata da una coppia di elettroni.

Le due funzioni d'onda sono in fase e l'ampiezza aumenta nella regione internucleare.

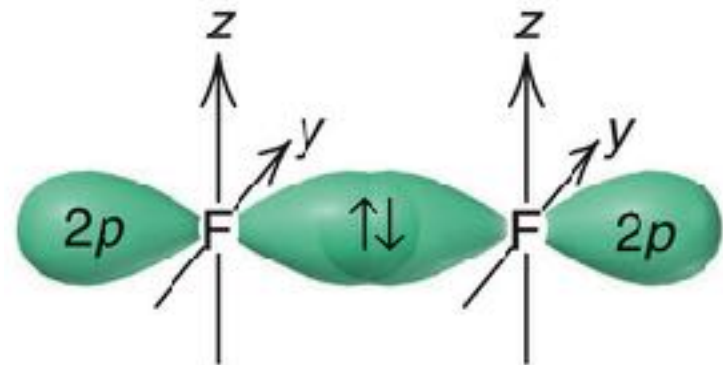
Teoria del legame di valenza



idrogeno, H_2



fluoruro di idrogeno, HF



fluoro, F_2

Teoria del legame di valenza

- **Quando due nuclei si avvicinano i loro orbitali si sovrappongono.**
- **Maggiore è la sovrapposizione, più forte è il legame formato.**
- **Ad una certa distanza tra i due nuclei l'energia raggiunge un minimo.**
- **Il minimo di energia corrisponde alla distanza di legame.**
- **Se i due atomi si avvicinano ulteriormente cominciano a prevalere le repulsioni.**
- **A distanza di legame le attrazioni nucleo-elettroni prevalgono sulle repulsioni nucleo-nucleo ed elettrone-elettrone.**

Teoria del legame di valenza

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

Facoltà di Farmacia

Facoltà di Farmacia

Facoltà di Farmacia

Facoltà di Farmacia

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

Facoltà di Farmacia

Facoltà di Farmacia

Facoltà di Farmacia

Facoltà di Farmacia

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

Facoltà di Farmacia

Facoltà di Farmacia

Facoltà di Farmacia

Facoltà di Farmacia

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Energy (kJ/mol)

0

-436

0.74Å

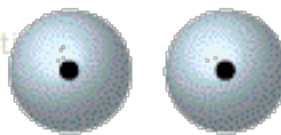
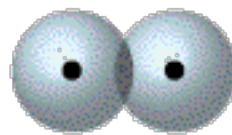
H-H distance

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA



Orbitali Ibridi

Orbitali ibridi sp

La molecola di BeCl_2 è uno dei pochi composti covalenti del Be conosciuti:

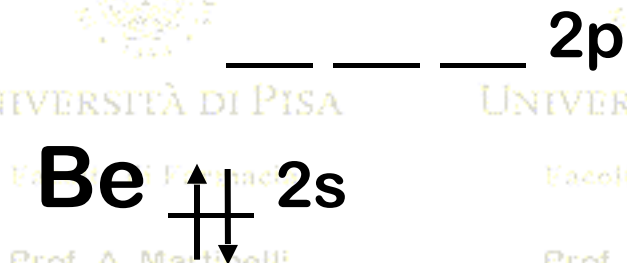
La teoria VSEPR dice che l'angolo di legame Cl-Be-Cl è 180° .

La teoria di Lewis dice che ciascuno dei due elettroni di valenza del Be è messo a comune con un elettrone del Cl per dare i due legami covalenti Be-Cl.

Orbitali Ibridi

Orbitali ibridi sp

Il Be ha una configurazione elettronica $2s^2$.



Quindi non ha elettroni spaiati da utilizzare per fare un legame.

Si deve pensare che gli orbitali atomici non forniscono una rappresentazione adeguata dell'atomo di Be.

Orbitali Ibridi

Orbitali ibridi sp

Si potrebbe pensare che uno dei due elettroni $2s$ del Be sia *promosso* all'orbitale $2p$; per questo processo occorre energia, ma in questo modo si possono formare due legami.



In questo modo si avrebbe una sovrapposizione tra il $2s$ del Be ed un orbitale del F ed un'altra tra il $2p$ del Be ed un orbitale dell'altro F. Ma in tal modo i due legami Be-F sarebbero diversi.

Invece i due legami sono UGUALI!

Orbitali Ibridi

Orbitali ibridi sp

Si deve allora ammettere che l'orbitale $2s$ e il $2p$ del Be si mescolino tra di loro per dare due **orbitali ibridi**; il processo si chiama **ibridazione**.

L'ibridazione è un processo che richiede energia, ma gli orbitali ibridi riescono a dare legami più forti (sovrapposizioni più estese) e questo compensa tale perdita di energia

Gli orbitali ibridi che derivano dal mescolamento di un orbitale s e di un orbitale p sono due e si chiamano orbitali ibridi sp .

Orbitali Ibridi

Orbitali ibridi *sp*

Gli orbitali ibridi *sp* hanno energia intermedia tra gli orbitali *s* e *p* dai quali derivano.



Al Be rimangono due orbitali *2p* che non hanno preso parte al processo di ibridazione.

I due orbitali ibridi *sp* formano un angolo di 180°

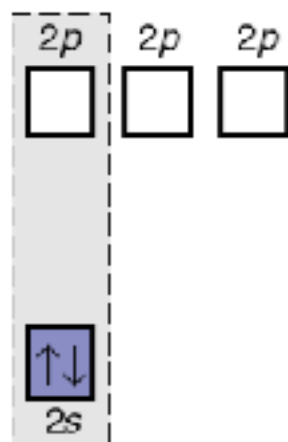
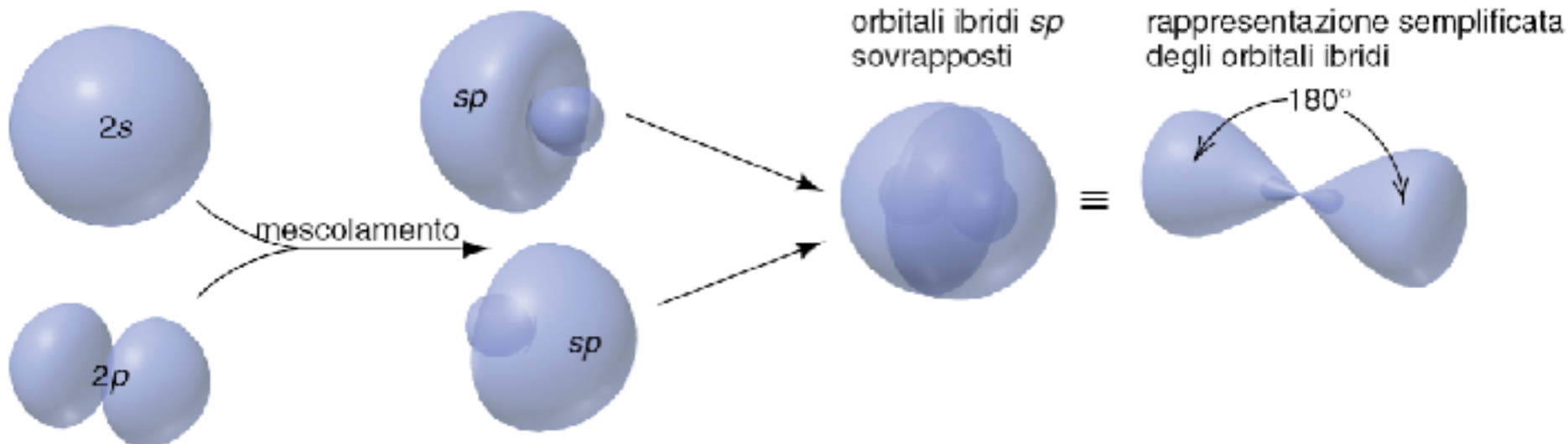
Orbitali Ibridi

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

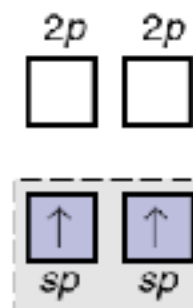
UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA



atomo di Be isolato

mescolamento



atomo di Be ibridato

UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

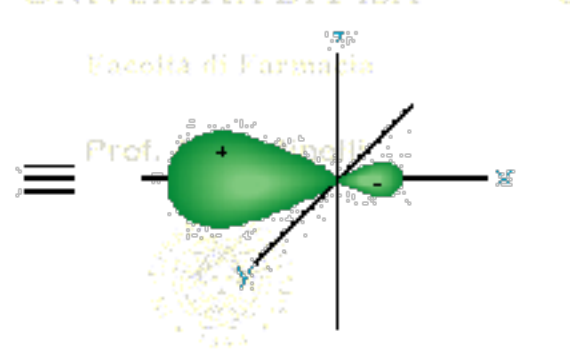
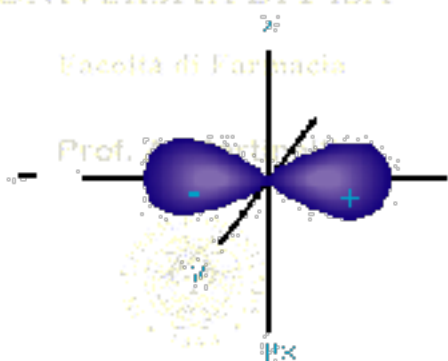
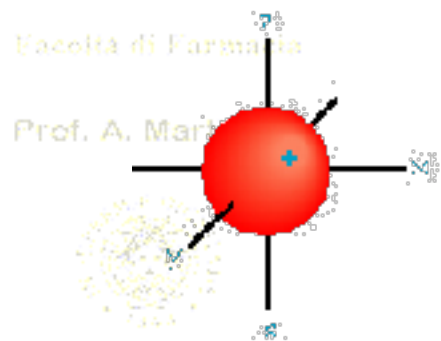
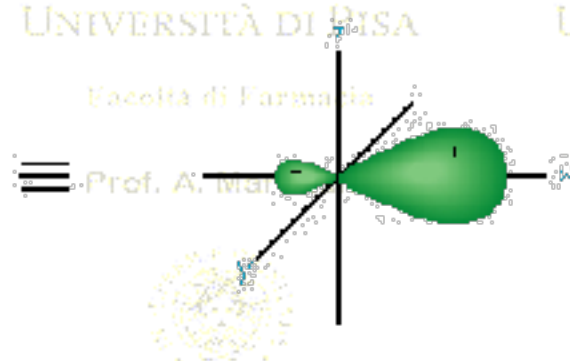
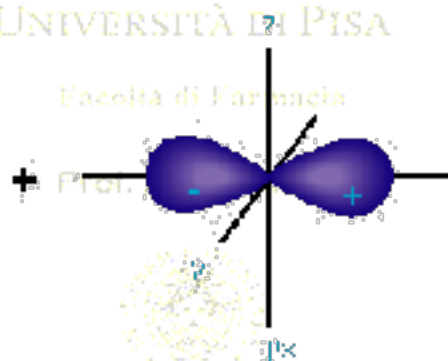
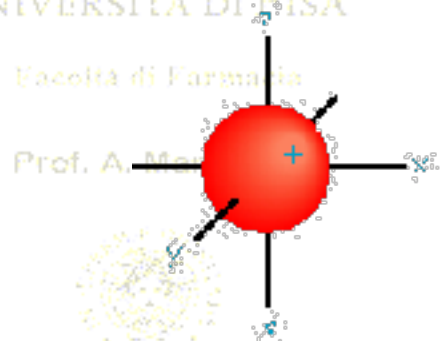
UNIVERSITÀ DI PISA

UNIVERSITÀ DI PISA

Orbitali Ibridi

Orbitali ibridi sp

Gli orbitali ibridi sp sono costituiti da due lobi asimmetrici (a differenza degli orbitali atomici p che hanno due lobi simmetrici).

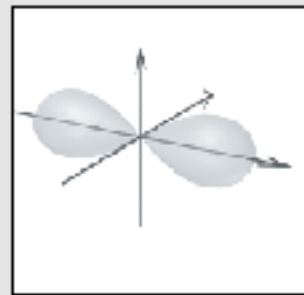


Teoria del legame di valenza

UNIV

1a

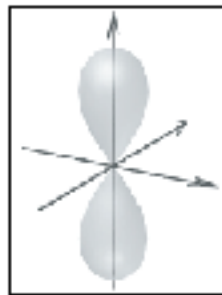
Pr



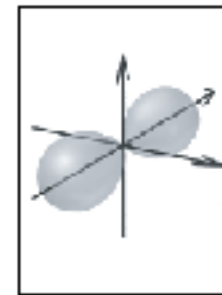
$2p_x$ (vuoto)



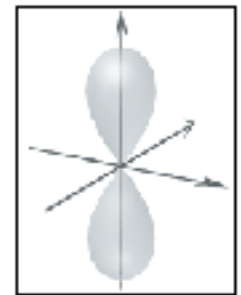
$2p_y$ (vuoto)



$2p_z$ (vuoto)



$2p_y$ (vuoto)



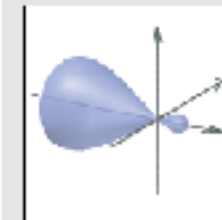
$2p_z$ (vuoto)

UNIV

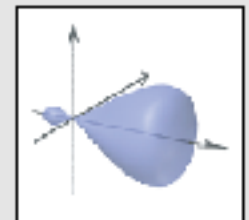
1a

Pr

mescolamento



sp (1 e^-)

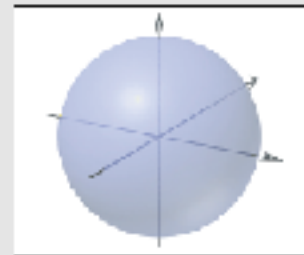


sp (1 e^-)

UNIV

1a

Pr



$2s$ (2 e^-)



UNIV

Orbitali Ibridi

Orbitali ibridi sp^2

- Quando si mescolano n orbitali atomici si devono ottenere n orbitali ibridi.
- Gli orbitali ibridi sp^2 si formano quando **un** orbitale s e **due** orbitali p si mescolano (Rimane quindi un orbitale p non ibridizzato).
- Gli orbitali ibridi sp^2 sono costituiti **da tre lobi** (più larghi di quelli degli sp che hanno una **geometria trigonale planare**).
- Tutte le molecole che hanno una geometria delle coppie elettroniche trigonale planare (numero sterico = 3) hanno una ibridazione sp^2 dell'atomo centrale.

Orbitali Ibridi

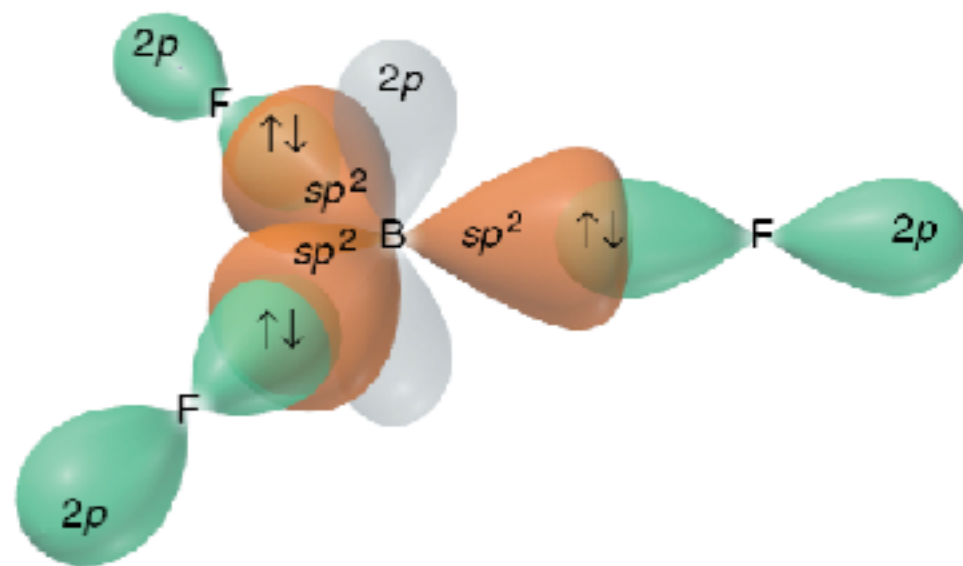
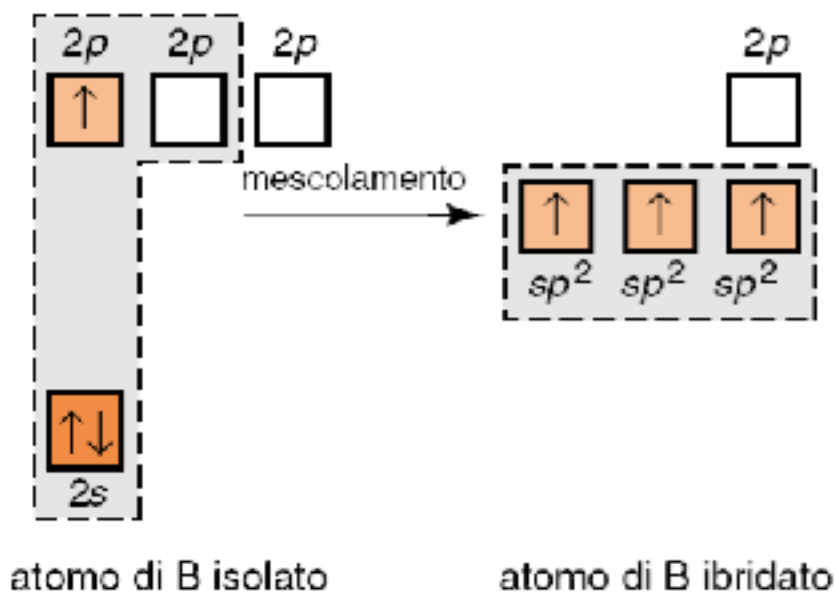
Orbitali ibridi sp^2 nel BF_3

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

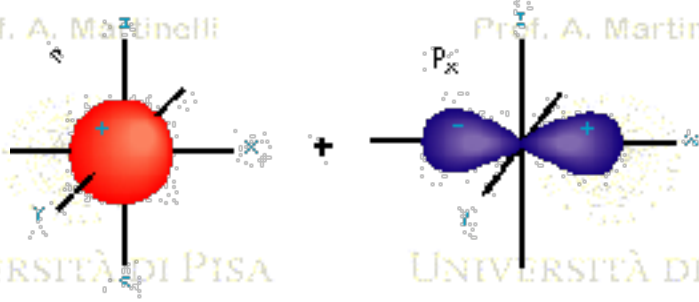
Prof. A. Ma



Orbitali Ibridi

Orbitali ibridi sp^2

Prof. A. Martinelli

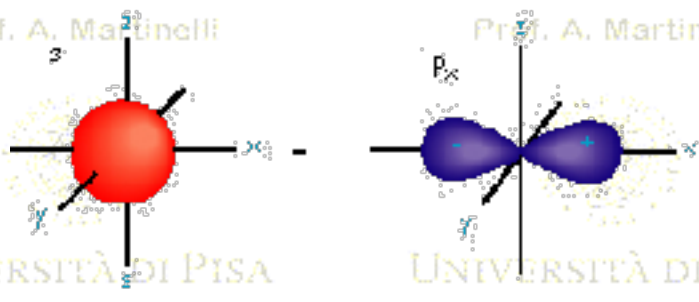


Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Ma

Prof. A. Martinelli

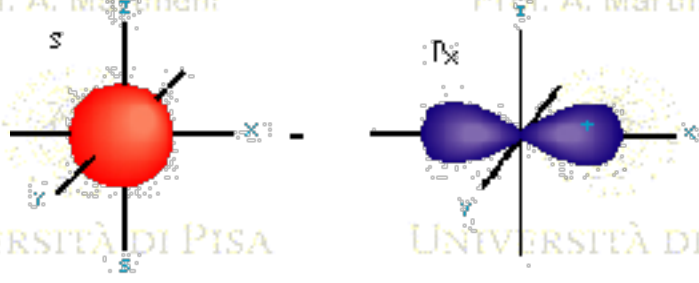


Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Ma

Prof. A. Martinelli



Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Ma

Orbitali Ibridi

Orbitali ibridi sp^3

- Gli orbitali ibridi sp^3 sono formati da **un** orbitale s e da **tre** orbitali p . Si formano quattro grandi lobi.
- Ogni lobo punta verso i vertici di un **tetraedro**.
- Gli angoli tra i lobi sono di 109.5°
- Tutte le molecole che hanno una geometria delle coppie elettroniche tetraedrica (numero sterico = 4) sono ibridizzate sp^3 .

Orbitali Ibridi

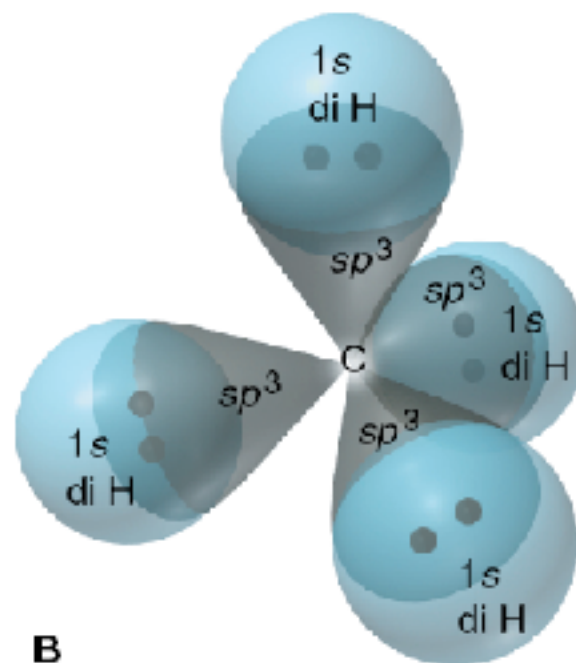
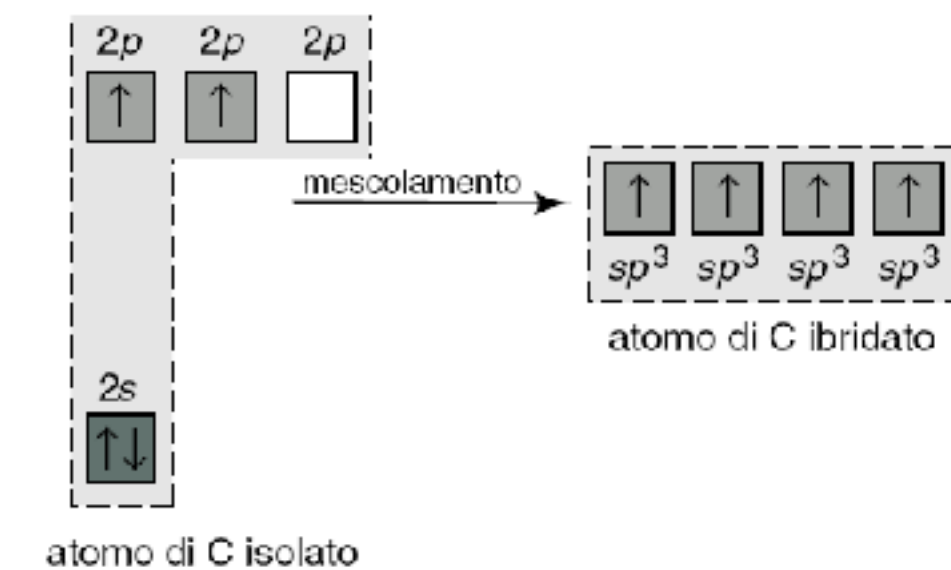
Orbitali ibridi sp^3 nel CH_4

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

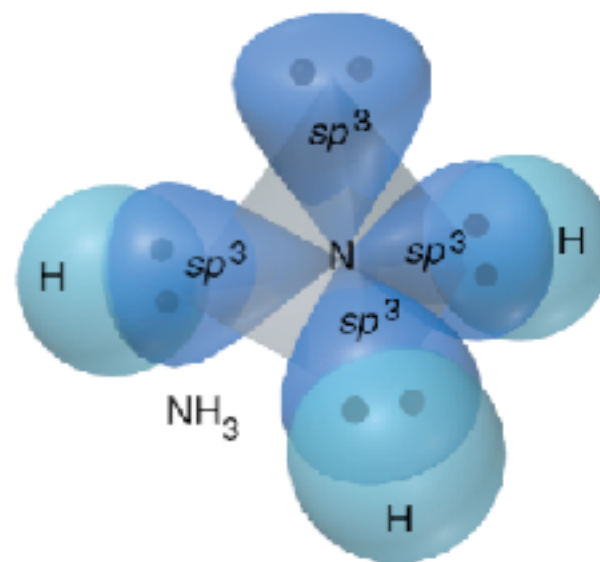
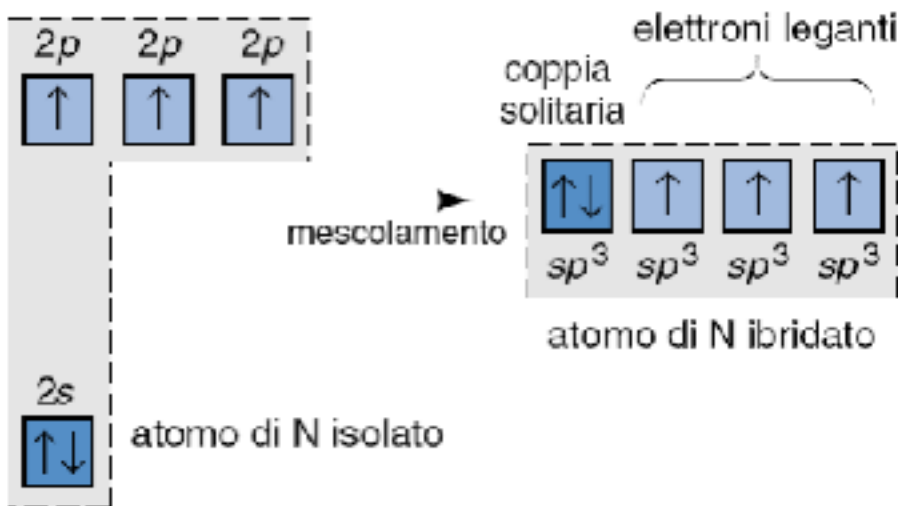
Prof. A. Martinelli

Prof. A. Ma



Orbitali Ibridi

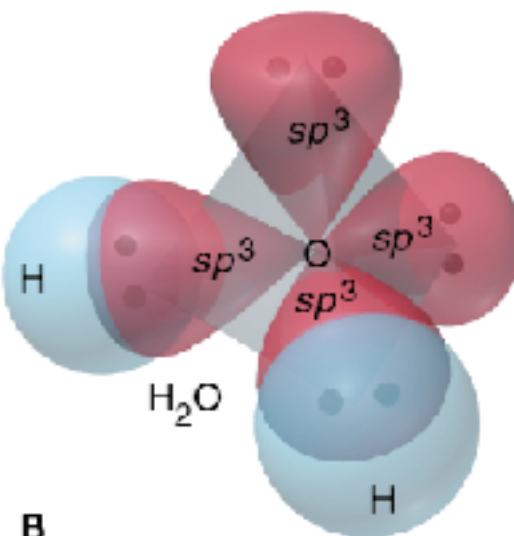
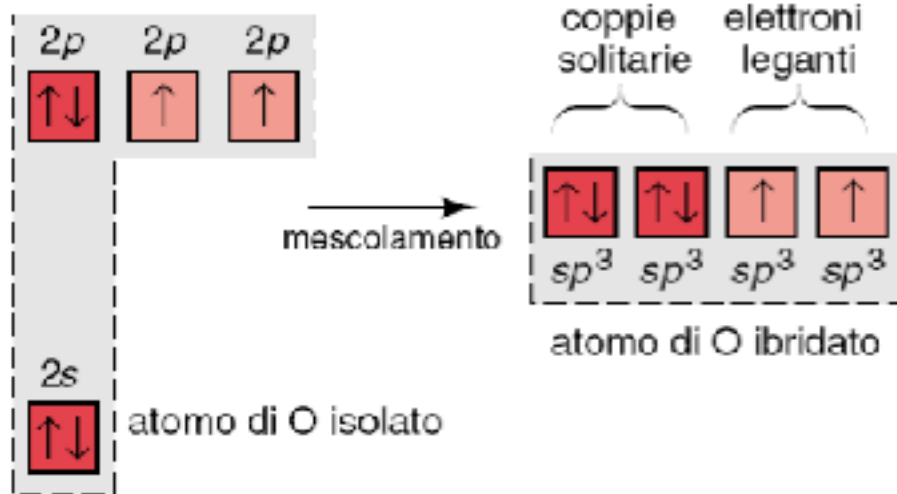
Orbitali ibridi sp^3 nel NH_3



Orbitali Ibridi

Orbitali ibridi sp^3 nel H_2O

A



B

Orbitali Ibridi

Ibridazione con orbitali d

- Poiché gli orbitali p sono solo 3, le geometrie delle coppie elettroniche trigonale bipyramidale ed ottaedrica devono comprendere gli orbitali d .
- La geometria delle coppie elettroniche trigonale bipyramidale richiede un'ibridazione sp^3d (come ad esempio PF_5).
- La geometria delle coppie elettroniche ottaedrica richiede un'ibridazione sp^3d^2 (come ad esempio SF_6).
- La geometria delle coppie elettroniche definita dalla VSEPR indica il tipo di ibridazione che si è avuta.

Orbitali Ibridi

Orbitali ibridi sp^3d nel PCl_5

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Ma

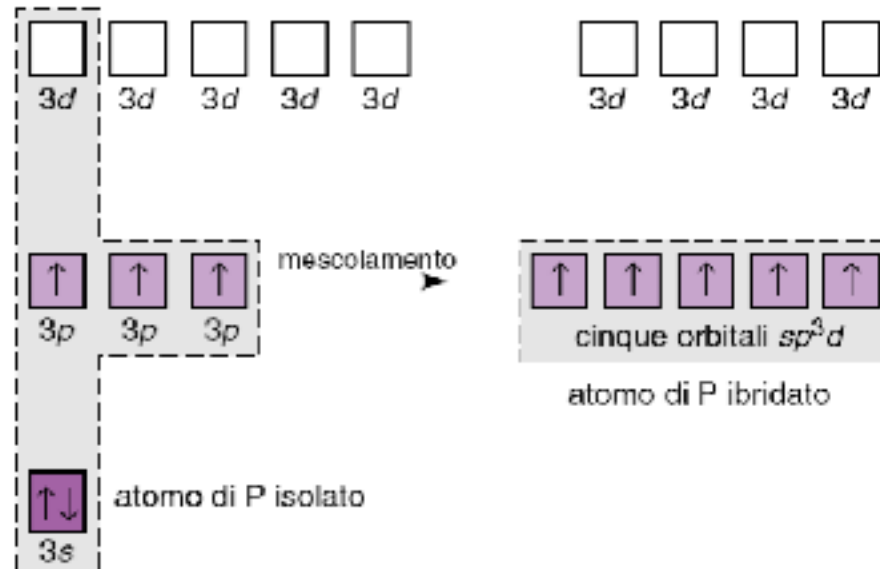
Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

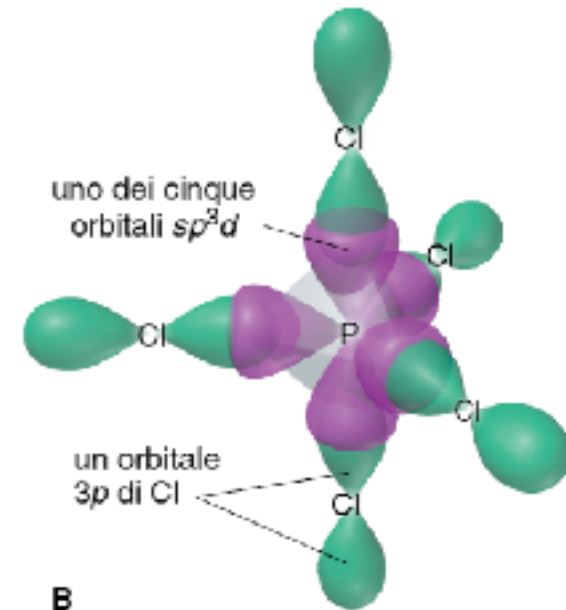
Prof. A. Martinelli

Prof. A. Ma

A



B



Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Ma

Orbitali Ibridi

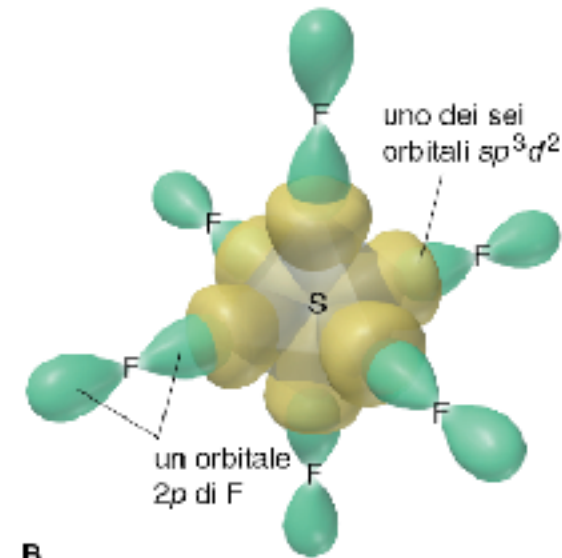
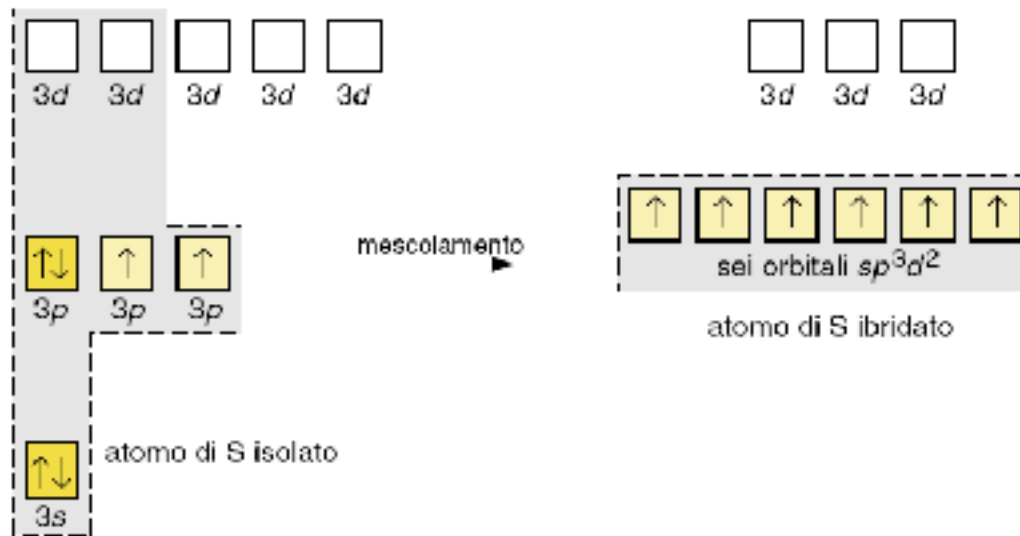
Orbitali ibridi sp^3d^2 nel SF_6

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Ma



Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

Prof. A. Martinelli

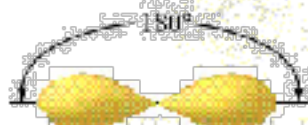
Prof. A. Ma

Orbitali Ibridi

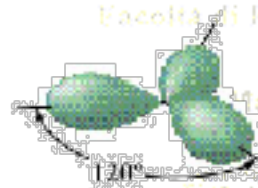
Le principali ibridazioni



sp



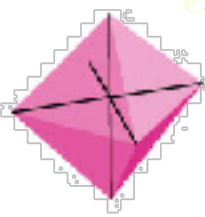
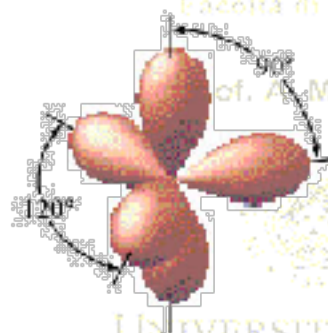
sp^2



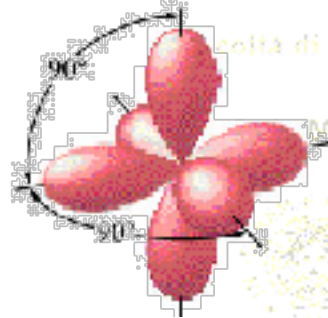
sp^3



sp^3d



sp^3d^2



Teoria del legame di valenza

Un insieme di orbitali sovrapposti ha una capacità massima di due elettroni che devono avere spin opposti (antiparalleli).

Maggiore è la sovrapposizione degli orbitali, più forte (più stabile) è il legame.

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

C'è un'ibridazione (mescolamento) degli orbitali atomici per formare gli orbitali nella molecola.

Orbitali Ibridi

Il numero di orbitali ibridi ottenuti è uguale al numero di orbitali atomici mescolati.

Il tipo di orbitali ibridi ottenuti varia con i tipi di orbitali atomici mescolati.

Tipi di orbitali ibridi

sp

sp^2

sp^3

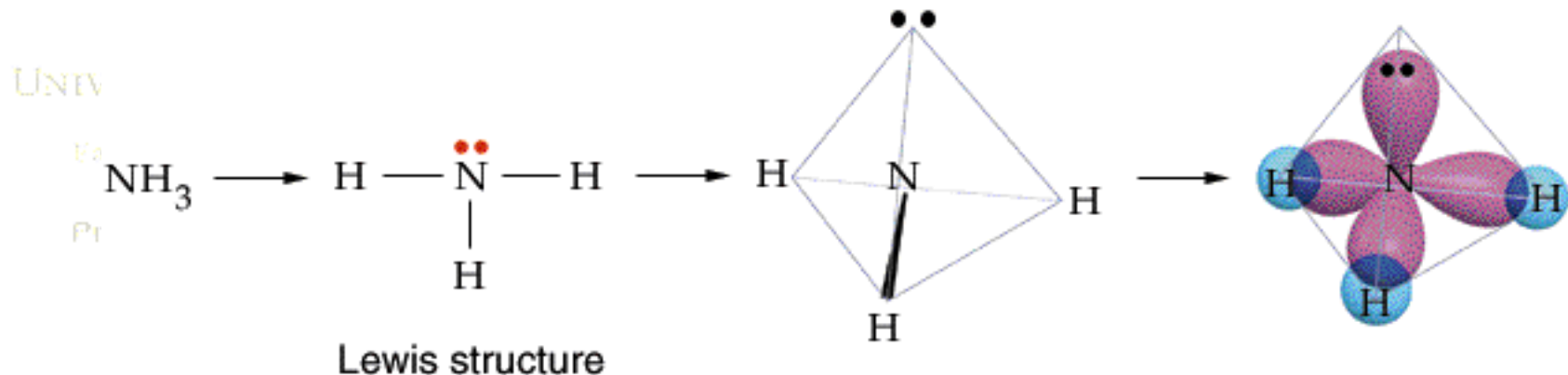
sp^3d

sp^3d^2

Orbitali Ibridi

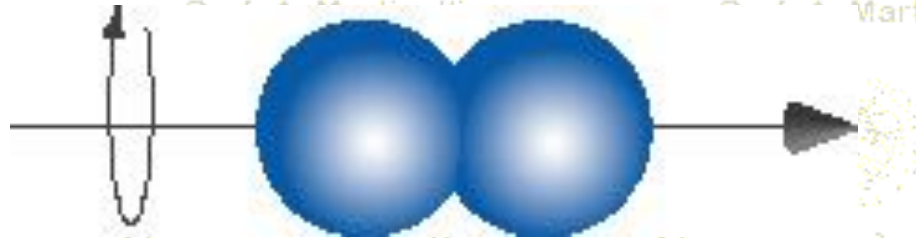
Come determinare l'ibridazione:

- si disegna la struttura di Lewis;
- si determina la geometria delle coppie elettroniche mediante la teoria VSEPR, cioè si calcola il **numero sterico**;
- dalla geometria degli elettroni si determina l'ibridazione;
- la geometria della molecola la ricaviamo dalla posizione degli atomi.

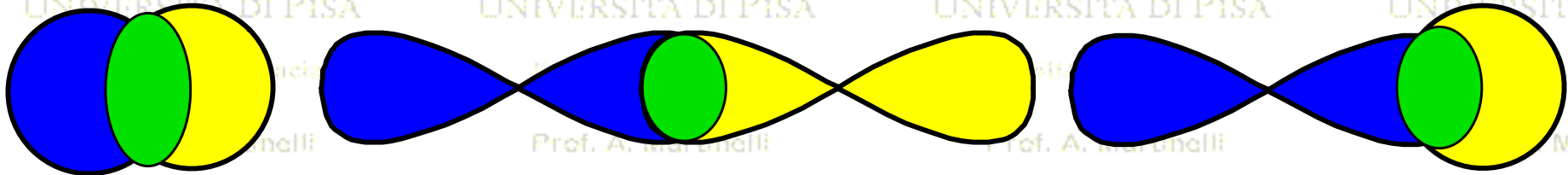


Legami σ

Quando due orbitali si sovrappongono lungo la linea che congiunge i due nuclei si ha un legame σ .



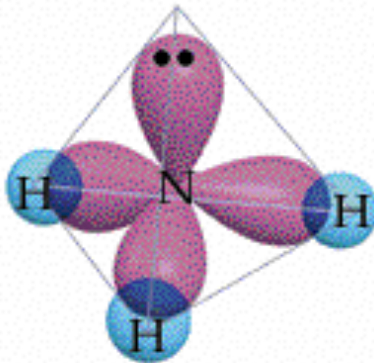
Legami σ si possono avere dalla sovrapposizione di due orbitali s, due orbitali p_x e da un orbitale s ed uno p_x ,



e soprattutto dalla sovrapposizione di orbitali ibridi.

Legami σ

Gli orbitali ibridi danno sempre legami σ .



Gli orbitali ibridi danno legami σ perché sono direzionali.

Quindi il numero sterico di un atomo che indica l'ibridazione che questo atomo assume, indica anche il numero di legami σ e di doppietti liberi che questo atomo possiede.

Legami π

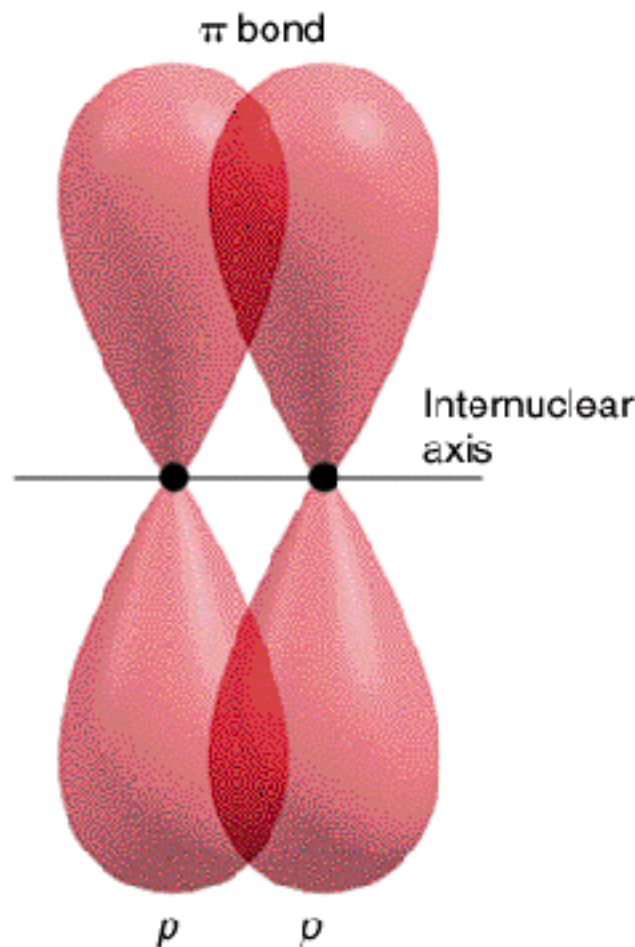
Legami σ - la densità elettronica ha il suo massimo sull'asse che unisce i due nuclei

Legami π - il massimo di densità elettronica sta sopra e sotto l'asse che unisce i due nuclei.

- Un legame semplice consiste di un legame σ
- Un legame doppio consiste di un legame σ ed un legame π
- Un legame triplo consiste di un legame σ e da due legami π .

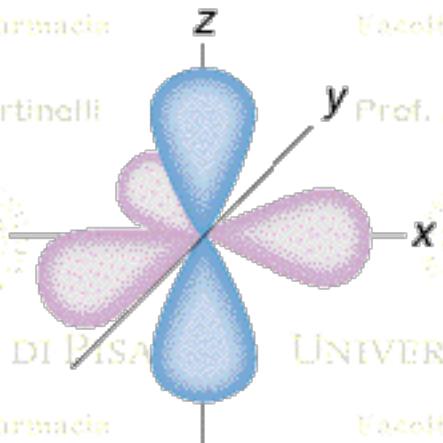
Legami π

I legami π derivano dalla sovrapposizione di due orbitali non ibridizzati.

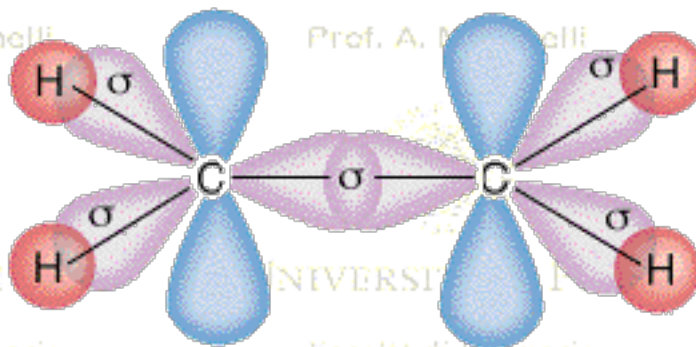


Legami π

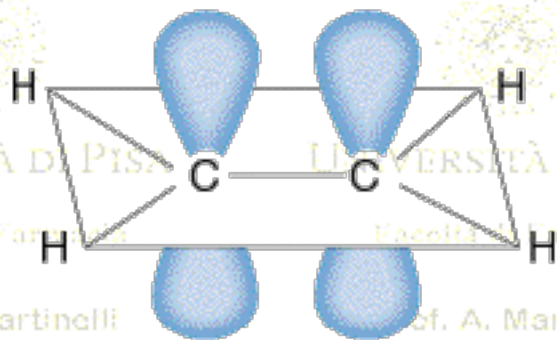
Etilene, C_2H_4



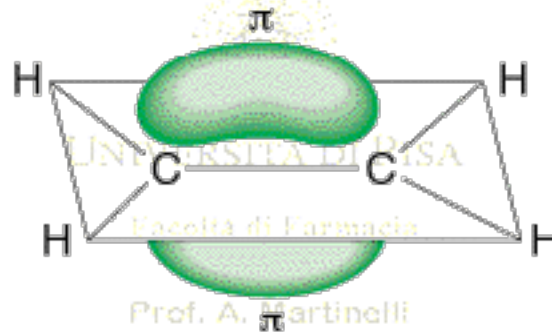
**Il carbonio ha 3 orbitali sp^2
ed un orbitale p non ibrido**



**Si forma il legame σ C-C ed i 4
legami σ C-H**



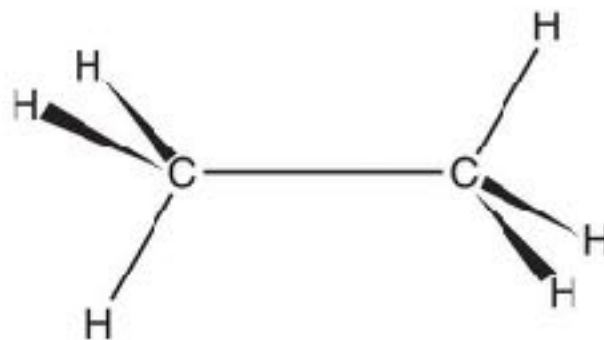
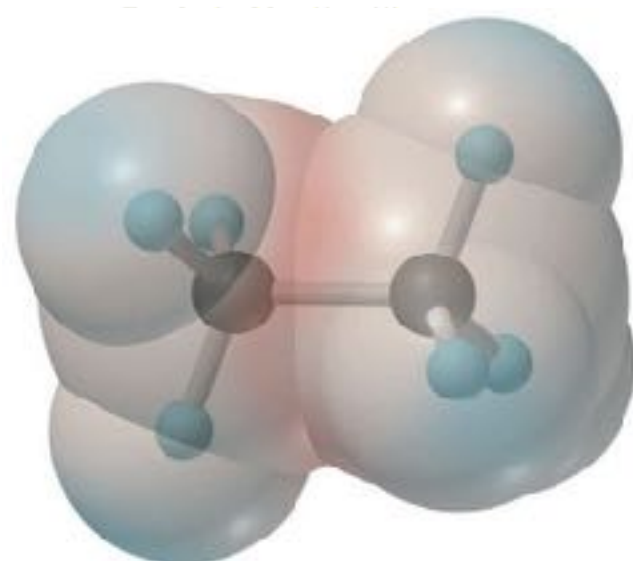
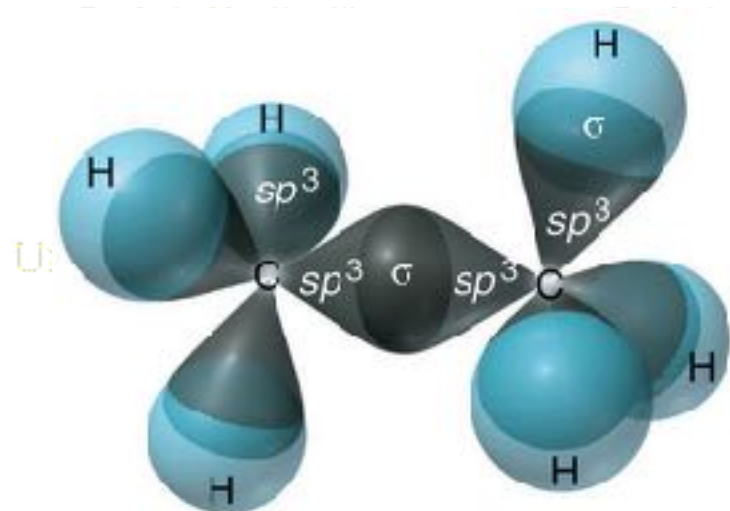
**I due orbitali p non ibridizzati sono
perpendicolari al piano molecolare**



**Si sovrappongono per formare
un legame π C-C**

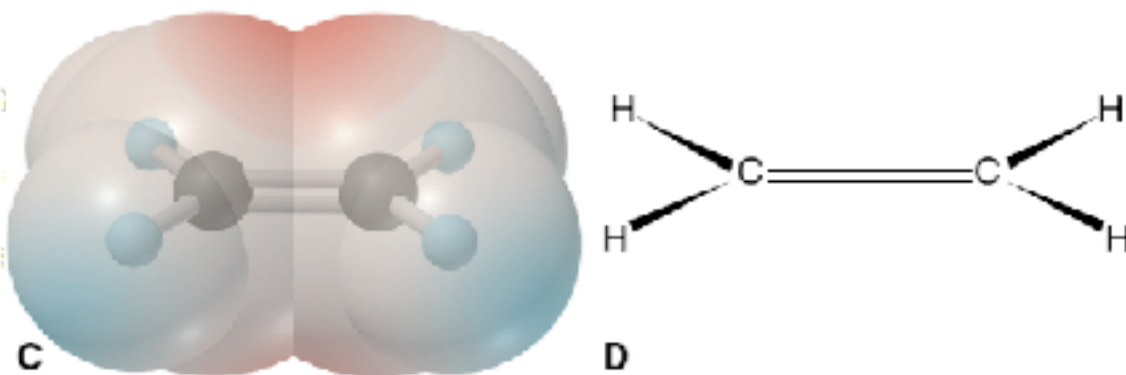
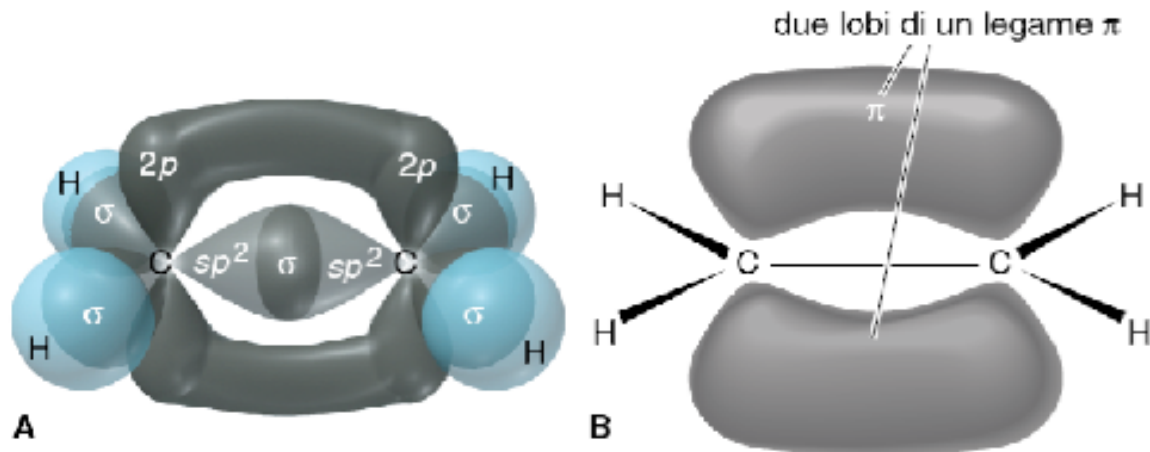
Legami π

I legami σ nell'etano (C_2H_6)



Legami π

I legami σ e π nell'etilene (C_2H_4)



Legami π

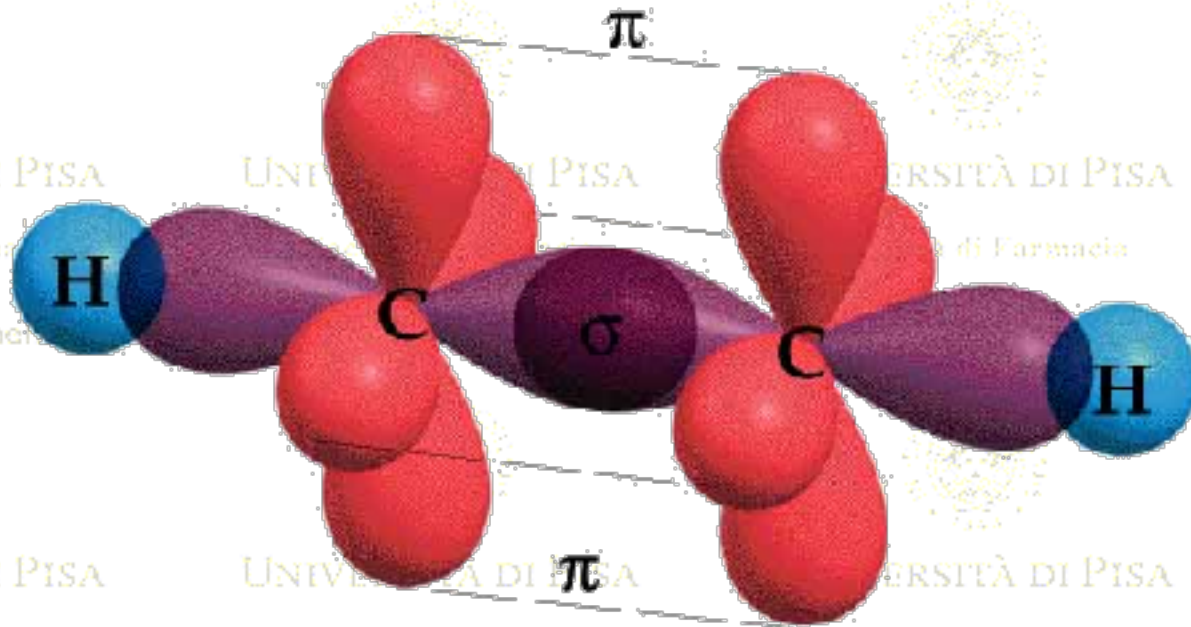
Acetilene, C_2H_2

- il numero sterico di ogni C è 2 quindi è un AB_2 ;
- la geometria degli elettroni di ogni C è lineare;
- la ibridazione di ogni C è sp ;
- gli orbitali ibridi sp danno i legami σ C-C e C-H;
- ogni C ha due orbitali p non ibridizzati;
- ciascuno dei due orbitali p forma un legame π ;
- un legame π è localizzato sopra e sotto il piano dei nuclei;
- l'altro legame π è localizzato davanti e dietro questo piano.

In ogni triplo legame (es. N_2) un legame π è sempre sopra e sotto il piano dei nuclei mentre l'altro è davanti e dietro tale piano.

Legami π

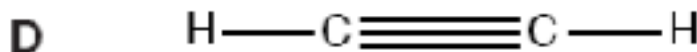
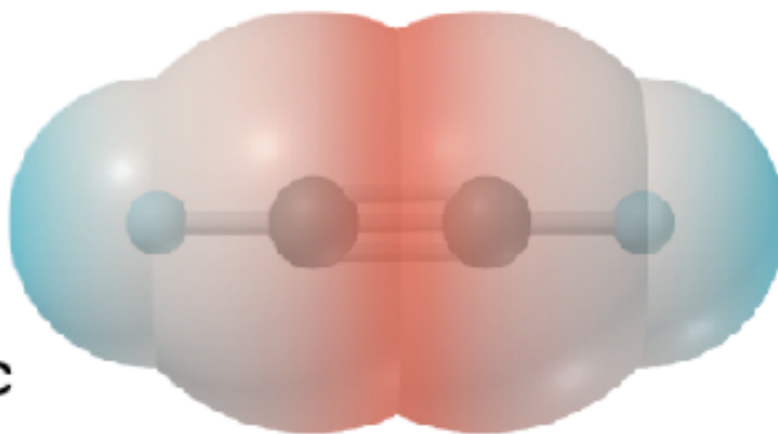
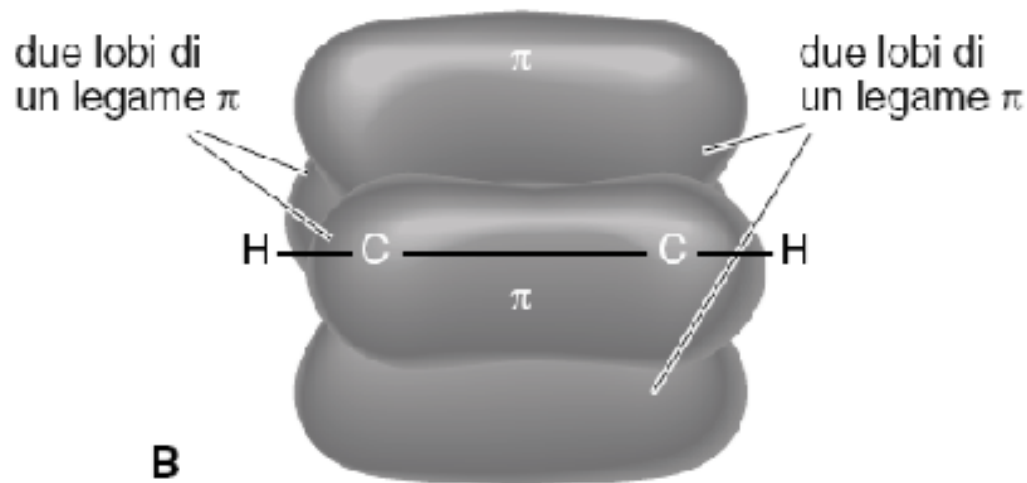
Acetilene, C_2H_2



Nella molecola dell'acetilene c'è un legame σ C-C due legami σ C-H e due legami π tra i due atomi di C.

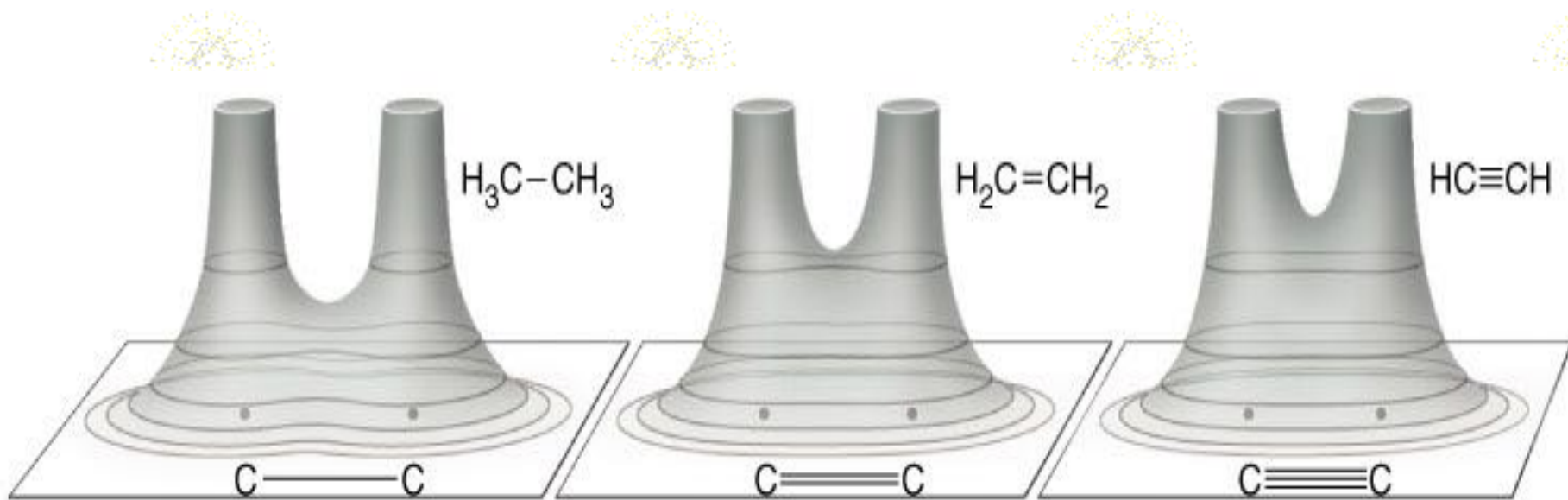
Legami π

I legami σ e π nell'acetilene (C_2H_2)



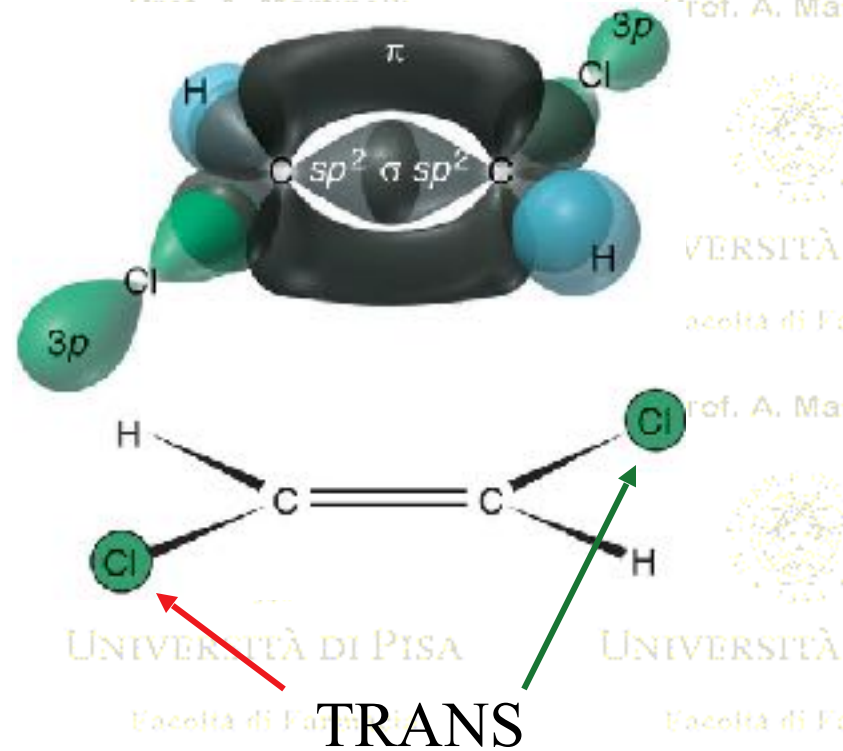
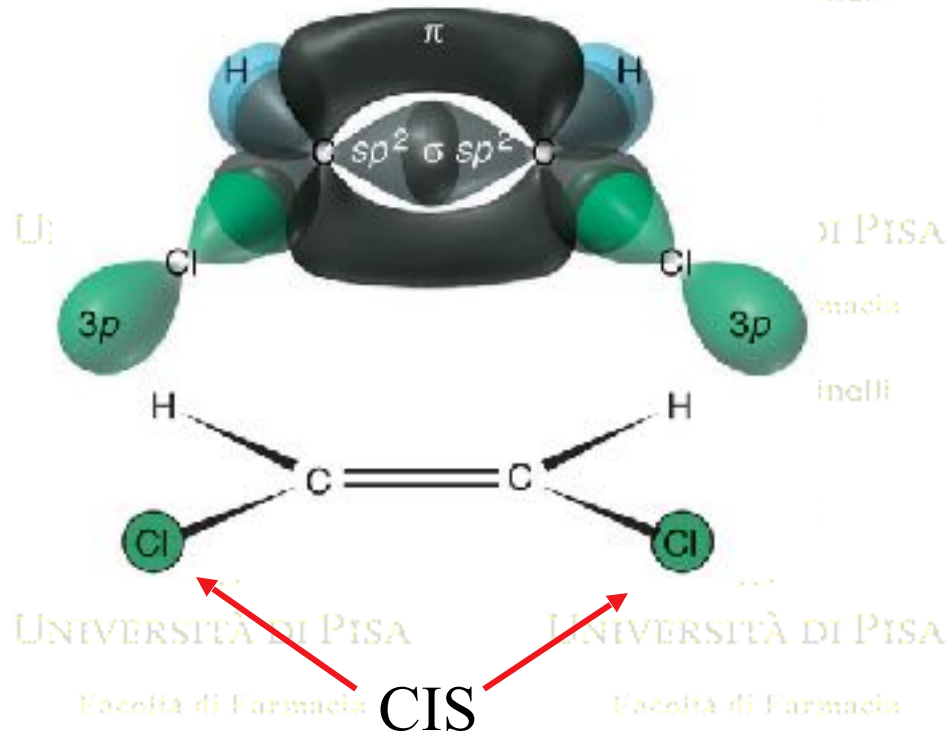
Legami multipli

La densità elettronica nei legami multipli



Legami π

La rotazione è impedita nei legami π

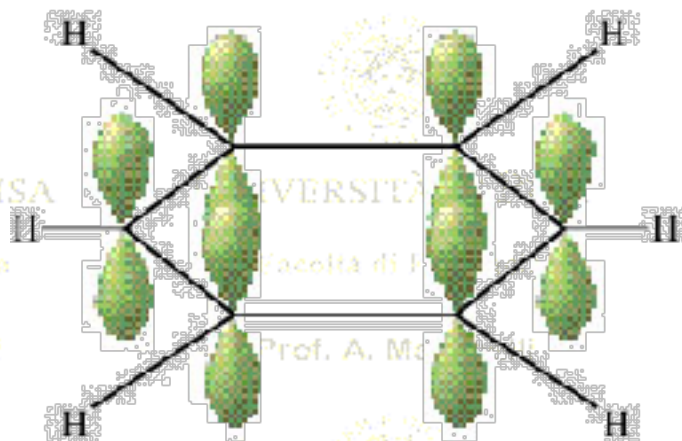
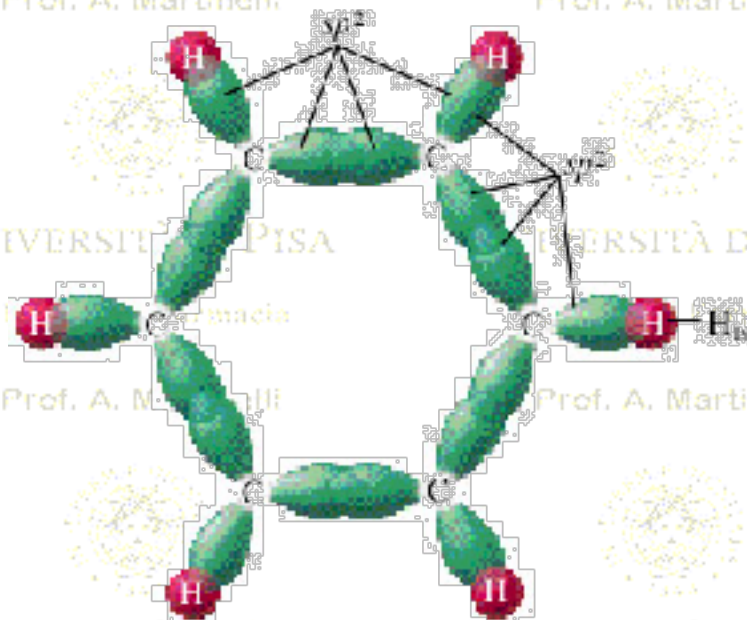


Legami π delocalizzati

Tutte le molecole considerate finora hanno doppietti di legame **localizzati** tra due atomi.

Ma nel caso del benzene:

- ci sono 6 legami σ C-C e 6 legami σ C-H
- ogni atomo di carbonio è ibridizzato sp^2
- ci sono 6 orbitali p non ibridizzati su ogni C.



Legami π delocalizzati

Nel benzene ci sono due maniere per sistemare i 3 legami π localizzati tra gli atomi di C:



Queste sono due strutture di risonanza.

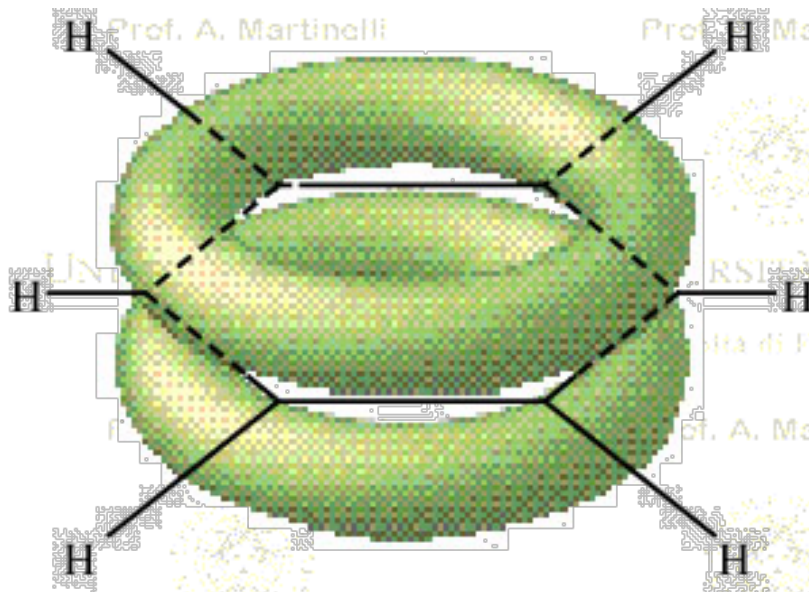
Il benzene è un ibrido di risonanza: la sua reale struttura ha gli elettroni π delocalizzati su tutti i 6 atomi di C.

Legami π delocalizzati

Sperimentalmente tutti i legami C-C hanno la stessa lunghezza.

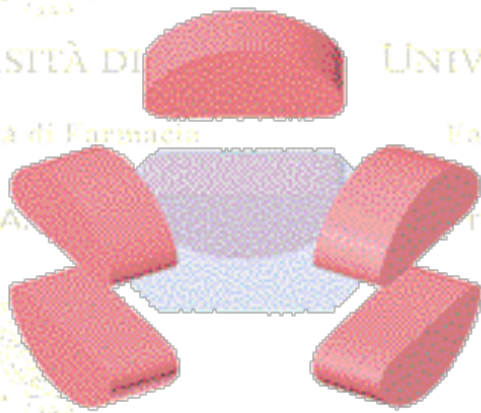
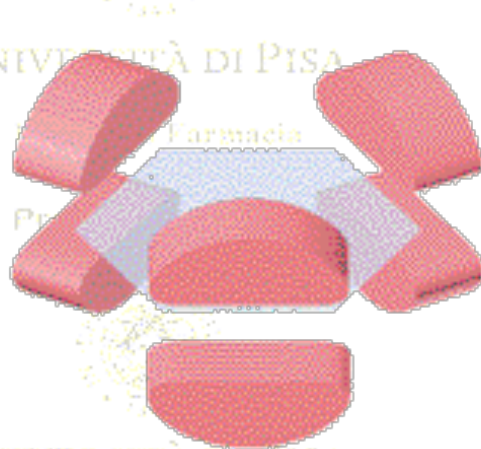
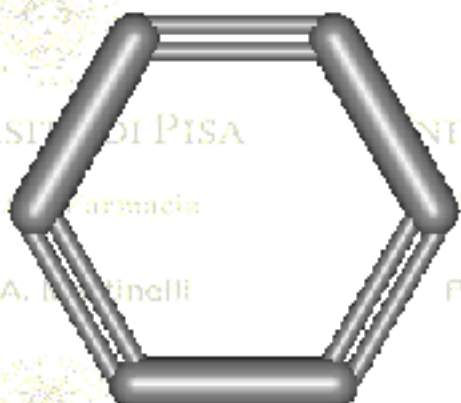
In conclusione tutti i legami C-C sono uguali, cioè hanno lo stesso ordine di legame.

Sui 6 atomi di carbonio c'è un legame π delocalizzato.



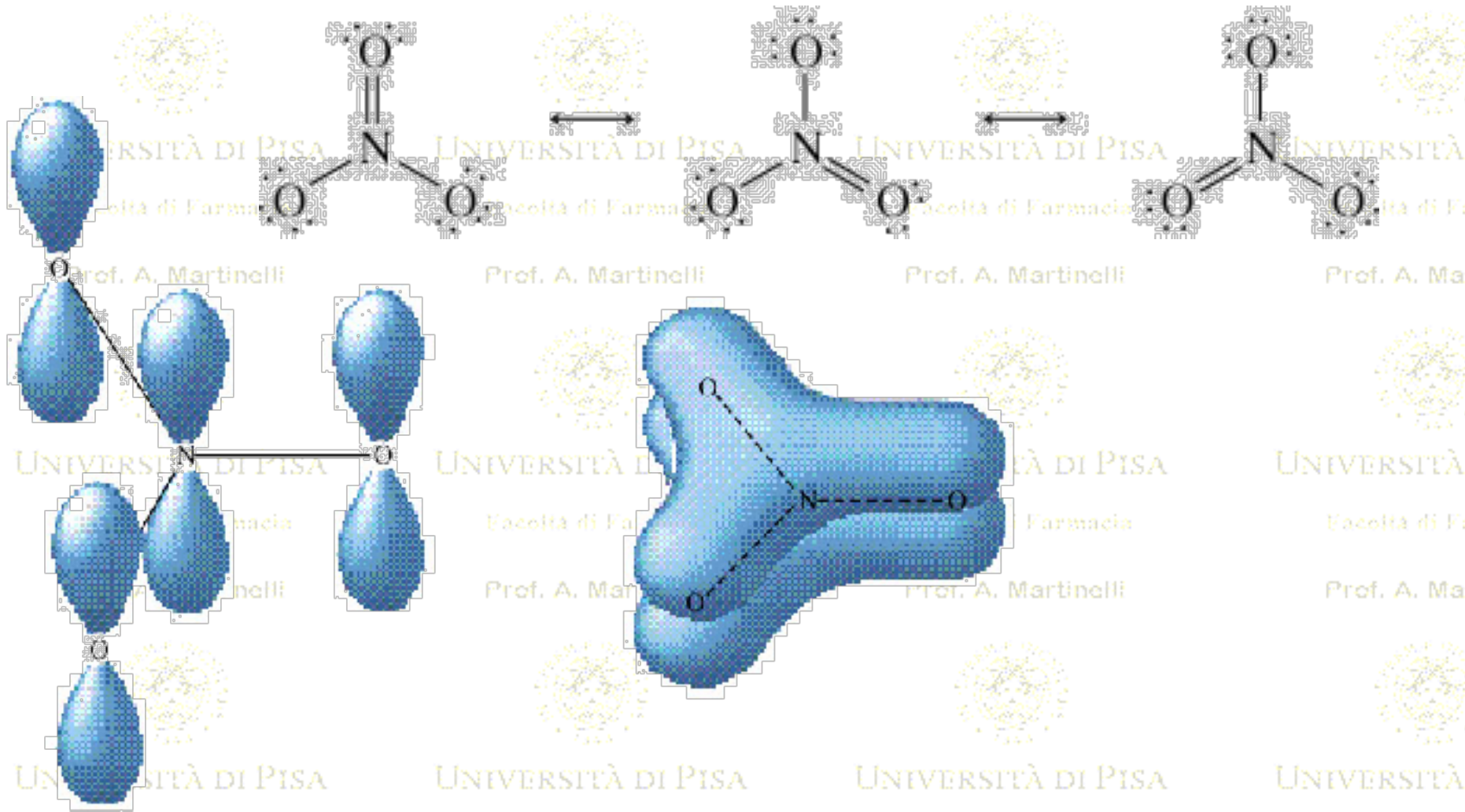
Legami π delocalizzati

La risonanza della teoria di Lewis indica la presenza di un legame π delocalizzato



Legami π delocalizzati

Un altro esempio di legame π delocalizzato è lo ione nitrato, NO_3^-



Teoria del Legame di Valenza

Ogni due atomi ci sono almeno 2 elettroni a comune.

- Se gli elettroni a comune sono solo due essi sono localizzati e danno un legame σ .
- I legami σ sono **sempre** localizzati.
- Se due atomi mettono a comune più di una coppia di elettroni, la seconda e la terza coppia danno legami π .
- Quando sono possibili strutture di risonanza allora c'è un legame π delocalizzato (si chiama anche **legame π esteso**).
- Le coppie di elettroni che si trovano in un legame π esteso possono essere al massimo pari al numero degli atomi su cui sono delocalizzate meno 1.
- Nel benzene il legame π esteso sui 6 C contiene 6 elettroni; nello ione nitrato il legame π esteso su N e sui 3 O contiene 6 elettroni.