

## Teoria del legame chimico

### 1. G.N. Lewis and I. Langmuir

Gettarono le basi per definire le strutture molecolari  
Specie ioniche si formano attraverso il trasferimento di elettroni  
Molecole covalenti si formano dalla condivisione di elettroni

MA  
come si può prevedere la geometria molecolare?

### 1.1 Valence shell electron pair repulsion theory (VSEPR)

Costruisce la struttura molecolare in base agli  $e^-$  di valenza  
Usa le strutture di Lewis e la repulsione elettronica

MA  
come possono gli orbitali atomici permettere queste geometrie?

### 2. Valence bond theory (VB)

Una molecola si forma dalla interazione (overlap) di atomi  
il legame avviene attraverso la sovrapposizione localizzata di orbitali atomici di valenza  
semipieni che mantengono le loro caratteristiche originali (s, p, d, f)

MA  
come si spiegano alcune proprietà molecolari sperimentali?

### 3. Molecular orbital theory (MO): una teoria molto più completa

Una molecola si forma dalla sovrapposizione di orbitali atomici per formare orbitali molecolari  
Gli  $e^-$  sono distribuiti tra gli MO (regole di selezione)  
Una molecola è un insieme di nuclei con orbitali delocalizzati sull'intera molecola

Approccio classico

Quantum Chemistry

Lewis & VSEPR

Molecular Orbital  
Theory

Valence Bond  
Theory

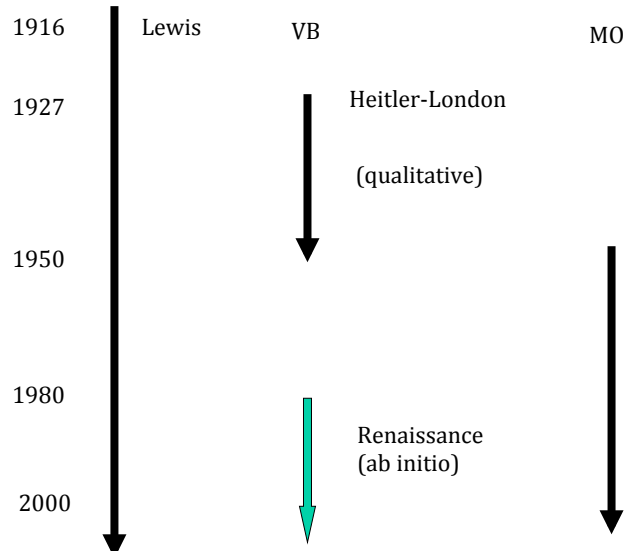
Le teorie VSEPR e VB spiegano molto bene la struttura molecolare.

- **Ma** non sono in grado di spiegare le proprietà magnetiche e spettrali delle molecole

- **La teoria degli orbitali molecolari SI!**

## Cronologia

G.N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 762 (1916)  
[circa dieci anni prima della nascita della quanto-meccanica]



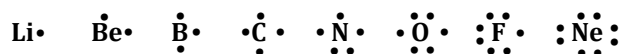
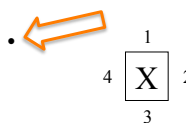
G. Sotgiu

3

## Teoria (semplice) del legame chimico – Modello di Lewis

Modello del legame di Lewis

- 1) un legame viene a formarsi stabilmente tra due atomi se la molecola risultante è più stabile (energeticamente) degli atomi isolati
- 2) si definisce guscio (shell) di valenza la parte dell'atomo più esterna (ossia quella caratterizzata dagli  $e^-$  con  $n$  più grande)
- 3) elettroni di valenza: usati per formare il legame chimico e coinvolti nelle reazioni chimiche
- 4) rappresentazione degli  $e^-$  di valenza



G. Sotgiu

4

- cedendo e<sup>-</sup>
- acquistando e<sup>-</sup>
- condividendo e<sup>-</sup>

} *elettronegatività*

capacità di un atomo (in una molecola) di attirare su di sé gli  $e^-$  di legame

## Definizioni

$\Delta'$  = Energia di risonanza ionica (kJ)

$\chi_A$  = Elettronegatività di A

$$\Delta'(A-B) = D(A-B) - \frac{[D(A-A) + D(B-B)]}{2}$$

$$\chi_A - \chi_B = 0.102\sqrt{\Delta'}$$

Il valore di  $\chi$  di un atomo in una certa molecola può variare dal valore medio

### Andamento dell'elettronegatività per gli elementi nella tavola periodica

H 2.1																	He --
Li 1.0	Be 1.6											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne --
Na 0.9	Mg 1.3	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.5	Cl 3.0	Ar --
K 0.8	Ca 1.3	Sc 1.4	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.7	Mn 1.6	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.7	Ga 1.6	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.6	Br 2.8	Kr --
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.6	Nb 1.6	Mo 2.2	Tc 2.1	Ru 2.2	Rh 2.3	Pd 2.2	Ag 2.2	Cd 1.9	In 1.8	Sn 2.0	Sb 2.1	Te 2.1	I 2.7	Xe 2.6
Cs 0.8	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 2.0	Pb 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2	-- --
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Rf --	Db --	Sg --	Bh --	Hs --	Mt --	Uun --	Uuu --	Uub --		Uuq				

In generale gli atomi contribuiscono alla formazione e stabilità del legame nei seguenti modi:

- cedendo e<sup>-</sup>
  - acquistando e<sup>-</sup>
  - condividendo e<sup>-</sup>
- } **elettronegatività**

a) se **differenza E.N. > 1,7** ed uno ha bassa E.N. (< 1,5)

L'atomo più elettronegativo acquista elettroni e diventa uno ione negativo = **anione**.

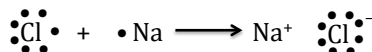
L'altro atomo perde elettroni e diventa uno ione positivo = **catione**.

L'attrazione di anioni e cationi porta alla formazione di **composti ionici**. Questa interazione ionica è definita come **legame ionico**

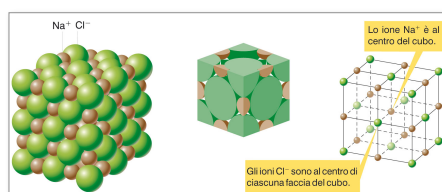
Esempio: Na (EN 0.9) e Cl (EN 3.0)

$$\Delta \text{E.N.} = 2,1$$

Nella formazione di Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>, l'e<sup>-</sup> singolo 3s dal Na è trasferito al guscio del Cl parzialmente pieno.



attrazione tra cariche opposte



In generale gli atomi contribuiscono alla formazione e stabilità del legame nei seguenti modi:

- cedendo e<sup>-</sup>
  - acquistando e<sup>-</sup>
  - condividendo e<sup>-</sup>
- } **elettronegatività**

L'atomo più elettronegativo diventa uno ione negativo, l'altro uno ione positivo

b) se entrambi gli atomi hanno E.N. elevata (> 1,9)

Un atomo può condividere elettroni con uno o più atomi per completare il suo guscio di valenza (acquisisce una configurazione elettronica che è la stessa di quella del gas nobile più vicino nel numero atomico regola dell'**ottetto**); un legame chimico formato dalla condivisione di elettroni viene chiamata **legame covalente**:

**legame covalente omopolare** se formato da due atomi uguali

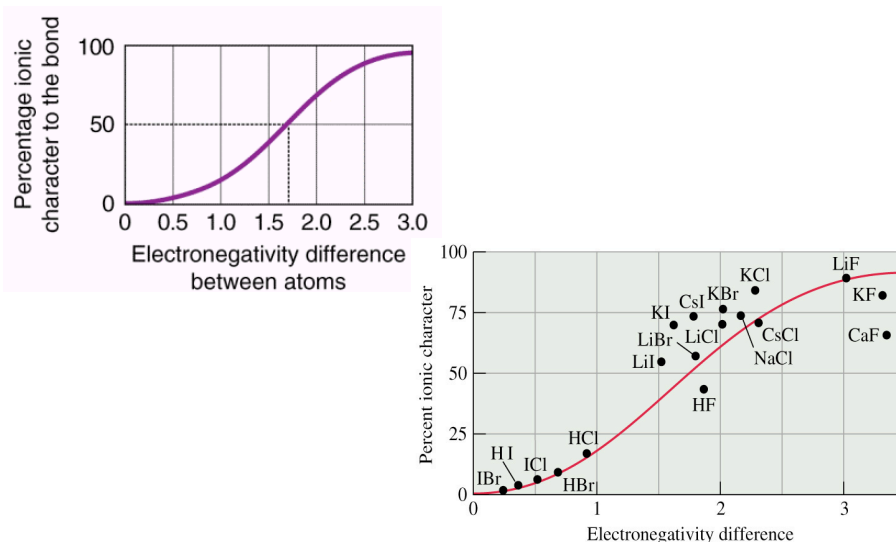
**legame covalente polare** se diversi (e differente EN)

c) se tutti gli atomi hanno E.N. bassa: **legame metallico**

Gli atomi metallici possono mettere in comune gli elettroni di valenza, che vengono condivisi tra più nuclei.

Andamento del carattere polare in un legame al variare della differenza di elettronegatività

carattere polare = incidenza di interazione ionica



G. Sotgiu

12

Il legame covalente tra 2 atomi consiste in una (o più) coppie di  $e^-$  condivise

Rappresentazione grafica:



Gli atomi interagiscono in modo tale che ogni atomo partecipante acquisisce una configurazione elettronica che è la stessa di quella del gas nobile più vicino nel numero atomico.

**Regola dell'ottetto**

Configurazione a 8  $e^-$  di valenza ( $s^2p^6$ ) particolarmente stabile

Per Idrogeno: 2 ( $1s^2$ )

Coppie di  $e^-$  non condivise esistono sull'atomo come *doppietti solitari o lone pairs*

Sia *coppie di legame* che *lone pairs* influenzano:

- Forma della molecola
- Reattività chimica

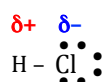
G. Sotgiu

13

**Legame polare** = tra due atomi di EN differente (ma < 1,7)

Ogni legame tra atomi di differente EN è polare

- La densità elettronica si concentra su uno degli estremi del legame
- Un estremo della molecola è (+) e l'altro (-)



### Momento di dipolo

- Vettore avente come direzione quella del legame, verso da (+) a (-) ed intensità data da:

$$\mu = Qr \quad [\text{unità} = \text{C} \cdot \text{m} \text{ o } \text{D}(\text{debye})]$$

$Q$  = differenza di carica ( $\delta$ ) [legata a  $\Delta \text{EN}$ ]

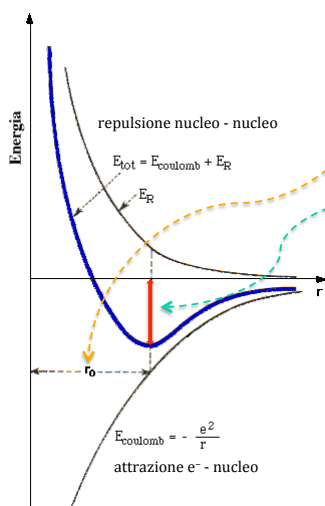
$r$  = distanza

$$1 \text{ D} = 3.38 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

- Per molecole complesse: somma *vettoriale* dei tutti i  $\mu$ 
  - Non molto accurato a causa della variazione di angoli e lunghezze di legame
  - Anche i lone pairs influenzano il momento di dipolo

### Formazione del legame

Ogni legame deve risultare energeticamente più stabile rispetto agli atomi separati



#### Distanza di legame

distanza tra i due nuclei per la quale si osserva il minimo di energia (massima stabilità)

$$r(\text{H}_2) = 0,074 \text{ nm} = 0,74 \text{ \AA} \quad a_0 \text{ (raggio di Bohr)} 0,59 \text{ \AA}$$

#### Energia di legame

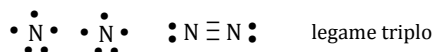
rappresenta l'energia di stabilizzazione del legame rispetto ai due atomi separati

Sperimentalmente: energia necessaria per spezzare il legame chimico

$$E(\text{H}_2) = 436 \text{ kJ/mol}$$

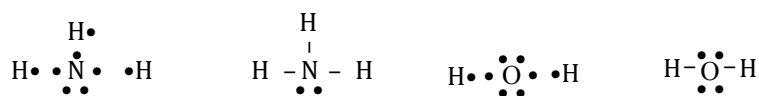
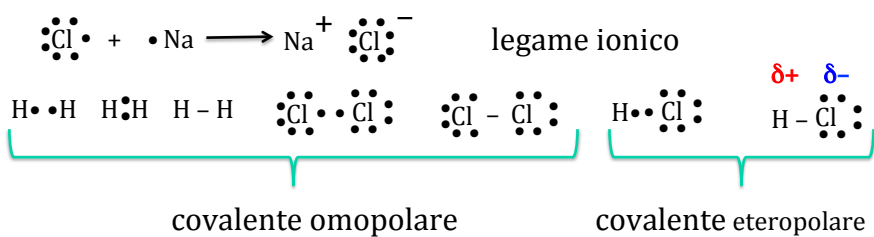
#### Ordine di legame

numero di coppie di  $e^-$  condivise da due atomi

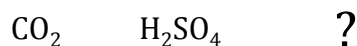


	C - C	C = C	C $\equiv$ C
kJ/mol	348	612	837
nm	0,154	0,134	0,12

Molecole poliatomiche – (molecole inorganiche)



MA



Molecole poliatomiche – regole per la costruzione della struttura molecolare  
(molecole inorganiche, legami covalenti)

1) Formula molecolare

- configurazioni elettroniche esterne degli atomi coinvolti
- si disegna uno scheletro della molecola (simmetria, atomo meno EN al centro, H terminali)

2) Elettroni di valenza

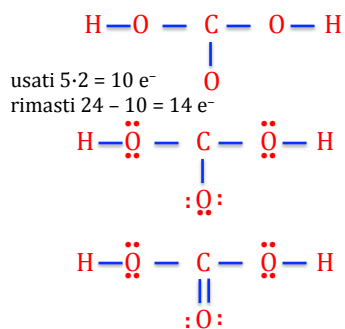
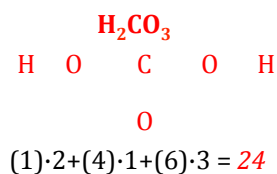
si contano tutti gli e<sup>-</sup> di valenza (valutare cariche positive o negative presenti)

3) Legami

- si disegnano legami covalenti semplici tra l'atomo centrale e ciascuno degli atomi che lo circondano
- i restanti e<sup>-</sup> usati per completare la valenza di ciascun atomo (prima gli atomi più esterni) mediante coppie di e<sup>-</sup> fino ad esaurimento di e<sup>-</sup>

4) Atomo centrale

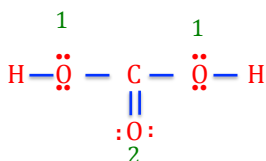
se l'atomo centrale ha meno di 8 e<sup>-</sup>, cercare di usare coppie solitarie del o degli atomi adiacenti per formare legami doppi o tripli per completare l'ottetto



### Carica formale

- permette di valutare il peso delle diverse possibili strutture di Lewis (e spiegare la reattività)
- rappresenta la differenza tra il n° di e<sup>-</sup> (di valenza) di un atomo isolato e il n° di e<sup>-</sup> assegnati in base alla struttura

$$\text{carica formale} = \text{e}^- \text{ di valenza} - \left( \text{e}^- \text{ lone pair} + \frac{1}{2} (\text{e}^- \text{ di legame}) \right)$$



$$\text{CF (H)} = 1 - (0 + \frac{1}{2} \cdot 2) = 0$$

$$\text{CF (C)} = 4 - (0 + \frac{1}{2} \cdot 8) = 0$$

$$\text{CF (O tipo 1)} = 6 - (4 + \frac{1}{2} \cdot 4) = 0$$

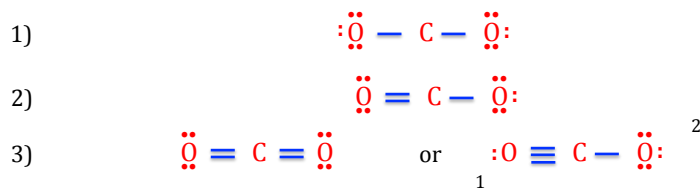
$$\text{CF (O tipo 2)} = 6 - (4 + \frac{1}{2} \cdot 4) = 0$$

- *più le cariche formali sono vicine a zero e più è stabile la struttura*
- *la somma delle cariche formali deve coincidere con la carica totale della molecola*

### Carica formale

- permette di valutare il peso delle diverse possibili strutture di Lewis (e spiegare la reattività)

Es. CO<sub>2</sub>



$$\text{CF (C)} = 4 - (0 + \frac{1}{2} \cdot 8) = 0$$

$$\text{CF (O)} = 6 - (4 + \frac{1}{2} \cdot 4) = 0$$

$$\text{CF (C)} = 4 - (0 + \frac{1}{2} \cdot 8) = 0$$

$$\text{CF (O}_{\text{tipo 1}}\text{)} = 6 - (2 + \frac{1}{2} \cdot 6) = +1$$

$$\text{CF (O}_{\text{tipo 2}}\text{)} = 6 - (6 + \frac{1}{2} \cdot 2) = -1$$



### Criteri per la scelta delle strutture più plausibili

- 1) preferite la struttura con gli atomi tutti con carica formale = 0
- 2) preferite le strutture con cariche formali (in valore assoluto) piccole vs grandi
- 3) preferite strutture in cui, a parità dei precedenti punti, la carica formale negativa è situata sull'elemento più elettronegativo



$$\text{CF}(\text{C}) = 4 - (0 + \frac{1}{2} \cdot 8) = 0$$

$$\text{CF}(\text{O}) = 6 - (4 + \frac{1}{2} \cdot 4) = 0$$



$$\text{CF}(\text{C}) = 4 - (0 + \frac{1}{2} \cdot 8) = 0$$

$$\text{CF}(\text{O}_{\text{tipo 1}}) = 6 - (2 + \frac{1}{2} \cdot 6) = +1$$

$$\text{CF}(\text{O}_{\text{tipo 2}}) = 6 - (6 + \frac{1}{2} \cdot 2) = -1$$

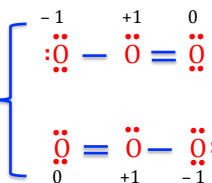
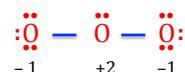
### Mesomeria o Risonanza

Per rappresentare alcune molecole a volte è necessario usare due o più strutture. Il trattino indica una precisa localizzazione degli  $e^-$  di valenza. Ma la loro distribuzione può essere più complessa; lo spostamento di doppietti elettronici porta ad avere strutture con lo stesso assetto atomico ma differente collocazione elettronica.

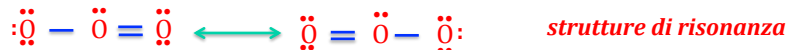
Es.  $\text{O}_3$

$n^\circ e^- = 18$

C.F.



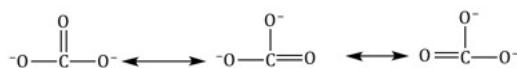
Entrambe (*cioè insieme*) le strutture di Lewis necessarie per rappresentare la molecola di ozono



ordine di legame =  $1 + \frac{1}{2}$

lunghezza di legame (sper.) = 0,128 nm [uguale]

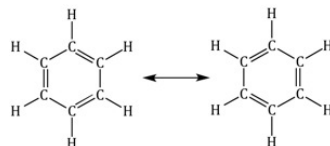
Es.  $\text{CO}_3^{2-}$



ordine di legame =  $1 + \frac{1}{3}$

Es.  $\text{C}_6\text{H}_6$

benzene



ordine di legame =  $1 + \frac{1}{2}$

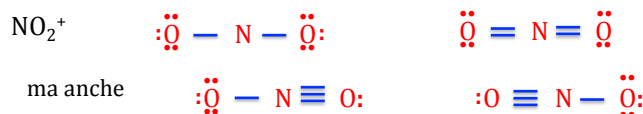
	C - C	C = C	C $\equiv$ C
kJ/mol	348	612	837
nm	0,154	0,134	0,12

lunghezza di legame (sper.) = 0,139 nm

### Peso delle strutture di risonanza

1. massimo numero di legami  
a parità d altre condizioni, la struttura più importante sarà quella con il maggior numero di legami
2. adiacenza delle cariche formali  
se atomi vicini con carica formale dello stesso segno allora scarso peso
3. elettroneutralità  
se non è possibile avere cariche formali nulle, allora quelle negative devono stare su atomi più elettronegativi

Catione nitronio  $n^{\circ} e^- = 16$

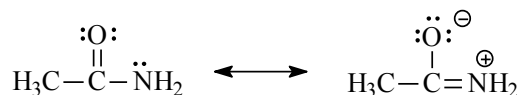


### Energia di risonanza

Se una molecola "risuona" tra varie formule limite, essa è più stabile energeticamente se fosse rappresentata solo dalla forma limite più stabile

cioè

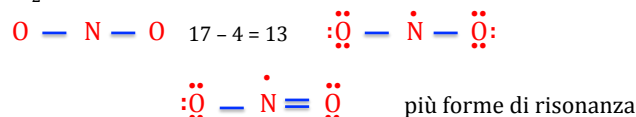
distribuire gli elettroni su più atomi permette loro di occupare più spazio



### Eccezioni alla regola dell'ottetto

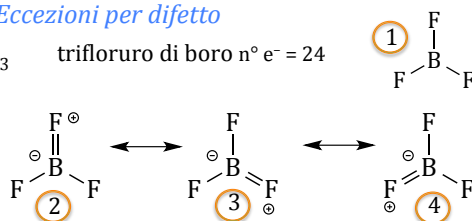
#### 1. Numero di $e^-$ dispari (radicali)

$\text{NO}_2$       anidride nitroso-nitrica o diossido di azoto  $n^{\circ} e^- = 17$



#### 2. Eccezioni per difetto

$\text{BF}_3$       trifloruro di boro  $n^{\circ} e^- = 24$



sperimentalmente si osserva  
che il legame B-F è più corto  
di un legame semplice

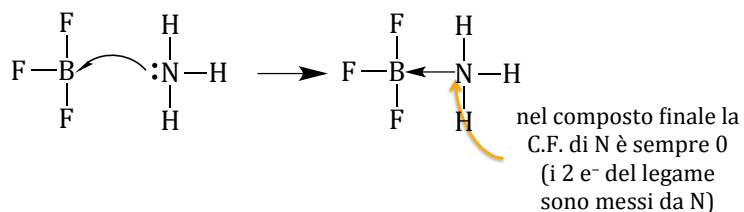
↓  
parziale doppio legame

Nella struttura 1 cariche formali corrette ma non ottetto: in 2,3,4 ottetto rispettato ma carica formale + su F e - su B (elettronegatività!)

Comunque mediamente B ottetto incompleto

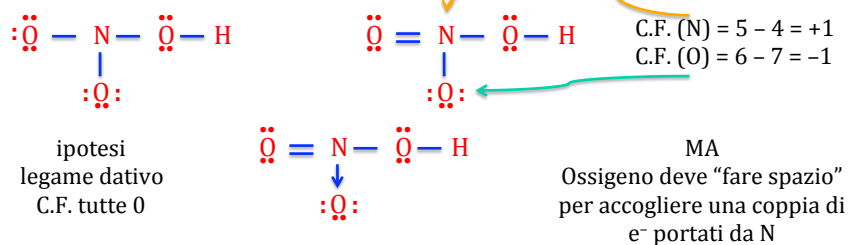
Conseguenze ottetto incompleto del B in  $\text{BF}_3$   
 combinazione (reazione) con atomi che hanno a disposizione lone pairs

legame di **coordinazione o dativo**



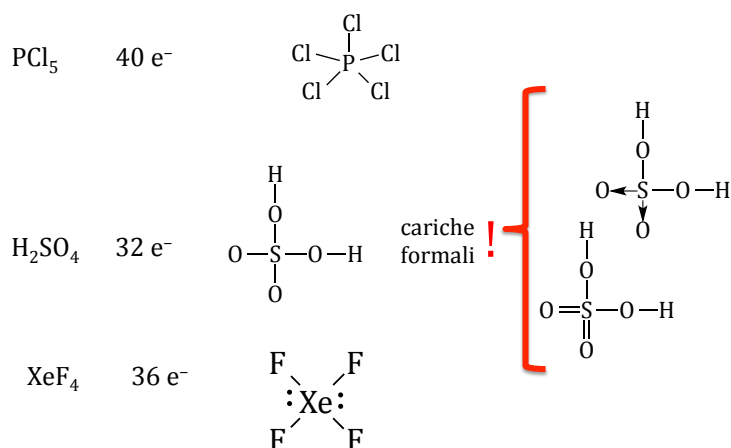
Si può adottare il legame dativo per altre formule?

$\text{HNO}_3$  acido nitrico  $n^\circ e^- = 24$



### 3. Eccezioni per eccesso (espansione dell'ottetto)

elementi del 2° periodo ( $n = 2$ ) non possono avere attorno a sé più di 8  $e^-$   
 elementi del 3° periodo ( $n = 3$ ) hanno a disposizione gli orbitali 3d (anche se non occupati nell'atomo isolato)



## DISPOSIZIONE SPAZIALE

### Teoria VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

Per piccole molecole con più di 2 atomi (1 atomo centrale e altri 2 o più atomi intorno ad esso)

Si basa sulla repulsione di coppie di elettroni presenti attorno all'atomo centrale (sia di legame che lone pairs); [legami multipli come legame singolo]

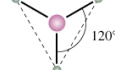
Si individua il numero di addensamenti di carica negativa dovuti agli elettroni (legami o lone pairs)

Si dispongono tali addensamenti in modo da minimizzare le repulsioni

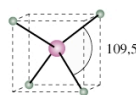
Lineare  
ns = 2



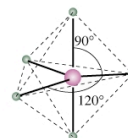
Trigonale planare  
ns = 3



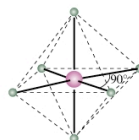
Tetraedrica  
ns = 4



Bipiramidale trigonale  
ns = 5



Ottaedrica  
ns = 6



G. Sotgiu

26

## DISPOSIZIONE SPAZIALE

### Teoria VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

*X = atomo; E = lone pair*

**Tabella 4.2** Tipologia delle molecole in base al numero di gruppi elettronici presenti attorno all'atomo centrale

Numero gruppi di elettroni	Forma molecolare	Angoli ideali	Tipologia
2	lineare	180°	<b>AX<sub>2</sub></b> (BeF <sub>2</sub> , CS <sub>2</sub> , HCN)
3	disposizione planare trigonale	120°	<b>AX<sub>3</sub></b> (SO <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) <b>AX<sub>2</sub>E</b> (SO <sub>2</sub> , PbCl <sub>2</sub> )
4	disposizione tetraedrica	109,47°	<b>AX<sub>4</sub></b> (CH <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SiCl <sub>4</sub> ) <b>AX<sub>3</sub>E</b> (NH <sub>3</sub> , PF <sub>3</sub> ) <b>AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub></b> (H <sub>2</sub> O, SCl <sub>2</sub> )
5	disposizione bipiramidale trigonale	90°, 120°	<b>AX<sub>5</sub></b> (PF <sub>5</sub> , AsF <sub>5</sub> ) <b>AX<sub>4</sub>E</b> (SF <sub>4</sub> ) <b>AX<sub>3</sub>E<sub>2</sub></b> (ClF <sub>3</sub> , BrF <sub>3</sub> ) <b>AX<sub>2</sub>E<sub>3</sub></b> (XeF <sub>2</sub> , I <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
6	disposizione ottaedrica	90°	<b>AX<sub>6</sub></b> (SF <sub>6</sub> ) <b>AX<sub>5</sub>E</b> (BrF <sub>5</sub> ) <b>AX<sub>4</sub>E<sub>2</sub></b> (XeF <sub>4</sub> )


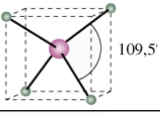
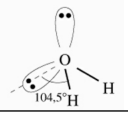
G. Sotgiu

27

## DISPOSIZIONE SPAZIALE

*Teoria VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)*

Esempio di determinazione della struttura molecolare:  $\text{H}_2\text{O}$

1	Determinazione del numero e posizione delle coppie di e <sup>-</sup>		2 coppie di legame 2 lone pairs
2	Identificazione della geometria dell'atomo centrale	n° 4 addensamenti di carica Tetraedro	
3	Disporre coppie solitarie (prima) ed atomi		

Possibili distorsioni dalla geometria regolare se i sostituenti sono diversi tra loro

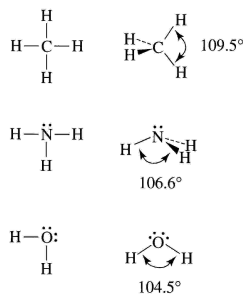
## DISPOSIZIONE SPAZIALE

*Teoria VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)*

Possibili distorsioni dalla geometria regolare se i sostituenti sono diversi tra loro

### *Repulsione dei lone pairs*

- Lone pairs sono importanti come gli atomi nel VSEPR
- Si ottengono strutture irregolari quando un atomo presenta lone pairs
- Lone pairs (lp) sono più ingombranti che coppie di e<sup>-</sup> di legame (bp)



## Teoria del legame chimico

### 1. G.N. Lewis and I. Langmuir

Gettarono le basi per definire le strutture molecolari  
Specie ioniche si formano attraverso il trasferimento di elettroni  
Molecole covalenti si formano dalla condivisione di elettroni

MA  
come si può prevedere la geometria molecolare?

### 1.1 Valence shell electron pair repulsion theory (VSEPR)

Costruisce la struttura molecolare in base agli  $e^-$  di valenza  
Usa le strutture di Lewis e la repulsione elettronica

MA  
come possono gli orbitali atomici permettere queste geometrie?

### 2. Valence bond theory (VB)

Una molecola si forma dalla interazione di atomi  
il legame avviene attraverso la sovrapposizione (overlap) localizzata di orbitali atomici di valenza semipieni che mantengono le loro caratteristiche originali (s, p, d, f)

MA  
come si spiegano alcune proprietà molecolari sperimentali?

### 3. Molecular orbital theory (MO): una teoria molto più completa

Una molecola si forma dalla sovrapposizione di orbitali atomici per formare orbitali molecolari

Gli  $e^-$  sono distribuiti tra gli MO (regole di selezione)

Una molecola è un insieme di nuclei con orbitali delocalizzati sull'intera molecola

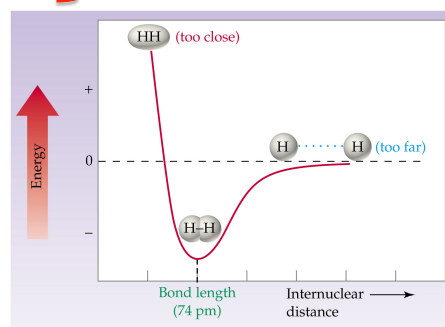
## Teoria del legame di valenza (Valence Bond)

Si considera la formazione di un legame quando un elettrone (*spaiato*) in un orbitale atomico di un certo atomo accoppia il proprio spin con quello dell'elettrone (anche esso *spaiato*) in un orbitale atomico di un altro atomo.

- sovrapposizione di orbitali atomici
- aumento della densità elettronica fra i due nuclei
- stabilizzazione energetica

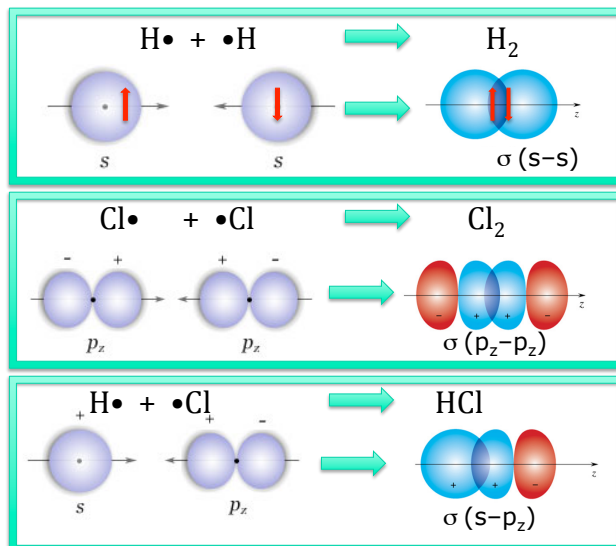
*formazione del  
legame chimico*

- il numero massimo di legami che un atomo può formare è dato dal numero di orbitali contenenti un  $e^-$
- ogni atomo tende alla configurazione del guscio completo (gas nobile)



## Teoria del legame di valenza (Valence Bond)

Legame  $\sigma$  : la densità di carica dovuta alla sovrapposizione di orbitali è simmetrica rispetto all'asse di legame



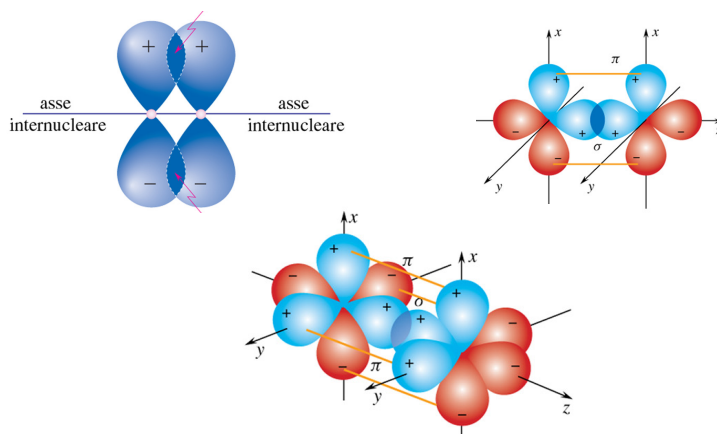
G. Sotgiu

38

## Teoria del legame di valenza (Valence Bond)

Legame  $\pi$  : la densità di carica dovuta alla sovrapposizione di orbitali (tipo p) è esterna rispetto all'asse di legame

Si ottiene tale sovrapposizione quando due atomi formano già un legame  $\sigma$  ma esistono altri e<sup>-</sup> sull'orbitale p disaccoppiati



G. Sotgiu

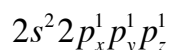
39

## Molecole biatomiche omonucleari $N_2$

V.B.

Configurazione elettronica.

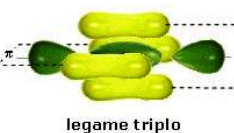
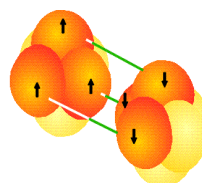
E' convenzione prendere l'asse z come asse internucleare, in cui ciascun atomo ha un orbitale  $2p_z$  che punta verso l'orbitale  $2p_z$  dell'altro atomo, con gli orbitali  $2p_x$  e  $2p_y$  perpendicolari all'asse. Un legame  $\sigma$  si forma mediante accoppiamento dello spin tra i due  $e^-$  nei due orbitali  $2p_z$



Gli orbitali 2p rimanenti non possono fondersi per dare legami con simmetria cilindrica attorno all'asse internucleare.

Invece, si fondono per formare due legami  $\pi$ .

Ci sono due legami  $\pi$  in  $N_2$ : quello formato dall'accoppiamento dello spin di due orbitali  $2p_x$  vicini e l'altro dall'accoppiamento dello spin di due orbitali  $2p_y$ . Il legame complessivo in  $N_2$  è quindi formato da un legame  $\sigma$  e due legami  $\pi$ , che è coerente con la struttura di Lewis per l'azoto.



legame triplo

## Molecole poliatomiche

V.B.

Ogni legame in una molecola poliatomica è formato dall'accoppiamento degli spin degli  $e^-$  negli orbitali atomici con simmetria cilindrica intorno al relativo asse internucleare. Allo stesso modo, n legami si formano con l'associazione di elettroni che occupano orbitali atomici secondo simmetrie appropriate.

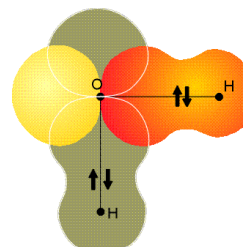
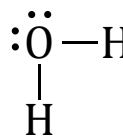
La molecola  $H_2O$ .

La configurazione elettronica di valenza dell'O è  $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$

I due  $e^-$  non accoppiati sull'orbitale 2p possono abbinarsi ciascuno con un  $e^-$  in un orbitale 1s dell'H, e ciascuna combinazione porta alla formazione di un legame  $\sigma$ .

Poiché gli orbitali  $2p_y$  e  $2p_z$  si trovano a  $90^\circ$  uno rispetto all'altro, anche i due legami si trovano a  $90^\circ$  uno rispetto all'altro. Si può prevedere quindi che la molecola  $H_2O$  sia angolare.

*Tuttavia, la teoria predice un angolo di  $90^\circ$ , mentre il valore reale dell'angolo di legame è  $104.5^\circ$ .*





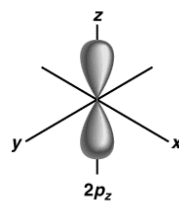
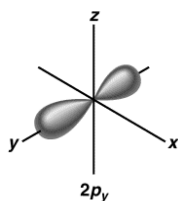
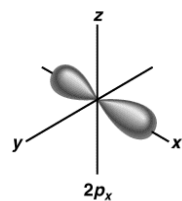
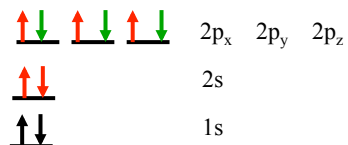
## Molecole poliatomiche

V.B.

NH<sub>3</sub>

N – 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>

3 H – 1s<sup>1</sup>



Se usiamo i 3 orbitali atomici 2p ci dobbiamo aspettare angoli di legame di 90°

L'angolo di legame sperimentale H-N-H è 107.3°

## Molecole poliatomiche

V.B.

Molte molecole mostrano strutture geometriche diverse dalla semplice sovrapposizione di orbitali atomici.

Inoltre

Mostrano la possibilità di formare un numero di legami maggiore

Es: carbonio **C** IV gruppo 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>

**Metano CH<sub>4</sub> ?**



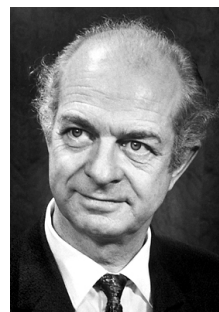
## Ibridizzazione

L'origine dell' ibridizzazione può essere apprezzata considerando i diversi orbitali atomici centrati su un nucleo come onde che interferiscono in maniera distruttiva e costruttiva in diverse regioni, dando origine a nuove forme (ma dello stesso numero).

Come risultato delle interferenze tra le componenti orbitali, ogni orbitale ibrido è costituito da un grande lobo che punta in una precisa direzione. L'angolo tra gli assi degli orbitali ibridi dipende dal numero e tipo di orbitali atomici coinvolti

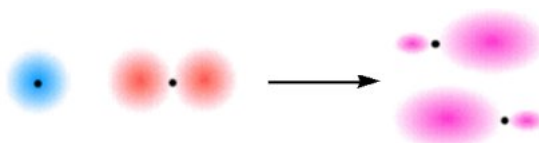
*Linus Carl Pauling*

vincitore di due premi Nobel:  
1954 – Chimica  
1962 – Pace



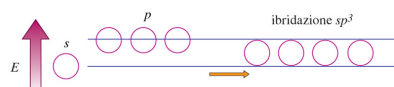
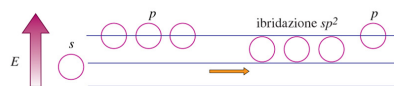
## Ibridizzazione

orbitali  
atomici dello  
stesso atomo



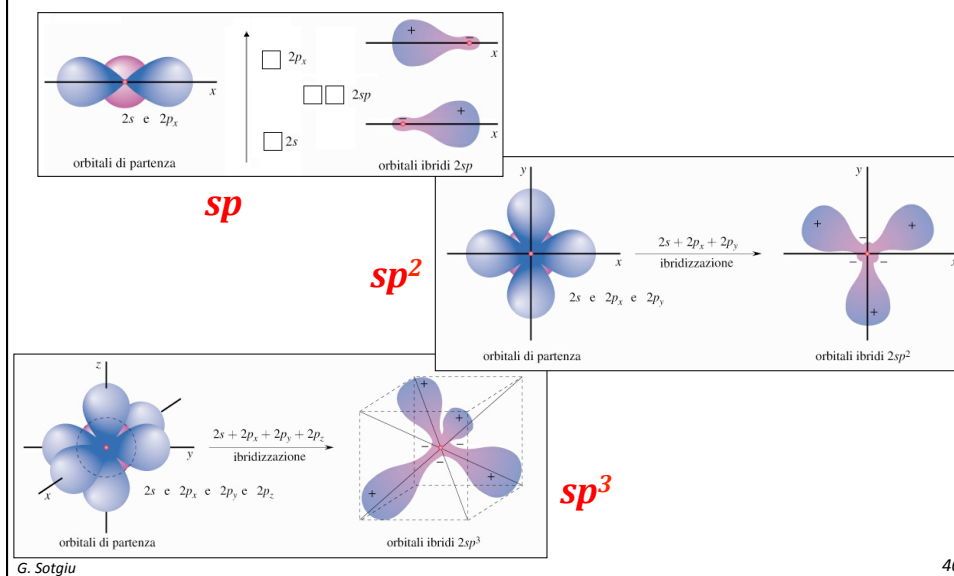
orbitale ibrido:  
lobo più grande (denso) dell'altro e diretto verso il vertice del legame  
pronunciato carattere direzionale

- Il numero di orbitali ibridi che si formano è uguale al numero di orbitali atomici combinati.
- Gli orbitali ibridi possiedono la medesima energia, media delle energie degli orbitali atomici di partenza
- Gli elementi del 2° periodo formano tre tipi di orbitali ibridi detti  **$sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$** .



## Ibridizzazione

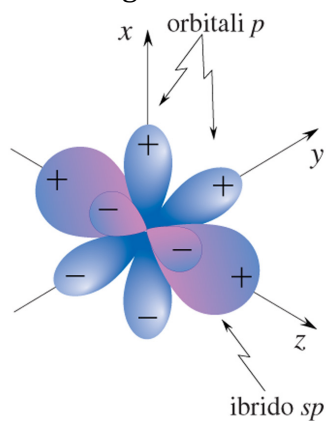
disposizione spaziale orbitale ibrido: nuove direzioni di legame



46

## Ibridizzazione

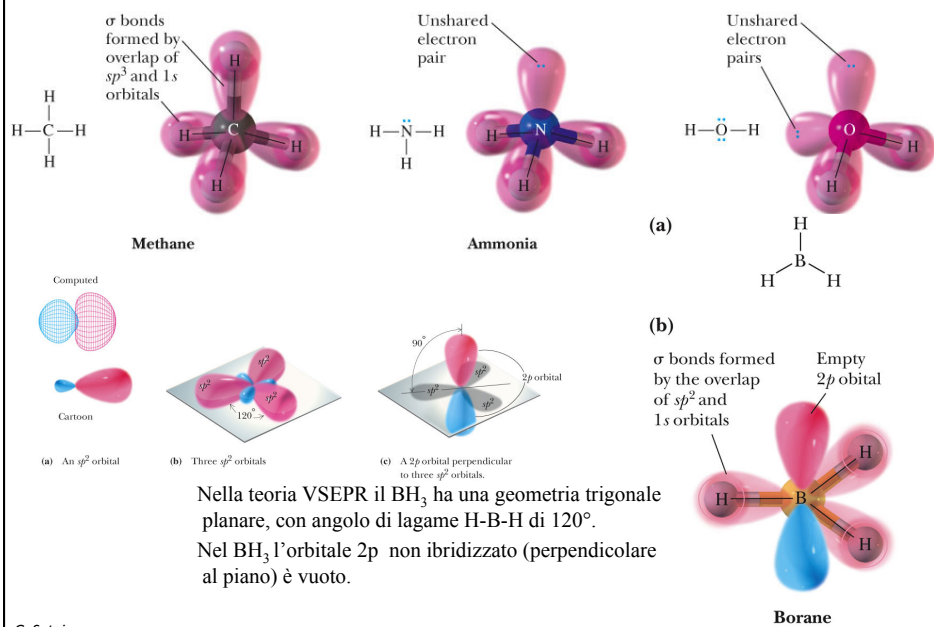
- disposizione spaziale orbitale ibrido: nuove direzioni di legame
- gli orbitali non coinvolti:
  - restano identici
  - possono dare legami  $\pi$



G. Sotgiu

47

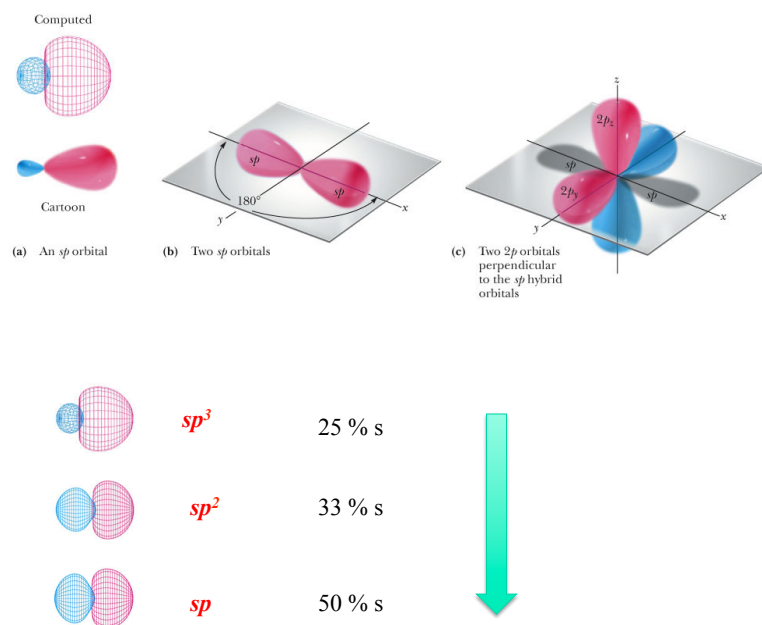
## Ibridizzazione



G. Sotgiu

48

## Ibridizzazione



G. Sotgiu

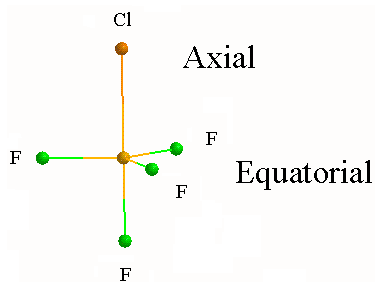
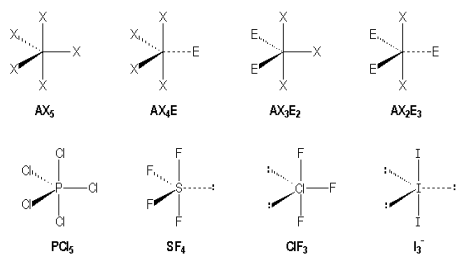
49

## Ibridizzazione $sp^3d$

Gli elementi del 3° periodo (e successivi) possono coinvolgere nell'ibridizzazione anche gli orbitali d

- 5 orbitali ibridi
- geometria bi-piramide trigonale

$AX_5$ ,  $AX_4E$ ,  $AX_3E_2$ ,  $AX_2E_3$



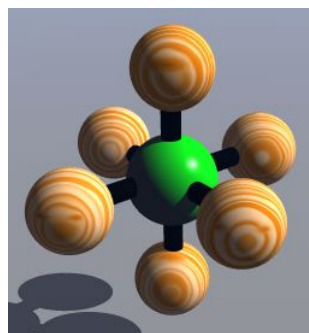
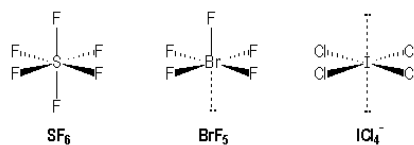
## Ibridizzazione $sp^3d^2$

Gli elementi del 3° periodo (e successivi) possono coinvolgere nell'ibridizzazione anche gli orbitali d

- 6 orbitali ibridi
- geometria ottaedrica

$AX_6$ ,  $AX_5E$ ,  $AX_4E_2$ ,  $AX_3E_3$  e  $AX_2E_4$

$SF_6$ ,  $BrF_5$ ,  $ICl_4^-$



## Ibridizzazione

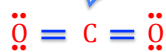
Orbitali ibridi e loro geometria spaziale.

Numero di orbitali	Ibrido	Tipo di orbitali	Geometria
2	$sp$	1 orbitale $s$ 1 orbitale $p$	lineare
3	$sp^2$	1 orbitale $s$ 2 orbitali $p$	planare trigonale
4	$sp^3$	1 orbitale $s$ 3 orbitali $p$	tetraedrica
5	$sp^3d$	1 orbitale $s$ 3 orbitali $p$ 1 orbitale $d$	bipiramide trigonale
6	$sp^3d^2$	1 orbitale $s$ 3 orbitali $p$ 2 orbitali $d$	ottaedrica

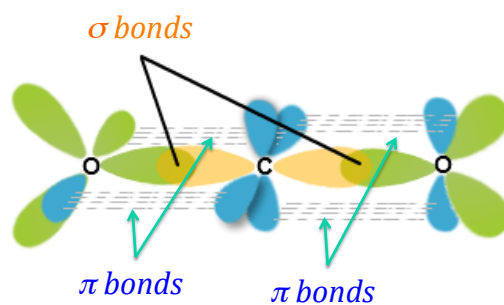
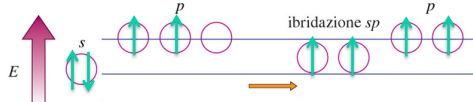
## Ibridizzazione

esempi

$CO_2$



$sp$



## Ibridizzazione

esempi

Benzene

