

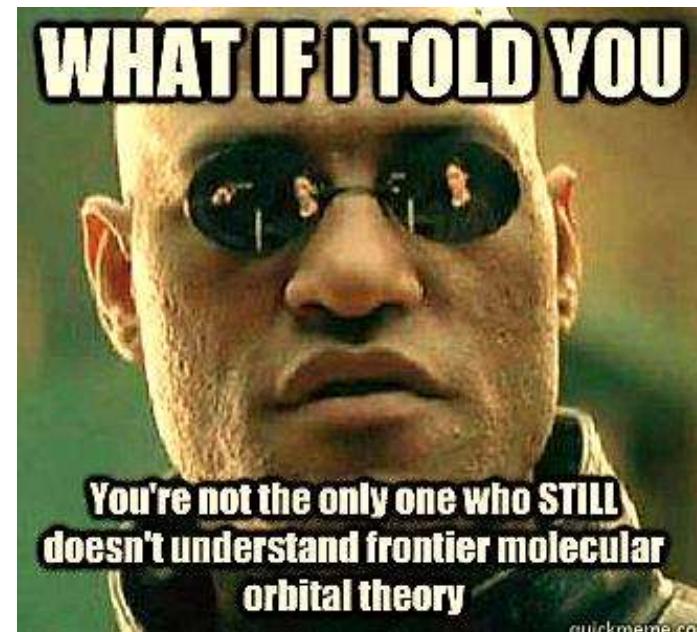
# Corso di CHIMICA

## Lezione 10

### Il legame chimico (II)

Teoria del legame di valenza, Teoria VSEPR e Teoria degli orbitali molecolari

info: [claudio.gerbaldi@polito.it](mailto:claudio.gerbaldi@polito.it)





# Sommario della lezione

La **teoria di Lewis del legame chimico** venne formulata nel **1916**, prima dell'avvento della meccanica ondulatoria (**equazione di Schrödinger, 1927**), secondo cui per descrivere il **comportamento degli elettroni nelle molecole** è possibile scrivere **equazioni complesse** le cui **soluzioni** possono essere ottenute solo usando tecniche di **approssimazione**.

Per risolvere queste equazioni esistono **3 metodi diversi**: la **teoria del legame di valenza**, la **teoria VSEPR** e la **teoria degli orbitali molecolari**. A seconda dei casi, uno dei metodi risulta più appropriato per descrivere determinate proprietà delle molecole (e.g., energia di legame o geometria).

- 1. Teoria del legame di valenza (VB)**
- 2. Ibridazione degli orbitali**
- 3. Teoria VSEPR**
- 4. Teoria degli orbitali molecolari**





# La teoria del legame di valenza (VB)

La **teoria del legame di valenza** (VB: "Valence Bond" Theory) fu proposta nel **1927** da **W. Heitler** e **F. London** e successivamente ampliata e sviluppata da **L. Pauling** con l'introduzione dei concetti di **risonanza** (1928) e di **ibridazione orbitalica** (1930). La teoria **interpreta la formazione del legame covalente mediante il concetto quantomeccanico di orbitale.**

Il **legame covalente**, che nella teoria di Lewis viene visto come una condivisione da parte di due atomi di una coppia di  $e^-$ , viene descritto come una sovrapposizione degli orbitali atomici che ospitano i due  $e^-$  spaiati da condividere.

**LE FUNZIONI D'ONDA DEI DUE ORBITALI SI SOMMANO** (*in modo analogo ai fenomeni di interferenza per le onde meccaniche*) **PER DARE UNA NUOVA FUNZIONE D'ONDA CHE DESCRIVE UN NUOVO ORBITALE**. Il nuovo orbitale appartiene ad entrambi gli atomi legati ed ospita i due  $e^-$  con spin antiparallelo.



# La teoria VB: la molecola $H_2$

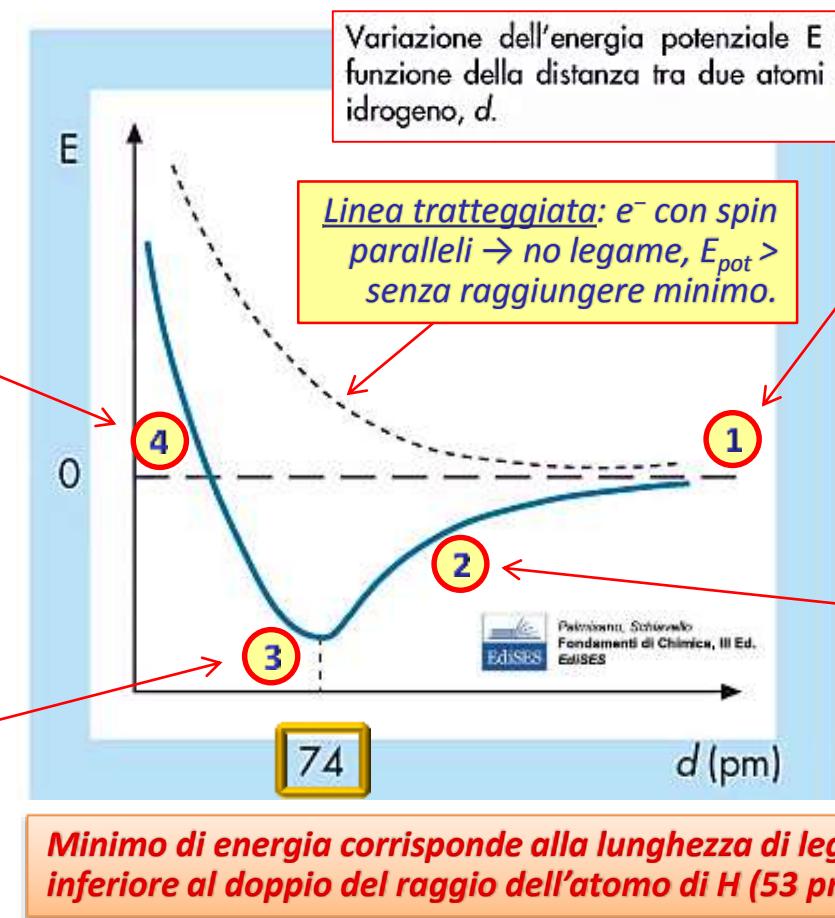
La **molecola  $H_2$**  è stata la **prima ad essere studiata con la meccanica ondulatoria** ed è una delle poche per cui sono possibili calcoli esatti (non approssimazioni).

*Supponiamo di avvicinare progressivamente 2 atomi di H infinitamente lontani tra loro:*

**Diagramma di Lennard-Jones:**  
variazione  $E_{pot}$  del sistema in funzione della distanza tra gli atomi.

**4) Distanze molto piccole:**  
prevaleggono le forze di repulsione tra i nuclei,  $E_{pot} \gg$  molto rapidamente.

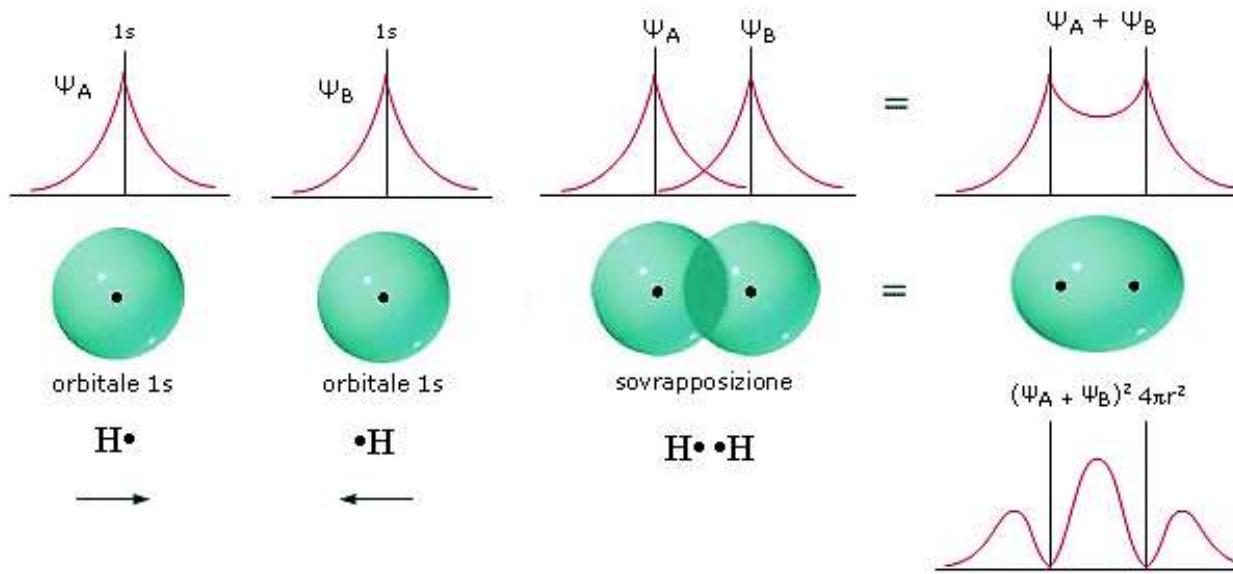
**3) Legame tra i 2 atomi:**  
raggiungimento minimo di  $E_{pot} \equiv$  energia di legame.  
Per il principio di Pauli, si verifica solo se i 2  $e^-$  hanno spin opposto.





# La teoria VB: la molecola $H_2$

Nel caso del **legame covalente semplice** che tiene uniti due atomi di H nella **molecola  $H_2$**  abbiamo una **sovraposizione di 2 orbitali 1s**. Se indichiamo i **2 atomi** di idrogeno con  **$H_A$**  e  **$H_B$** , le due funzioni d'onda che si sommano sono  $\Psi_{A(1s)}$  e  $\Psi_{B(1s)}$ .



Gli  $e^-$  condivisi possono trovarsi dappertutto, ma spendono la maggior parte del loro tempo nello spazio tra i 2 nuclei dove sono attratti simultaneamente dai 2 protoni.

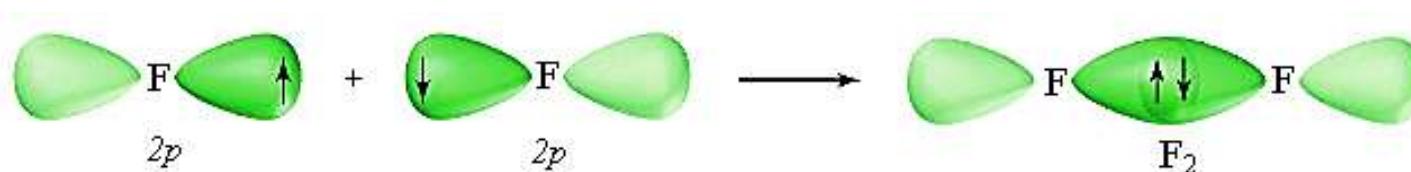
La **funzione di distribuzione radiale** della densità elettronica (probabilità) del nuovo orbitale che si è formato mostra un **massimo tra i 2 nuclei**. Si suppone che, quando gli atomi di H si avvicinano, ciascun  $e^-$  condiviso possa passare da un nucleo all'altro, cioè che a distanze ravvicinate i nuclei non "distinguano" gli  $e^-$  di legame.



# La teoria VB: legame $\sigma$ e legame $\pi$

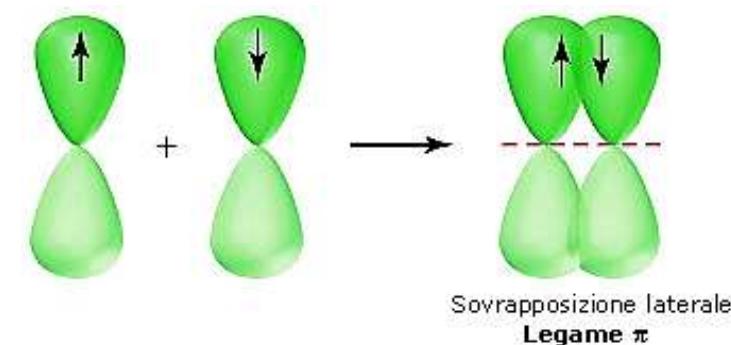
Nel formare i legami **gli orbitali**, se possibile, tendono a **massimizzare la regione di sovrapposizione**. Gli orbitali di tipo p, ad es., tendono a **sovraporsi lungo il loro asse maggiore**.

Nella **molecola biatomica del fluoro F<sub>2</sub>** due orbitali 2p si sovrappongono lungo l'asse maggiore, utilizzando i lobi aventi il medesimo segno, in modo che la funzione d'onda tra i due nuclei si rinforzi, aumentando la densità elettronica.



Questo tipo di sovrapposizione genera un **legame covalente particolarmente intenso**, detto **LEGAME  $\sigma$** .

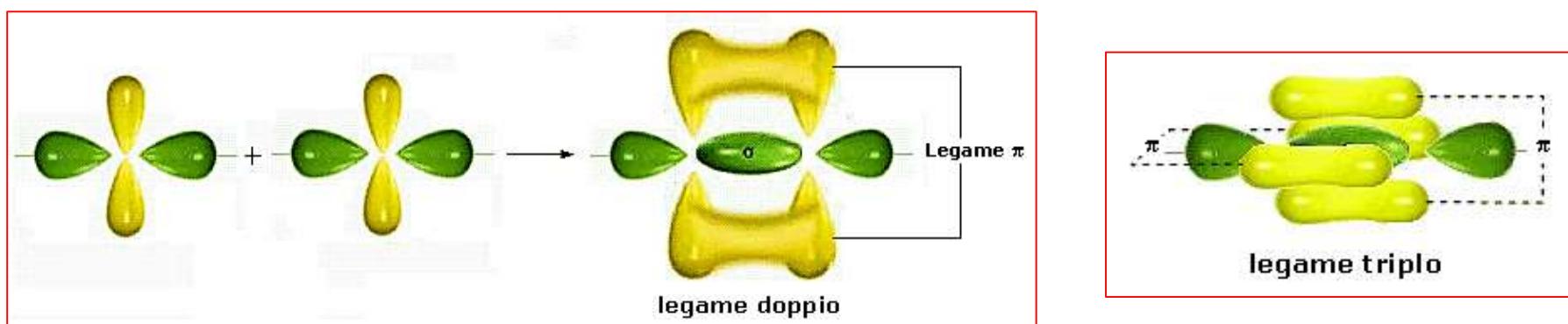
Nei legami covalenti doppi e tripli, solo una coppia di orbitali p può generare un legame  $\sigma$ . Gli altri orbitali p, essendo disposti uno perpendicolarmente all'altro, sono costretti a **sovraporsi lateralmente** (lungo l'asse minore). Questo tipo di legame covalente è più debole (a causa della < sovrapposizione) ed è detto **LEGAME  $\pi$** .



# La teoria VB: legami doppio e triplo

Quando in una molecola si forma un **LEGAME COVALENTE DOPPIO** si genera **1 legame  $\sigma$**  lungo la congiungente i 2 nuclei **ed 1 legame  $\pi$**  costituito da 2 nuvole elettroniche disposte simmetricamente (sopra e sotto) rispetto al legame  $\sigma$ . Un doppio legame è una **struttura rigida** e **non consente la libera rotazione** dei 2 atomi legati attorno all'asse di legame.

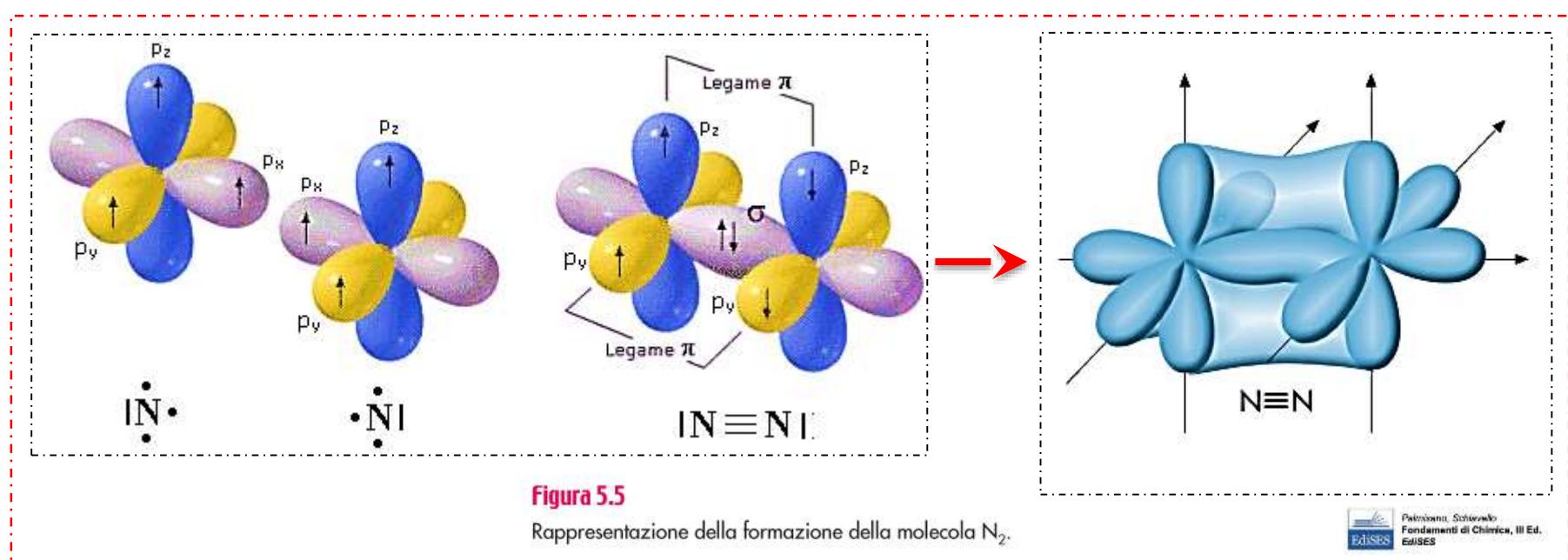
Il legame doppio è quindi **più forte di un legame semplice**, ma presenta tuttavia una **forza inferiore a quella di 2 legami semplici** essendo costituito da un legame  $\sigma$  (più forte) ed un legame  $\pi$  (più debole).



Quando in una molecola si forma un **LEGAME COVALENTE TRIPLO** si genera un **legame  $\sigma$**  lungo la congiungente i 2 nuclei **e 2 legami  $\pi$**  costituiti da quattro nuvole elettroniche disposte simmetricamente ai quattro lati del legame  $\sigma$  (un legame sopra-sotto ed un legame davanti-dietro). Anche un triplo legame è una **struttura rigida** e non consente la libera rotazione dei 2 atomi legati attorno all'asse di legame.

# La teoria VB: legami doppio e triplo

In una molecola biatomica come l'**AZOTO ( $N_2$ )**, ad esempio, in cui 2 N sovrappongono 3 coppie di orbitali p formando un **LEGAME COVALENTE TRIPLO**, gli orbitali  $p_x$  si compenetrano lungo la congiungente i 2 nuclei formando un legame di tipo  $\sigma$ , mentre gli altri orbitali p si sovrappongono lateralmente dando origine a **2 legami  $\pi$**  che presentano un massimo di densità elettronica sopra e sotto l'asse internucleare.



Il legame triplo è quindi **più forte di un legame semplice**, ma ha una **forza inferiore a quella di 3 legami semplici** essendo costituito da 1 legame  $\sigma$  (più forte) e da 2 legami  $\pi$  (più deboli).

# La teoria VB: legame $\sigma$ e legame $\pi$

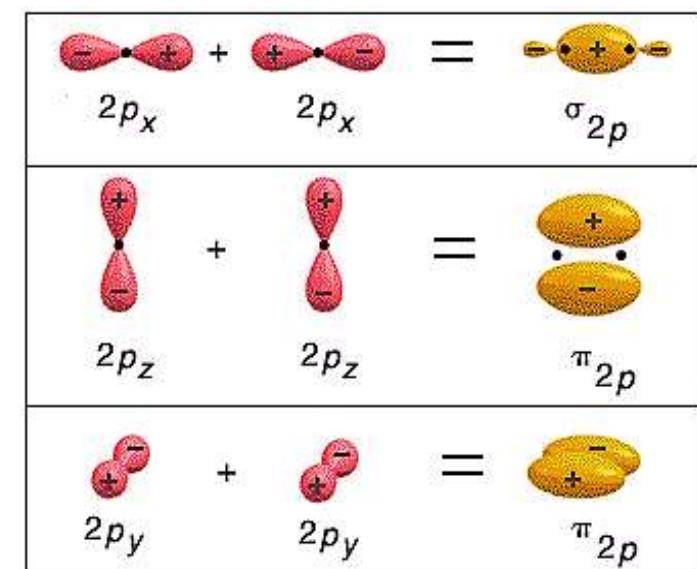
In definitiva, nel caso in cui la **densità elettronica** si concentri **sull'asse internucleare**, si parla di **legame  $\sigma$** , nel caso si concentri **sopra e sotto l'asse internucleare** si parla di **legame  $\pi$** .

I **legami  $\sigma$**  presentano una **simmetria cilindrica**, sono invarianti per rotazione attorno all'asse di legame.

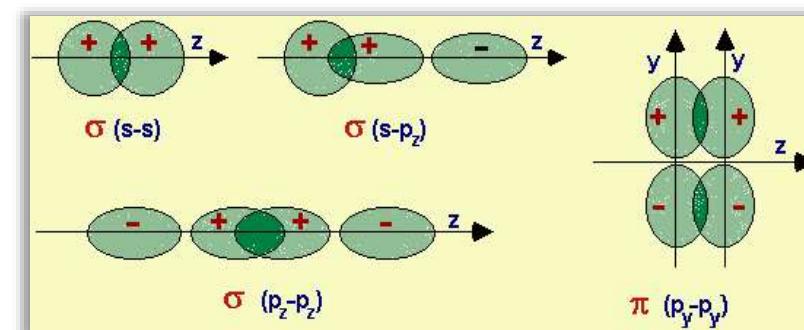
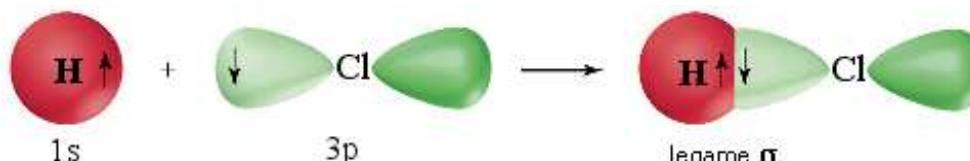
I **legami  $\pi$**  non sono cilindricamente simmetrici rispetto all'asse di legame, poiché la funzione d'onda cambia di segno per rotazione attorno all'asse.

**Forza del legame  $\sigma$  > forza del legame  $\pi$ , perchè?**

- La sovrapposizione degli orbitali nel legame  $\sigma$  è maggiore.
- L'integrale che descrive la sovrapposizione delle f. d'onda è  $>$ .
- È  $>$  la probabilità di trovare gli  $e^-$  in quello spazio.



Presentano **simmetria  $\sigma$**  anche i legami che si formano per sovrapposizione di 1 orbitale  $s$  con 1 orbitale  $p$ , come nella molecola HCl.

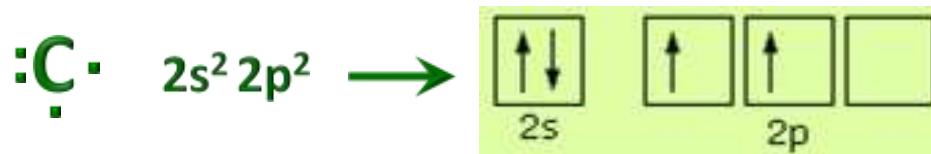


# Orbitali ibridi

La formazione di un legame covalente tra 2 atomi richiede la sovrapposizione di orbitali atomici singoli contenenti e<sup>-</sup> spaiati.

Il **numero di legami che un atomo può formare** si può prevedere in base alla configurazione elettronica, ma **esistono numerosi casi di molecole in cui l'atomo centrale forma un numero di legami superiori al numero di e<sup>-</sup> spaiati che possiede.**

L'esempio più comune è quello del **CARBONIO** che, nel suo stato fondamentale, ha una struttura elettronica esterna **2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>**.



In base a tale configurazione, **il carbonio dovrebbe dar luogo a composti del tipo CX<sub>2</sub>, in cui formerebbe 2 legami covalenti.**

In realtà, **tranne pochissime eccezioni**, il **CARBONIO** forma composti nei quali si comporta sempre da **TETRAVALENTE**, cioè dà luogo a **4 LEGAMI CHIMICI**.





# Promozione Elettronica

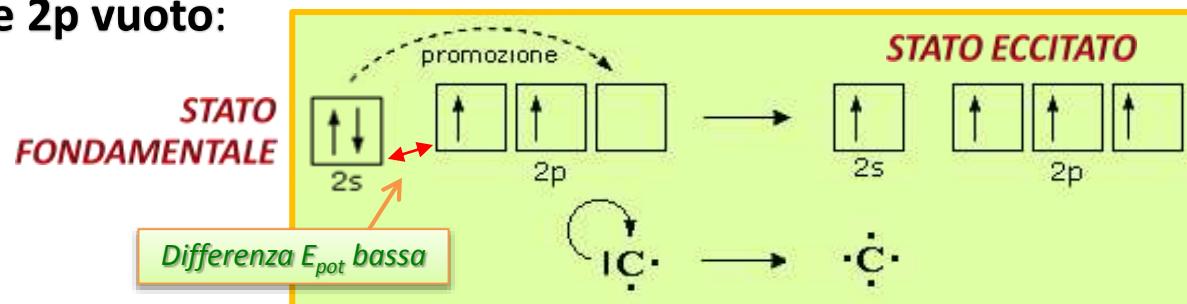
L'energia di promozione è piuttosto elevata, ma viene poi più che riguadagnata in seguito alla formazione del legame !

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.

La **PROMOZIONE ELETTRONICA** è un processo di questo tipo, che consente ad un atomo di trasferire un  $e^-$  da un orbitale superficiale saturo ad un orbitale superficiale vuoto. In questo modo un doppietto viene trasformato in 2  $e^-$  spaiati che, condivisi con altri atomi, possono essere utilizzati per formare 2 ulteriori legami.

E' il caso del **carbonio** che, in quasi tutti i suoi composti promuove un  $e^-$  dall'orbitale saturo **2s** ad un orbitale **2p** vuoto:

*Energia di promozione =  $404 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$*



Pur passando da una configurazione elettronica superficiale più stabile ad una meno stabile, il C dispone ora di 4  $e^-$  spaiati (contro i due precedenti) che può condividere formando 4 legami chimici. La promozione elettronica avviene quando la differenza di energia tra l'orbitale di partenza e quello di arrivo è piccola.



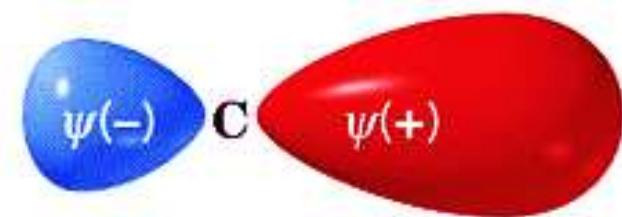
# Ibridazione degli orbitali

Per formare legami, gli atomi possono ricombinare gli orbitali atomici (s,p,d) per dar luogo ad un ugual numero di orbitali atomici detti **ORBITALI IBRIDI**. Questo processo, detto **IBRIDAZIONE**, è un *procedimento di combinazione matematica delle funzioni d'onda originarie.*

L'ibridazione interessa ORBITALI SUPERFICIALI (di valenza) con contenuto energetico non molto diverso. Gli orbitali ibridi così formati sono tutti di uguale forma ed energia e sono orientati in modo da interferire il meno possibile fra di loro, massimizzando la reciproca distanza.

Gli **orbitali ibridi più importanti** sono quelli che si formano dalla **combinazione di 1 orbitale s con 1 o più orbitali p**.

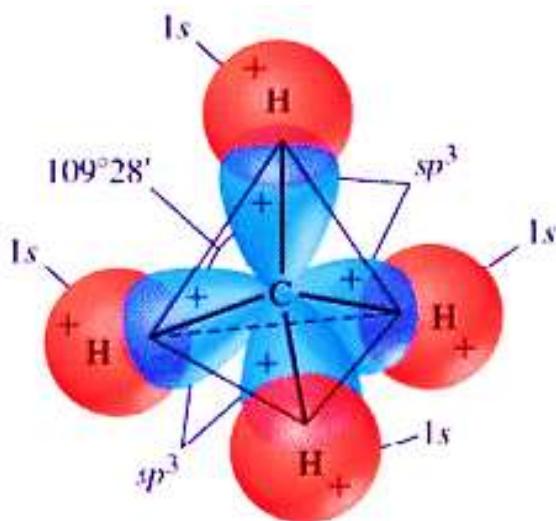
La superficie di contorno di tali orbitali ibridi è costituita da **due lobi contrapposti di diversa dimensione** in cui la funzione d'onda  $\Psi$  assume segno opposto. Il lobo di dimensione maggiore è quello che viene utilizzato nei legami.



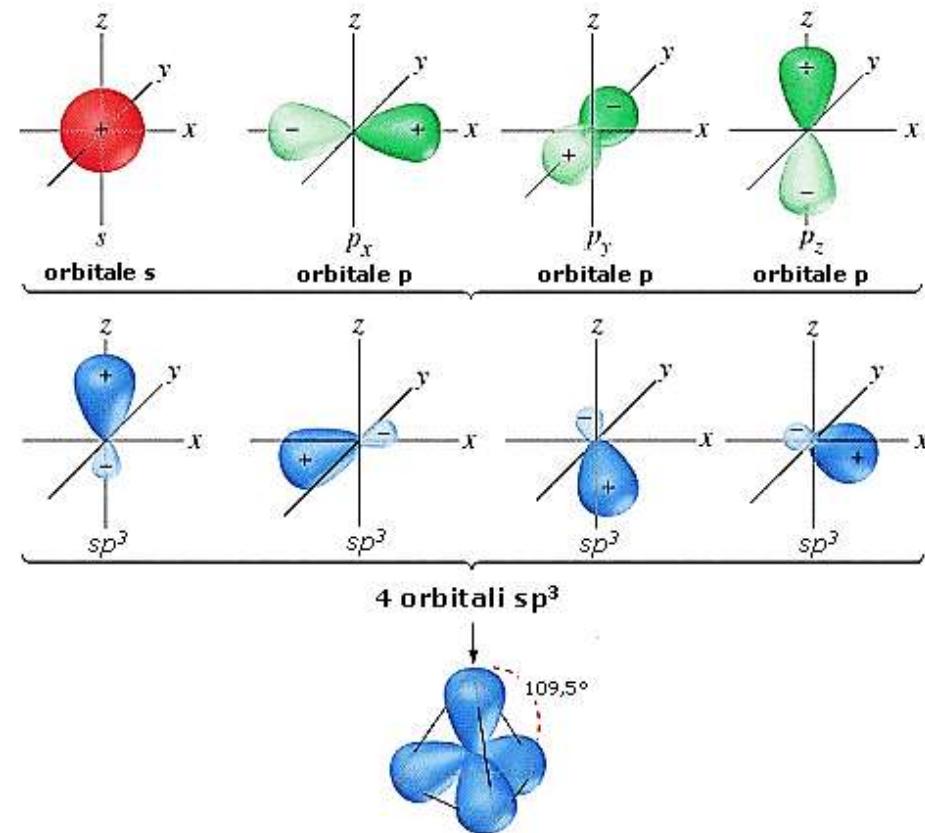
Rappresentazione grafica di un orbitale ibrido

# Ibridazione $sp^3$

La combinazione di **1 orbitale di tipo s** e di **3 orbitali di tipo p** dà origine a **4 orbitali ibridi** detti ***ORBITALI  $sp^3$***  che puntano verso i **vertici di un tetraedro**, disponendosi a **109,5°** l'uno dall'altro.

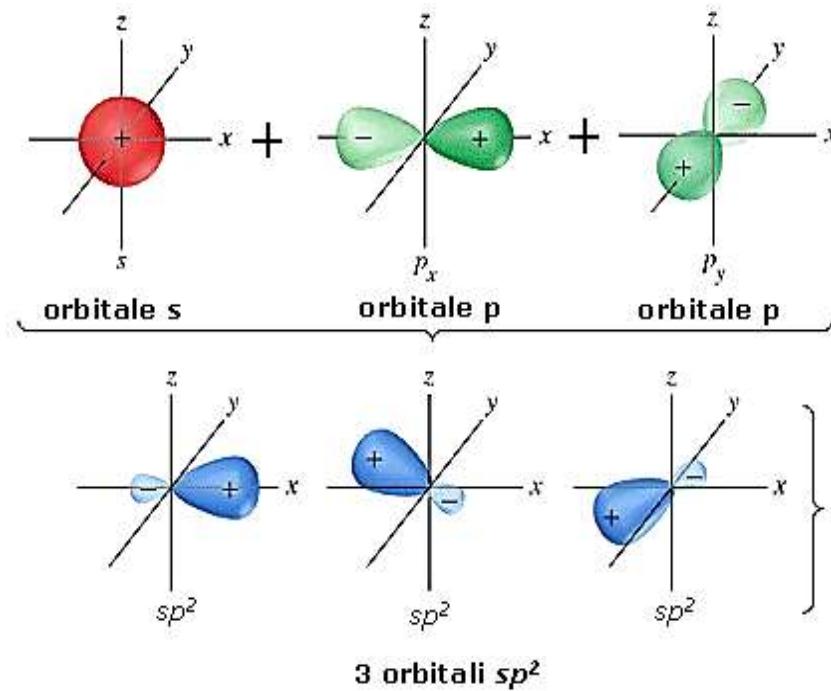


Rappresentazione grafica  
della molecola  $\text{CH}_4$  (metano)



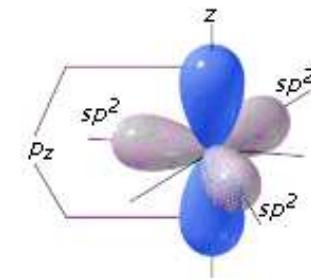
L'ibridazione  $sp^3$  è tipica di molecole con una geometria tetraedrica. Presenta un'ibridazione  $sp^3$  l'atomo di carbonio nel **metano ( $\text{CH}_4$ )** ed in tutti i casi in cui forma quattro legami covalenti semplici.

# Ibridazione $sp^2$



La combinazione di **1 orbitale di tipo s** e di **2 orbitali di tipo p** dà origine a **3 orbitali ibridi** detti ***ORBITALI  $sp^2$***  che si dispongono su di un **piano a  $120^\circ$**  l'uno dall'altro.

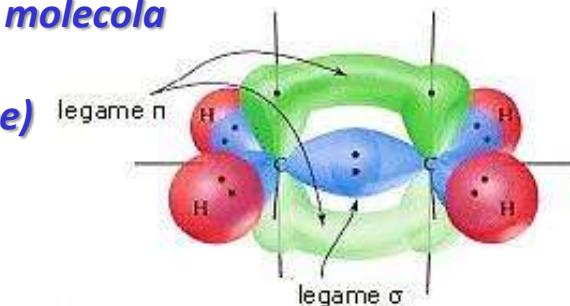
L'orbitale p non ibridato si dispone perpendicolarmente al piano di ibridazione.



L'ibridazione  $sp^2$  è tipica di molecole con una geometria trigonale planare.

Presentano un'ibridazione  $sp^2$  gli **atomi di carbonio uniti da un legame covalente doppio ( $>C=C<$ )**, come ad esempio nella molecola dell'**etene (o etilene)  $H_2C=CH_2$** .

Rappresentazione grafica della molecola  
 $C_2H_4$  (etene)



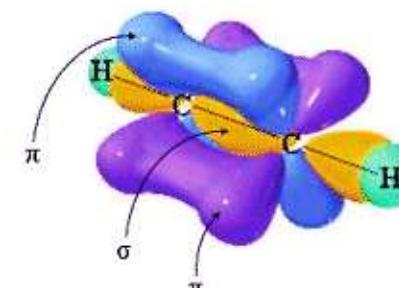
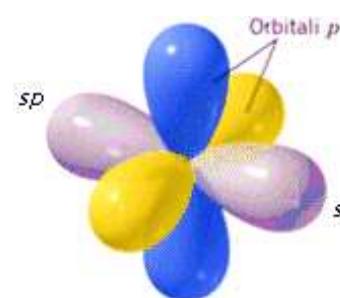
# Ibridazione sp

La combinazione di **1 orbitale di tipo s** e **1 di tipo p** dà origine a **2 orbitali ibridi** detti ***ORBITALI sp***. Gli orbitali sp si dispongono a **180° l'uno rispetto all'altro**.

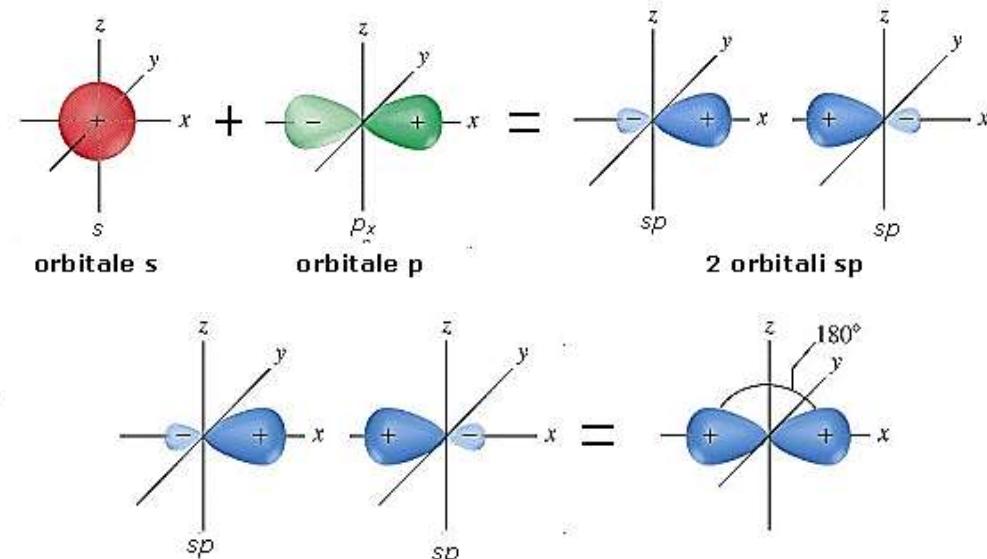
Nella visione d'insieme spesso si omette di rappresentare il lobo minore di ciascun orbitale ibrido.

*Gli orbitali p non ibridati si orientano perpendicolarmente alla retta di ibridazione e perpendicolarmente tra loro.*

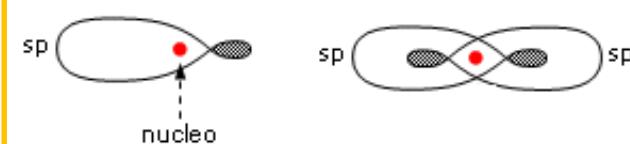
L'ibridazione **sp** è tipica di **molecole con una geometria lineare**. Presentano un'ibridazione sp l'atomo di carbonio nell'anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ) e gli **atomi di carbonio uniti da un legame covalente triplo (-C≡C-)** come ad esempio nella **molecola dell'etino  $\text{HC}\equiv\text{CH}$** .



Rappresentazione grafica della molecola  $\text{C}_2\text{H}_2$  (etino)



Va detto che, per semplicità, si disegnano normalmente gli ibridi con il piano nodale passante per il nucleo, mentre il nucleo si trova in una zona a densità elettronica non nulla.



# Altri tipi di orbitali ibridi

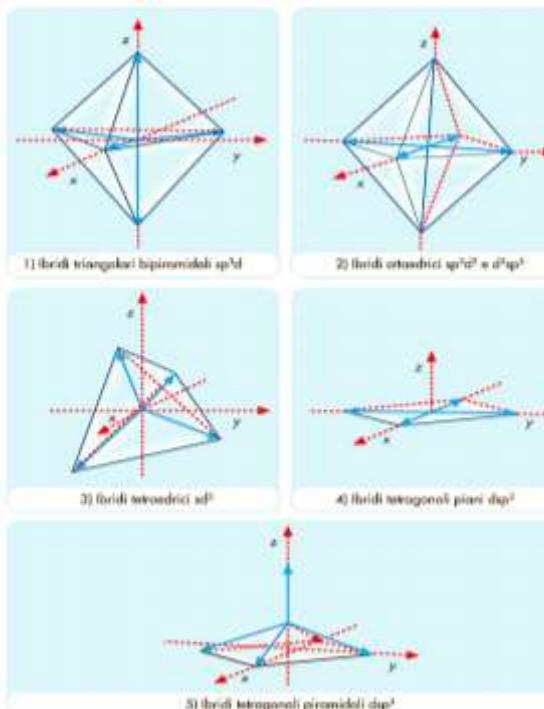
...ricapitolando:  
ibridazione orbitalica



[Hybrid\\_Orbitals.exe](#)

L'ibridazione non è limitata agli orbitali s e p, ma può interessare tutti i tipi di orbitali atomici. Sono possibili ibridazioni più complesse che coinvolgono anche gli orbitali d e che corrispondono alle geometrie studiate con la teoria VSEPR.

Affinché avvenga l'ibridazione, è necessario che gli orbitali da combinare abbiano energie poco diverse tra loro; quindi, l'impiego degli orbitali d è possibile solo a partire dagli elementi del terzo periodo.



Ibridazione	Geometria	Molecola
$sp$	lineare	
$sp^2$	Trigonale planare	
$sp^3$	Tetraedrica	
$sp^3d$	Bipiramidale trigonale	
$sp^3d^2$	Ottaedrica	
$sp^3d^3$	Bipiramidale pentagonale	



# La geometria delle molecole: teoria VSEPR

**Teoria VB:** la geometria di una molecola dipende dall'orientazione degli orbitali che si sovrappongono per formare i legami.

Valence  
Shell  
Electron  
Pair  
Repulsion)

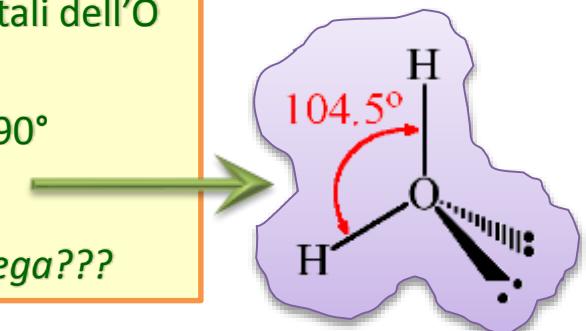
**Molecola  $\text{H}_2\text{O}$ :** 2 legami O – H derivanti dalla sovrapposizione di 2 orbitali dell'O e dell'orbitale 1s dei 2 H.

Se O usasse 2 orbitali p → perpendicolari tra loro → angolo di legame 90°

Se O usasse orb. ibridi  $\text{sp}^3$  → angolo di legame ~ 109°

Dato sperimentale → angolo di legame ~ 104°

...come si spiega???



I **LEGAMI COVALENTI SONO DIREZIONALI:** formano tra loro **angoli caratteristici che determinano la geometria della molecola.**

La **geometria di una molecola** e, quindi, gli **angoli di legame** possono essere **previsti in modo semplice** applicando la **teoria VSEPR (Valence-Shell Electron-Pairs Repulsion = repulsione tra doppietti elettronici dello strato di valenza).**

**Teoria VSEPR:** i doppietti di  $e^-$  più esterni (di valenza), essendo carichi negativamente, si respingono, tendendo a disporsi il più lontano possibile gli uni dagli altri, in modo da rendere minima la forza repulsiva e più stabile l'intera molecola.





# La geometria delle molecole: teoria VSEPR

La teoria prevede inoltre che **i doppietti solitari** (non impegnati in legami) tendano ad occupare un **volume maggiore rispetto ai doppietti elettronici condivisi (impegnati in legami)** ed esercitino pertanto una **forza repulsiva più intensa**.

In prima approssimazione, si può stilare la seguente graduatoria relativa dell'**intensità della repulsione esercitata tra coppie di elettroni**:

**repulsione tra coppie solitarie >**  
**repulsione tra coppie solitarie e coppie di legame >**  
**repulsione tra coppie di legame**

Inoltre, nella teoria VSEPR i **legami doppi e tripli vengono considerati alla stregua di legami semplici** e la geometria di una molecola dipende unicamente dal NUMERO STERICO, ovvero dalla somma del numero di legami (indifferentemente semplici, doppi o tripli) e delle coppie solitarie che presenta l'atomo centrale:

**numero sterico (NS) = numero legami + numero coppie solitarie**

*La geometria di una molecola è determinata dal suo numero sterico (NS)*





# Teoria VSEPR: numero sterico e geometria

## NS = 2, Geometria lineare ( $\text{AX}_2$ )

Molecole con **due soli legami e nessun doppietto solitario ( $\text{AX}_2$ ) risultano lineari**, con le coppie di legame che, respingendosi, si dispongono equidistanti, formando **angoli di legame di  $180^\circ$**



Come abbiamo detto, i *legami* possono essere *indifferentemente singoli, doppi o tripli*. Presentano, ad esempio, geometria lineare l'**idruro di berillio ( $\text{BH}_2$ )**, l'**anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ )** e l'**acido cianidrico ( $\text{HCN}$ )**



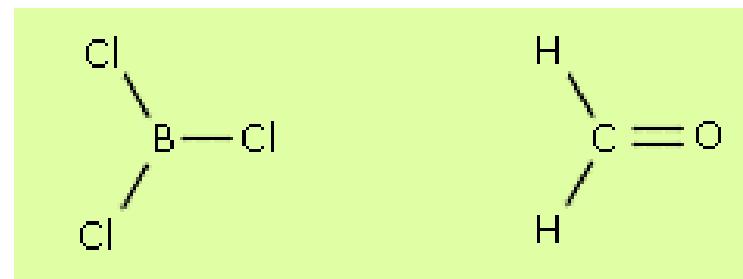


# Teoria VSEPR: numero sterico e geometria

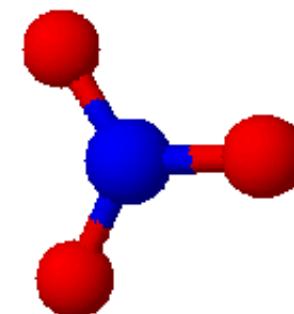
## NS = 3, Geometria trigonale planare ( $\text{AX}_3$ , $\text{AX}_2\text{E}$ )

Molecole con tre legami e nessun doppietto solitario ( $\text{AX}_3$ ) risultano trigonali planari, con le coppie di legame disposte equidistanti su di un piano, con angoli di legame di  $120^\circ$

Presentano, ad es., geometria trigonale planare il **cloruro di boro ( $\text{BCl}_3$ )** e la **formaldeide ( $\text{H}_2\text{CO}$ )**.

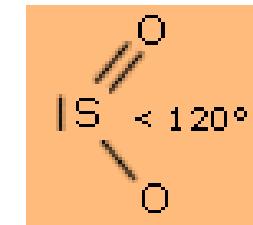


www.acidbase.com



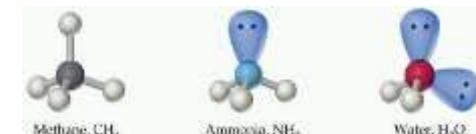
Molecole con due legami ed un doppietto solitario ( $\text{AX}_2\text{E}$ ) risultano angolate, con un angolo di legame leggermente inferiore a  $120^\circ$  a causa della maggior repulsione del doppietto solitario sui doppietti di legame.

Presenta una geometria angolata (derivata dalla trigonale planare) l'**anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ )**



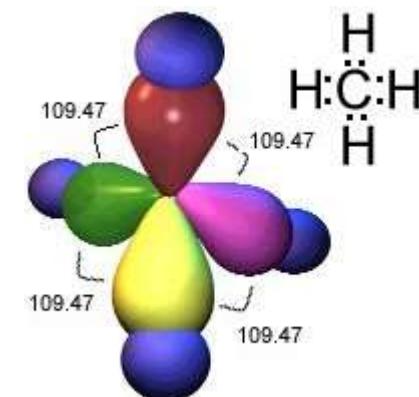
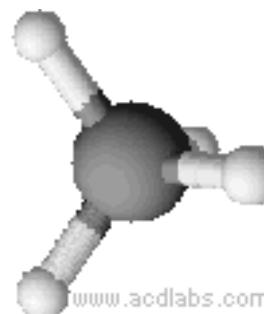
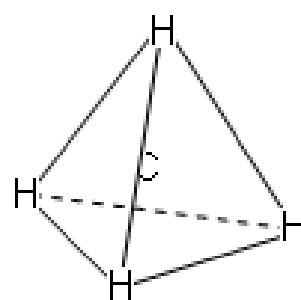
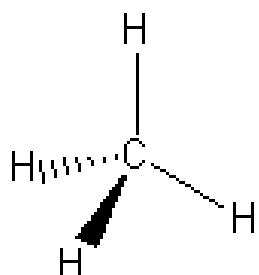
# Teoria VSEPR: numero sterico e geometria

## NS = 4, Geometria tetraedrica ( $\text{AX}_4$ , $\text{AX}_3\text{E}$ , $\text{AX}_2\text{E}_2$ )



Molecole con quattro legami e nessun doppietto solitario ( $\text{AX}_4$ ) risultano tetraedriche, con le coppie di legame disposte equidistanti ed angoli di legame di 109,5 gradi.

E' il caso del **metano ( $\text{CH}_4$ )**, la cui molecola, come tutte le molecole tridimensionali, può essere rappresentata con **legami a cuneo**. Si utilizzano *cunei pieni* per rappresentare i legami che escono dal piano avvicinandosi all'osservatore e *cunei tratteggiati* per rappresentare i legami che si allontanano.

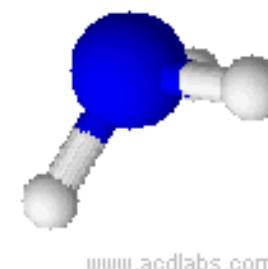
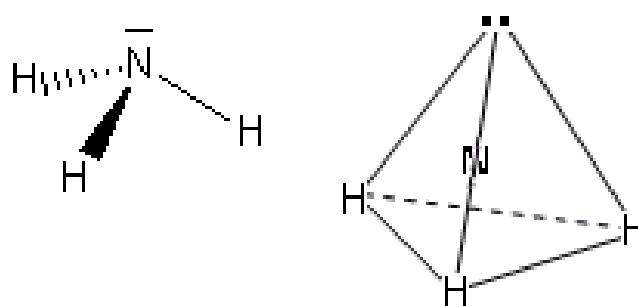


# Teoria VSEPR: numero sterico e geometria

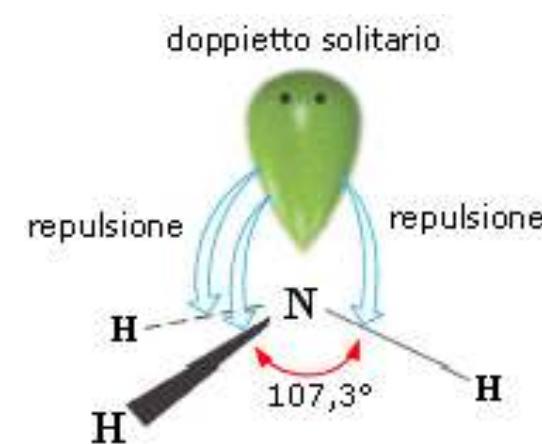
## NS = 4, Geometria tetraedrica ( $\text{AX}_4$ , $\text{AX}_3\text{E}$ , $\text{AX}_2\text{E}_2$ )

Molecole con **tre legami ed un doppietto solitario ( $\text{AX}_3\text{E}$ )** presentano una **geometria piramidale di derivazione tetraedrica**, con la coppia solitaria ad un vertice del tetraedro che comprime gli **angoli di legame**, portandoli ad un **valore inferiore rispetto a quello caratteristico della geometria tetraedrica**.

E' il caso dell'**ammoniaca ( $\text{NH}_3$ )** la cui molecola piramidale presenta angoli di legame di **circa  $107^\circ$**



[www.acdlabs.com](http://www.acdlabs.com)

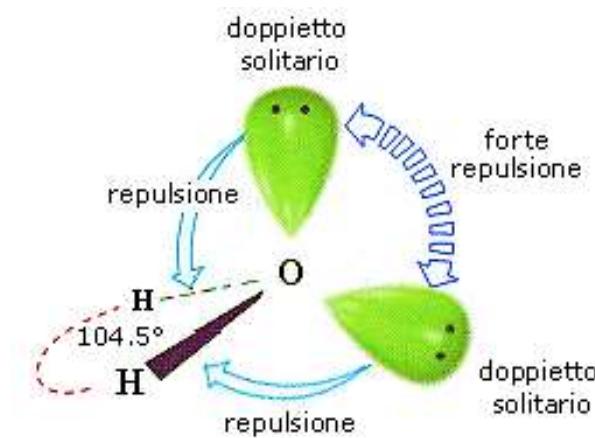
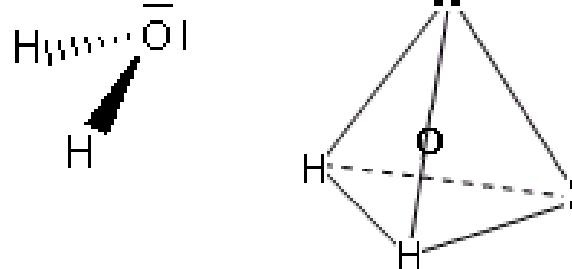


# Teoria VSEPR: numero sterico e geometria

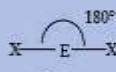
## NS = 4, Geometria tetraedrica ( $\text{AX}_4$ , $\text{AX}_3\text{E}$ , $\text{AX}_2\text{E}_2$ )

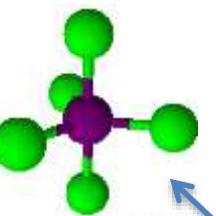
Molecole con due legami e due doppietti solitari ( $\text{AX}_2\text{E}_2$ ) presentano una **geometria angolata** di derivazione tetraedrica, con le due coppie solitarie ai due vertici del tetraedro che esercitano una forte repulsione e comprimono l'**angolo di legame**, portandolo ad un **valore inferiore rispetto a quello caratteristico della geometria tetraedrica**.

E' il caso dell'**acqua ( $\text{H}_2\text{O}$ )**, la cui molecola angolata presenta un angolo di legame di **104,5°**.

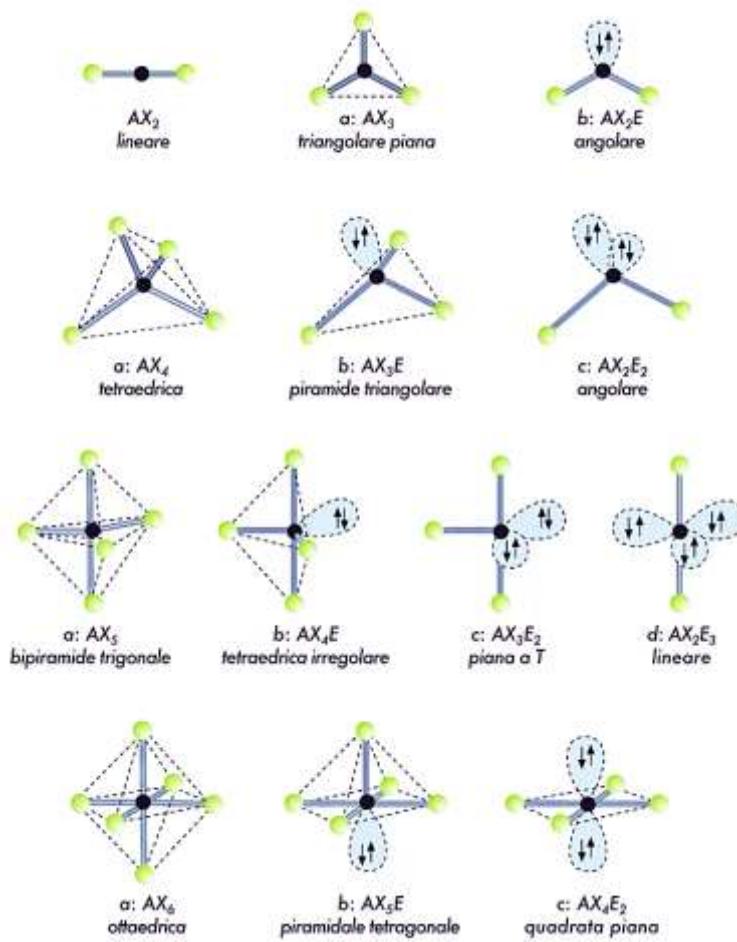
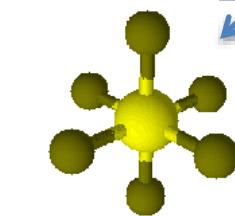


# Teoria VSEPR: geometrie possibili

VSEPR Geometries					
Steric No.	Basic Geometry 0 lone pair	1 lone pair	2 lone pairs	3 lone pairs	4 lone pairs
2	 Linear				
3	 Trigonal Planar	 Bent or Angular			
4	 Tetrahedral	 Trigonal Pyramid	 Bent or Angular		
5	 Trigonal Bipyramidal	 Sawhorse or Seesaw	 T-shape	 Linear	
6	 Octahedral	 Square Pyramidal	 Square Planar	 T-shape	 Linear



[www.acdlabs.com](http://www.acdlabs.com)





# Teoria degli orbitali molecolari (MO)

Come detto, la teoria VB descrive il legame chimico attraverso le seguenti ipotesi:

- si considerano solo gli orbitali più esterni (orbitali di valenza);
- ogni legame si forma dalla sovrapposizione di 2 orbitali di valenza da parte dei 2 atomi i quali condividono così una coppia di  $e^-$  (gli  $e^-$  possono anche provenire entrambi dallo stesso atomo, nel caso del legame covalente dativo);
- a seconda del tipo di sovrapposizione si formano legami di tipo  $\sigma$  e legami di tipo  $\pi$ ;
- le coppie di  $e^-$  di legame sono localizzate tra i 2 atomi interessati dal legame e, nei casi in cui sia necessario prevedere una delocalizzazione degli  $e^-$  su più di due atomi, si ricorre alla risonanza;
- la geometria delle molecole si può prevedere con il modello VSEPR e mediante l'introduzione degli orbitali atomici ibridi.

Tuttavia, la teoria VB non fornisce informazioni dirette sulle energie di legame e si trova in difficoltà nello spiegare le proprietà magnetiche di molte molecole semplici ( $O_2$ ) e nel descrivere gli stati eccitati delle molecole e, quindi, nell'interpretare le loro proprietà spettroscopiche.



# Teoria degli orbitali molecolari (MO)

La **teoria degli orbitali molecolari (MO = Molecular Orbitals)** è una teoria quantomeccanica del legame covalente che **permette di descrivere lo stato di legame di molecole che la teoria VB non è in grado di giustificare.**

Ad es., la molecola **O<sub>2</sub>** risulta essere paramagnetica e ciò è compatibile solo con la presenza al suo interno di **elettroni spaiati** che, ne' la teoria di Lewis, ne' la teoria VB è in grado di giustificare.

**Materiali ferromagnetici:** alcuni solidi, tipo il ferro, sono fortemente *attratti dai magneti*.

**Materiali paramagnetici:** alcuni sostanze possono essere *attratte debolmente dai poli di un magnete*. Il **paramagnetismo** è dovuto alla **presenza di e<sup>-</sup> spaiati**, ognuno dei quali si comporta come un piccolo magnete che interagisce col campo magnetico esterno.

**Materiali diamagnetici:** alcuni sostanze *non vengono attratte dai magneti*. Ciò accade se tutti gli e<sup>-</sup> presenti nei vari orbitali sono accoppiati e, di conseguenza, il campo magnetico di ogni e<sup>-</sup> viene annullato dal campo magnetico dell'e<sup>-</sup> con spin opposto.

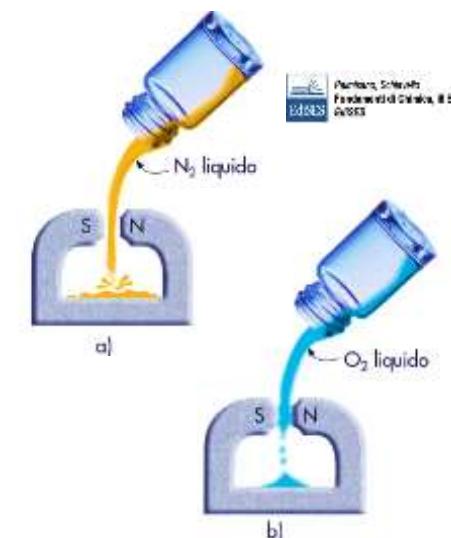


Figura 5.23

a) L'azoto liquido passa attraverso i poli del magnete perché la molecola N<sub>2</sub> è diamagnetica. b) L'ossigeno liquido viene attratto e trattenuto dal magnete perché la molecola O<sub>2</sub> è paramagnetica.



# Teoria degli orbitali molecolari (MO)

La teoria MO considera la molecola come un insieme di nuclei ed elettroni e, valutando le loro reciproche interazioni, determina le funzioni d'onda che descrivono gli  $e^-$  nella molecola in modo analogo a quello per le funzioni d'onda che descrivono gli  $e^-$  negli atomi isolati.

**Il punto di partenza** di questa teoria è di considerare, a differenza di quella del legame di valenza, che **al legame tra atomi non concorrono** solo gli elettroni di valenza, ma in generale **tutti gli elettroni degli atomi costituenti la molecola**. Nella molecola così concepita non esistono più gli elettroni che appartengono ai singoli atomi, ma essi sono tutti ridistribuiti nella molecola su nuovi livelli energetici, denominati orbitali molecolari.

Gli  $e^-$  di una molecola vengono descritti da funzioni d'onda dette **orbitali molecolari (MO)** le cui superfici limite si estendono su tutta la molecola. Le superfici limite sono **policentriche**, abbracciando tutti i **nuclei della molecola**, a differenza di quelle degli orbitali atomici (OA) che sono *monocentriche*, ovvero riferite ad un solo nucleo. In altre parole **tutti gli  $e^-$  della molecola risentono dell'attrazione di tutti i nuclei e ciascun  $e^-$  contribuisce a tenere insieme tutta la molecola**.

**LA TEORIA MO PREVEDE CHE, QUANDO 2 ATOMI SI LEGANO, TUTTI I LORO ORBITALI ATOMICI (AO) DI VALENZA SI COMBININO PER DARE ALTRETTANTI ORBITALI MOLECOLARI (MO).**





## Il metodo LCAO

La **molecola più semplice è lo ione monolettronico  $H_2^+$** , costituita da 1 e<sup>-</sup> sottoposto all'azione di 2 p<sup>+</sup> posti ad una certa distanza l'uno dall'altro. *In questo caso si può risolvere l'equazione di Schrödinger in modo rigoroso e trovare le funzioni orbitali e i valori delle energie.*

*In tutti gli altri casi (sistemi a più e<sup>-</sup>) non è possibile risolvere l'equazione d'onda ed è pertanto necessario ricorrere a **metodi approssimati** che tengano conto in qualche modo delle interazioni inter-elettroniche.*

**Il metodo di approssimazione più semplice e normalmente utilizzato è noto come L.C.A.O. (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), in cui le funzioni d'onda degli orbitali molecolari si ottengono come combinazione lineare delle funzioni d'onda degli orbitali atomici.**

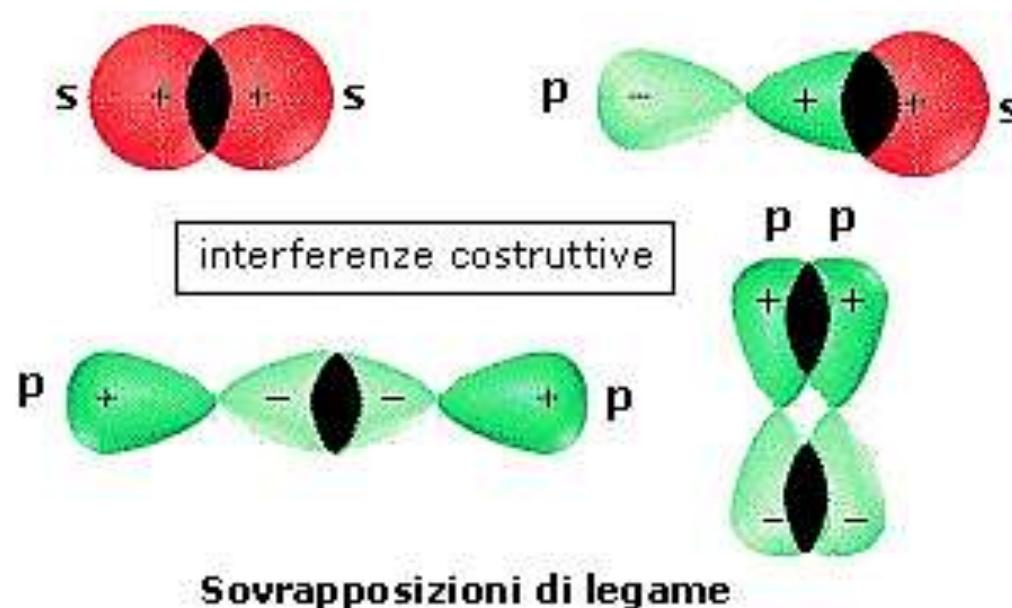
Attraverso il metodo L.C.A.O. **le funzioni d'onda di 2 OA si combinano per somma (interferenza costruttiva) e per sottrazione (interferenza distruttiva) generando le funzioni d'onda di altrettanti orbitali molecolari.**



# Il metodo di approssimazione LCAO

L'orbitale molecolare che si genera dalla somma ha un'energia inferiore dei 2 AO di partenza e manifesta un aumento della densità elettronica internucleare.

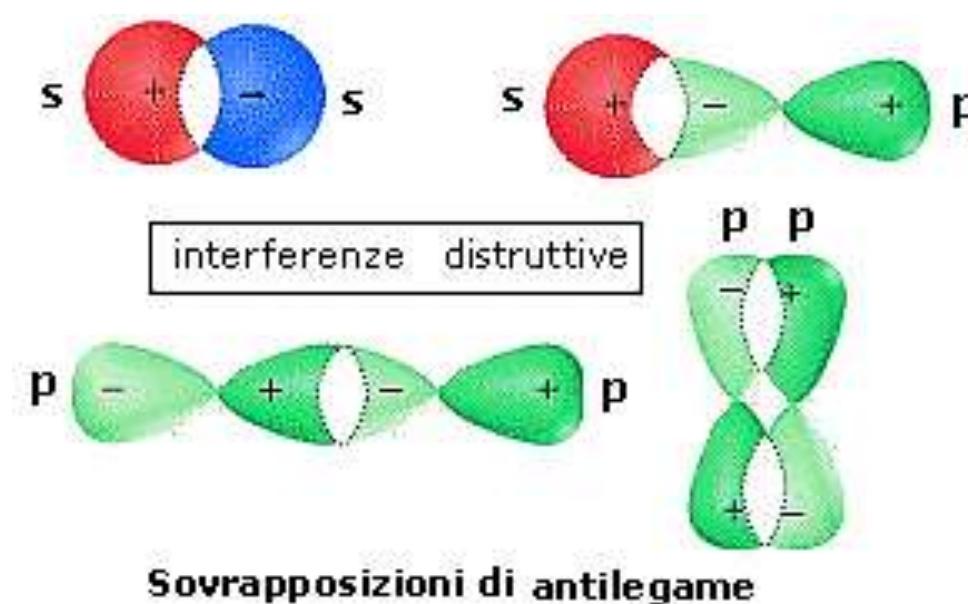
E' definito **ORBITALE MOLECOLARE DI LEGAME  $\Psi$** . Per dare un orbitale molecolare di legame gli orbitali atomici si sovrappongono in fase (medesimo segno della funzione d'onda) e con la medesima simmetria rispetto all'asse di legame, in modo da dare interferenza costruttiva.



# Il metodo di approssimazione LCAO

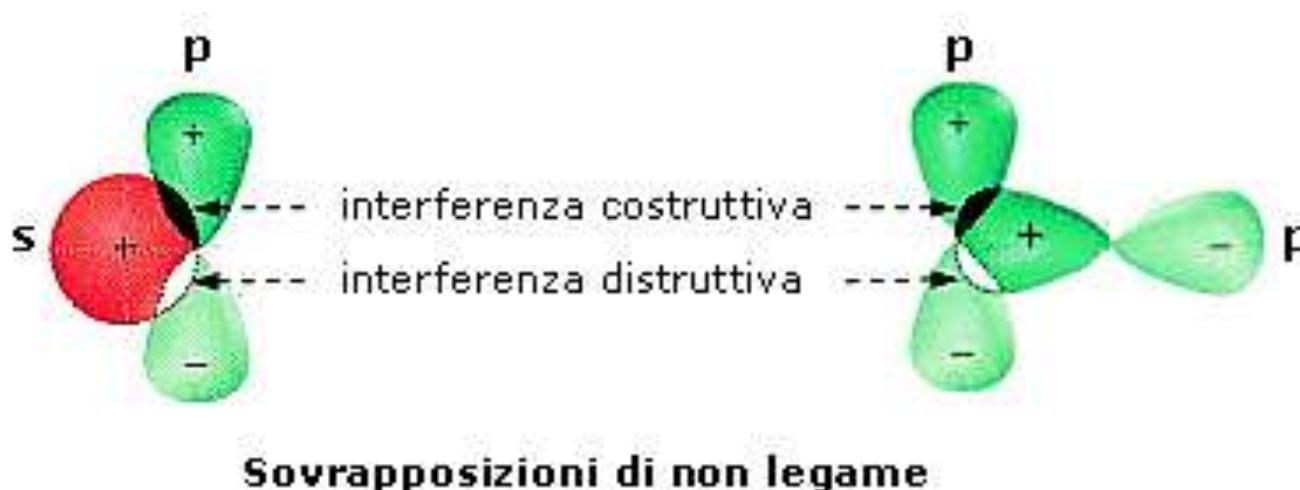
L'OM che si genera dalla sottrazione ha un'energia superiore dei 2 AO di partenza e manifesta un annullamento della densità elettronica internucleare (nodo).

E' definito **ORBITALE MOLECOLARE DI ANTILEGAME  $\Psi^*$**  in quanto, se contiene  $e^-$ , è in grado di annullare gli effetti leganti di un orbitale di legame ( contenente  $e^-$ ). La sua funzione d'onda è contrassegnata con un asterisco (\*). Per dare un MO di antilegame gli AO si sovrappongono con fase opposta (segno opposto della funzione d'onda) e con la medesima simmetria rispetto all'asse di legame, in modo da dare interferenza distruttiva.



# Il metodo di approssimazione LCAO

In alcuni casi si possono generare orbitali molecolari che presentano la medesima energia degli orbitali atomici degli atomi slegati. Non avendo alcun effetto sullo stato di legame della molecola, vengono definiti **ORBITALI MOLECOLARI DI NON LEGAME  $\Psi_{NB}$**  (**NB = Not Bonding**). **La presenza di  $e^-$  in orbitali molecolari di non legame non altera l'ordine di legame**. Per dare un MO di non-legame **gli AO si sovrappongono con simmetria diversa rispetto all'asse di legame** in modo che l'aumento di densità elettronica dovuta alla sovrapposizione delle due parti degli orbitali con segno eguale viene esattamente annullata dall'interferenza distruttiva dovuta alla sovrapposizione delle due parti degli orbitali con segno opposto.





## Riepilogando...

Descrizione dei legami chimici in termini di **meccanica quantistica**:

- quando **due orbitali atomici** si sovrappongono, si **formano due orbitali molecolari**, uno di questi,  $a^*$  (antilegame), presenta un piano nodale, in cui gli elettroni non possono mai trovarsi, esattamente a metà strada tra i due nuclei.
- un **orbitale di legame** è un orbitale molecolare che, se occupato da elettroni, **diminuisce il contenuto energetico di una molecola**, stabilizzandola.
- un **orbitale di antilegame** è un orbitale molecolare che, se occupato da elettroni, **aumenta il contenuto energetico di una molecola**, destabilizzandola.





# Il metodo di approssimazione LCAO

Come avviene negli AO , anche negli MO la probabilità di trovare gli  $e^-$  è data dal quadrato della funzione d'onda  $\Psi^2$ . Se, ad es., combiniamo 2 AO con funzioni d'onda  $\Psi_A$  e  $\Psi_B$ , otterremo:

**orbitale molecolare di legame**

$$\Psi = \Psi_A + \Psi_B$$

$$\Psi^2 = (\Psi_A + \Psi_B)^2 = \Psi_A^2 + \Psi_B^2 + 2\Psi_A\Psi_B$$

**orbitale molecolare di antilegame**

$$\Psi^* = \Psi_A - \Psi_B$$

$$(\Psi^*)^2 = (\Psi_A - \Psi_B)^2 = \Psi_A^2 + \Psi_B^2 - 2\Psi_A\Psi_B$$

Come si può osservare, la probabilità di trovare l' $e^-$  in un MO differisce dalla semplice somma delle probabilità di trovare l' $e^-$  nei due AO ( $\Psi_A^2 + \Psi_B^2$ ) per il termine  $2\Psi_A\Psi_B$ .

Tale termine, detto integrale di sovrapposizione, è **positivo per gli orbitali molecolari di legame** (nei quali dunque la probabilità di trovare l'elettrone è maggiore rispetto agli orbitali atomici separati), mentre è **negativo per gli orbitali molecolari di antilegame** (nei quali dunque la probabilità di trovare l'elettrone è minore rispetto agli orbitali atomici separati) ed è **nullo per gli orbitali molecolari di non legame** (nei quali dunque la probabilità di trovare l'elettrone è uguale a quella degli orbitali atomici separati).





# Il metodo di approssimazione LCAO

In generale, se si combinano n orbitali atomici si ottengono n orbitali molecolari, metà di legame e metà di antilegame.

Quando, dalla combinazione degli orbitali atomici, si genera un **numero dispari ( $2n+1$ )** di orbitali molecolari, allora n sono orbitali di legame, n sono orbitali di antilegame e **1 è un orbitale di non legame**.

L'energia degli orbitali molecolari è correlata al numero di **nodi** presenti.

L'orbitale di legame a più bassa energia non presenta nodi.

**Maggiore è il numero dei nodi, maggiore è l'energia dell'orbitale molecolare.**





# Regole di combinazione degli orbitali atomici

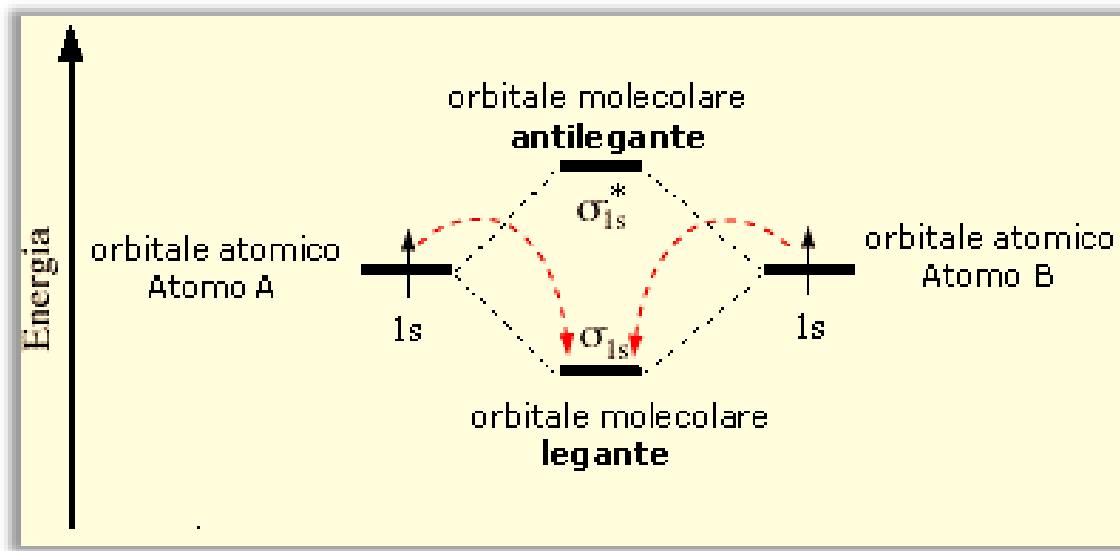
Affinché 2 o più AO si possano combinare linearmente fra loro per formare MO devono essere soddisfatti i seguenti **CRITERI**:

- I. Si possono combinare solo **orbitali** che possiedono **energie non troppo diverse tra loro**.
- II. Le **superfici di inviluppo** degli orbitali atomici devono **sovraporsi il più possibile**. Se due orbitali atomici hanno un'estensione limitata ed alla distanza di legame danno una sovrapposizione trascurabile (orbitali più interni) non possono formare orbitali molecolari. In altre parole, *anche per la teoria MO vale la regola generale che ai legami contribuiscono essenzialmente gli orbitali più esterni (elettroni di valenza)*.
- III. Si possono **combinare** solo gli **orbitali** che presentano la **stessa simmetria rispetto all'asse internucleare**. Tipicamente una sovrapposizione asimmetrica degli orbitali genera orbitali di non legame.



# Regole di combinazione degli orbitali atomici

Una volta costruiti tutti gli MO, questi vengono **diagrammati** insieme agli AO genitori per visualizzare l'**ordine crescente dell'energia** che compete loro ed infine **riempiti con tutti gli elettroni** degli AO che li hanno generati, seguendo le normali regole di aufbau.



Il legame di una molecola è tanto più forte quanto > è il numero di  $e^-$  negli orbitali di legame rispetto al numero di  $e^-$  negli orbitali di antilegante.

In generale si formerà un legame, e quindi una molecola, quando il numero di  $e^-$  negli OM di legame (ne) supera il numero di  $e^-$  negli OM di antilegante (ne\*).

Si definisce **ORDINE DI LEGAME** la metà della differenza tra il numero degli elettroni negli orbitali di legame e il numero degli elettroni negli orbitali di antilegante (gli elettroni negli eventuali orbitali molecolari di non legame non contribuiscono):

$$OL = (ne - ne^*)/2$$

Quanto più elevato è OL, tanto < è la distanza internucleare e tanto > è l'energia di legame.

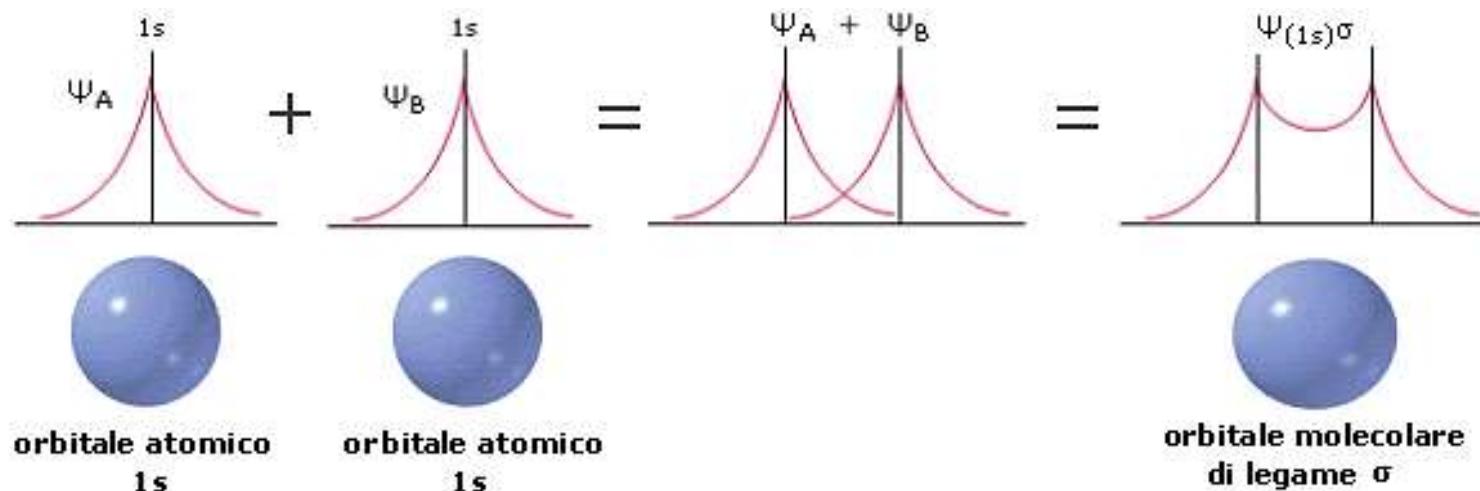


# Distribuzione degli elettroni nella molecola $H_2$

**Esempio:** metodo MO applicato alla molecola biatomica dell'**idrogeno  $H_2$** .

Se indichiamo i due atomi di H che si legano con  $H_A$  e  $H_B$ , le due funzioni d'onda che si sommano e si sottraggono per dare i due MO sono  $\Psi_A(1s)$  e  $\Psi_B(1s)$ .

Prima sommiamo le due funzioni d'onda degli AO 1s, ottenendo la funzione d'onda dell'**MO di legame  $\Psi_{\sigma 1s}$** . In questo caso **il valore di  $\Psi$  (e quindi di  $\Psi^2$ ) aumenta nella regione tra i 2 nuclei**. L'aumentata densità elettronica internucleare (> probabilità di trovare l' $e^-$ ) scherma le cariche positive nucleari e genera una forza attrattiva sui 2 nuclei che li tiene legati (OM di legame).

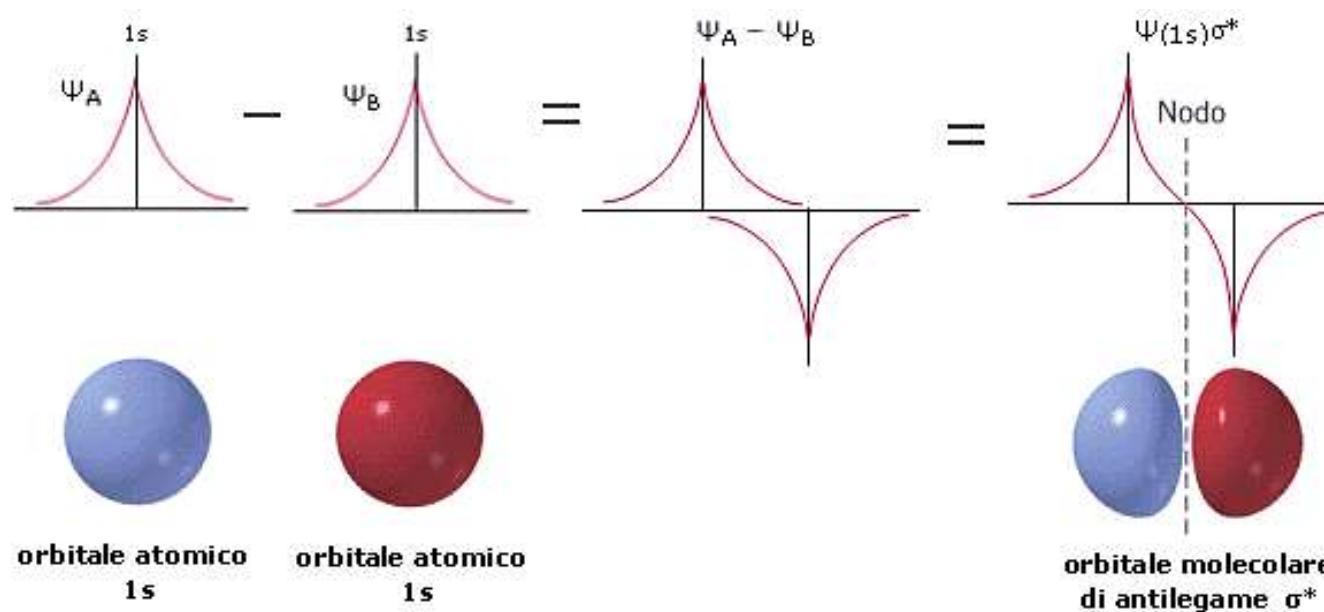




# Distribuzione degli elettroni nella molecola $H_2$

Poi **sottraiamo le due funzioni d'onda degli AO  $1s$** , ottenendo la funzione d'onda dell'**MO di antilegame  $\Psi\sigma^*1s$** , la quale presenta un **piano nodale** passante tra i due nuclei atomici.

In questo caso il **valore di  $\Psi$  (e quindi anche di  $\Psi^2$ ) diminuisce fino ad annullarsi nella regione tra i due nuclei**. La diminuita densità elettronica internucleare (minor probabilità di trovare l'elettrone) non è in grado di schermare le cariche positive nucleari e di generare una forza attrattiva sui due nuclei (OM di antilegame).



# Distribuzione degli elettroni nella molecola $H_2$

Gli AO di partenza ed i 2 MO ottenuti vengono riportati in un diagramma in funzione del loro contenuto energetico.

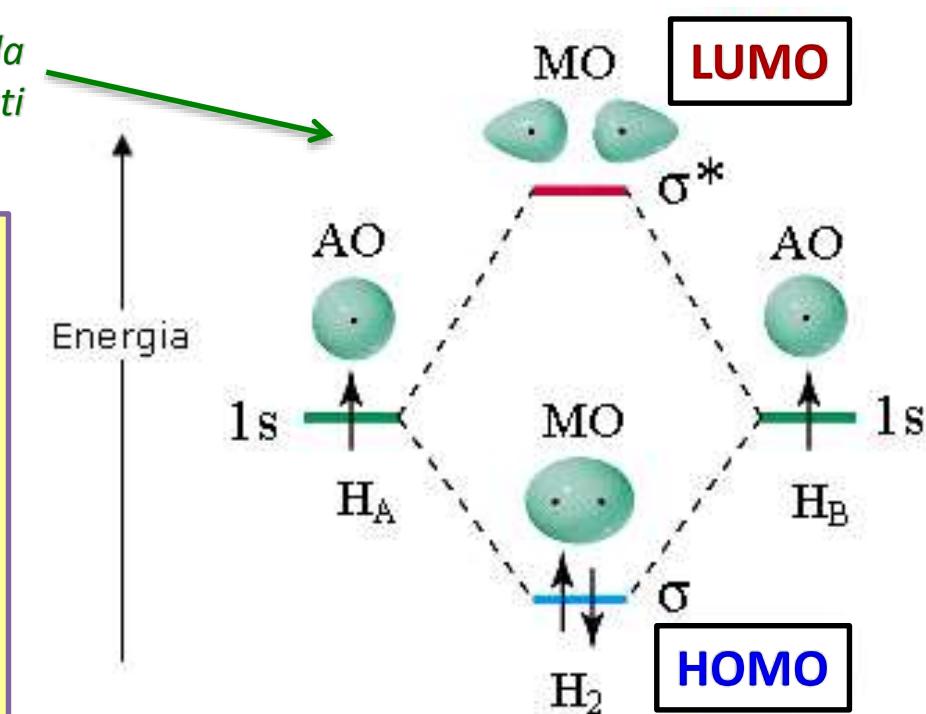
Come detto, l'MO di legame è più stabile degli AO di partenza, mentre quello di antilegame è meno stabile. I 2  $e^-$  inizialmente presenti negli AO di partenza si sistemano dunque nell'MO a più bassa energia (principio di minima energia) con spin antiparallelo (principio di Pauli) che risulta essere l'orbitale di legame.

Il diagramma suggerisce che l'energia della molecola è minore rispetto a quella associata ai 2 atomi isolati risultando quindi un sistema più stabile.

L'ultimo orbitale molecolare contenente elettroni è detto **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital).

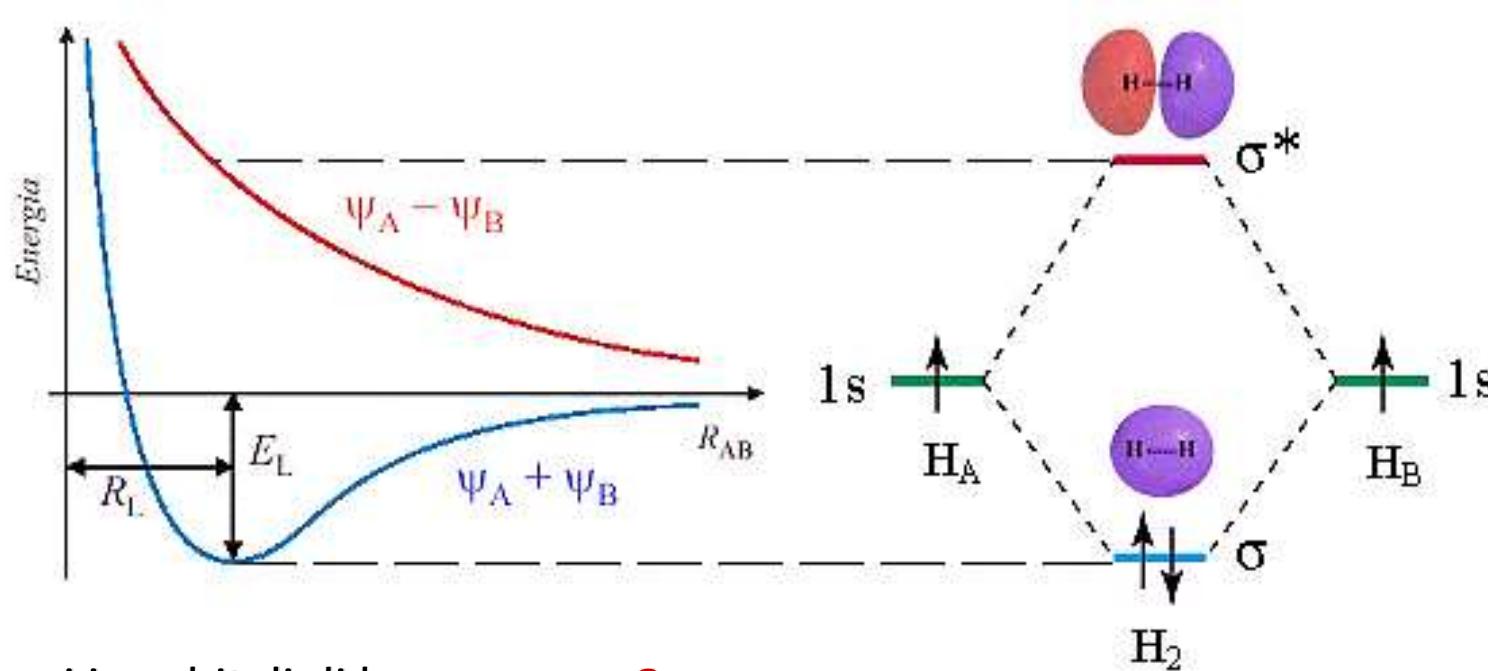
Il primo orbitale molecolare vuoto è detto **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

**HOMO** e **LUMO** sono definiti orbitali molecolari di frontiera.



# Distribuzione degli elettroni nella molecola $H_2$

L'**andamento dell'energia potenziale** per i 2 MO della molecola  $H_2$  in funzione della distanza interatomica è la seguente:



Elettroni in orbitali di legame  $ne = 2$

Elettroni in orbitali di antilegame  $ne^* = 0$

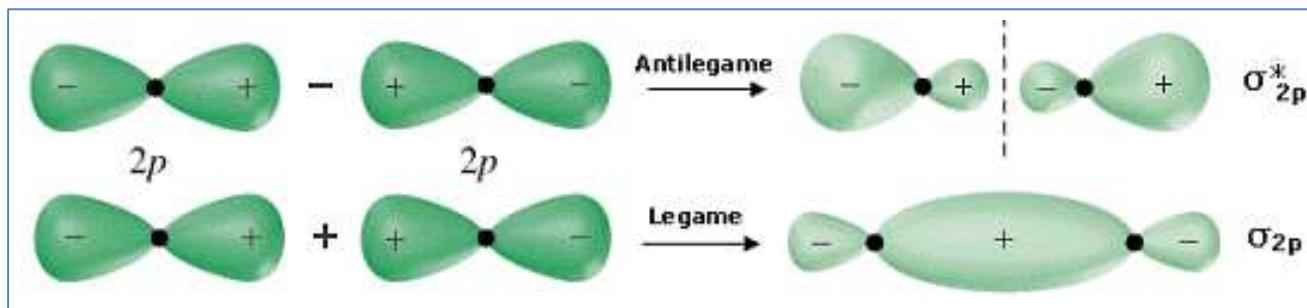
$$\text{Ordine di legame} = (ne - ne^*)/2 = (2 - 0) / 2 = 1$$

La molecola biatomica  $H_2$  è tenuta insieme da un **legame covalente semplice**.

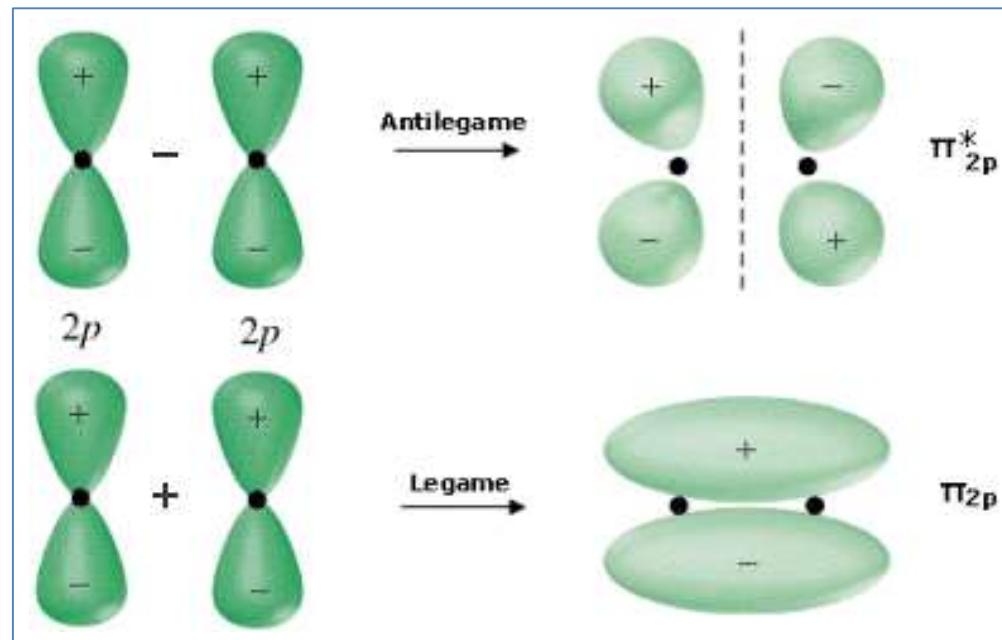


# Rappresentazione grafica degli MO degli orbitali p

Gli orbitali p si possono combinare tra loro in due modi: frontalmente, generando MO  $\sigma$  e  $\sigma^*$ :



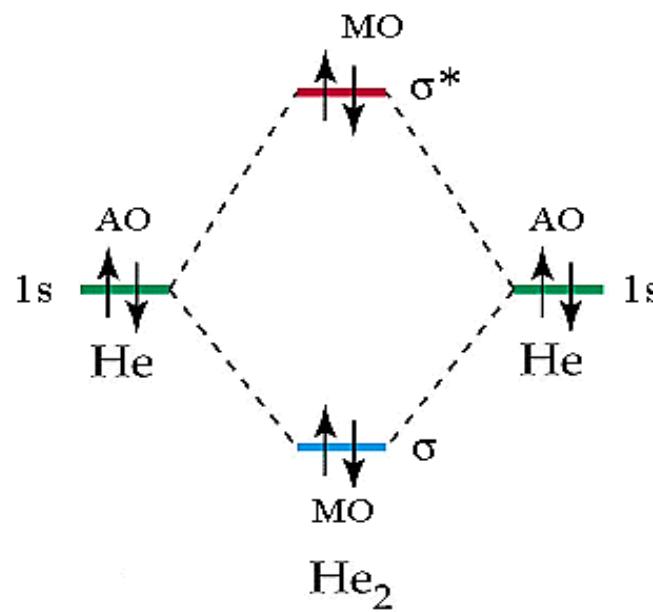
oppure lateralmente, generando MO  $\pi$  e  $\pi^*$ :



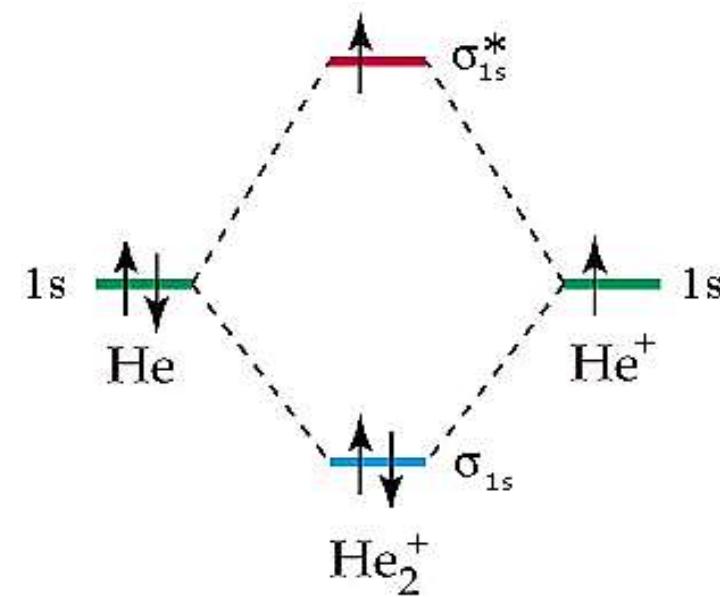
# Perché certi composti non si formano ?

La teoria MO può spiegare perché certi composti non si formano.

**Esempio:** diagrammare i livelli energetici della ipotetica **molecola He<sub>2</sub>**, troviamo che i 2 e<sup>-</sup> nell'orbitale antilegante annullano l'effetto dei 2 e<sup>-</sup> nell'orbitale legante. OL è  $(2 - 2)/2 = 0$  (nessun legame).



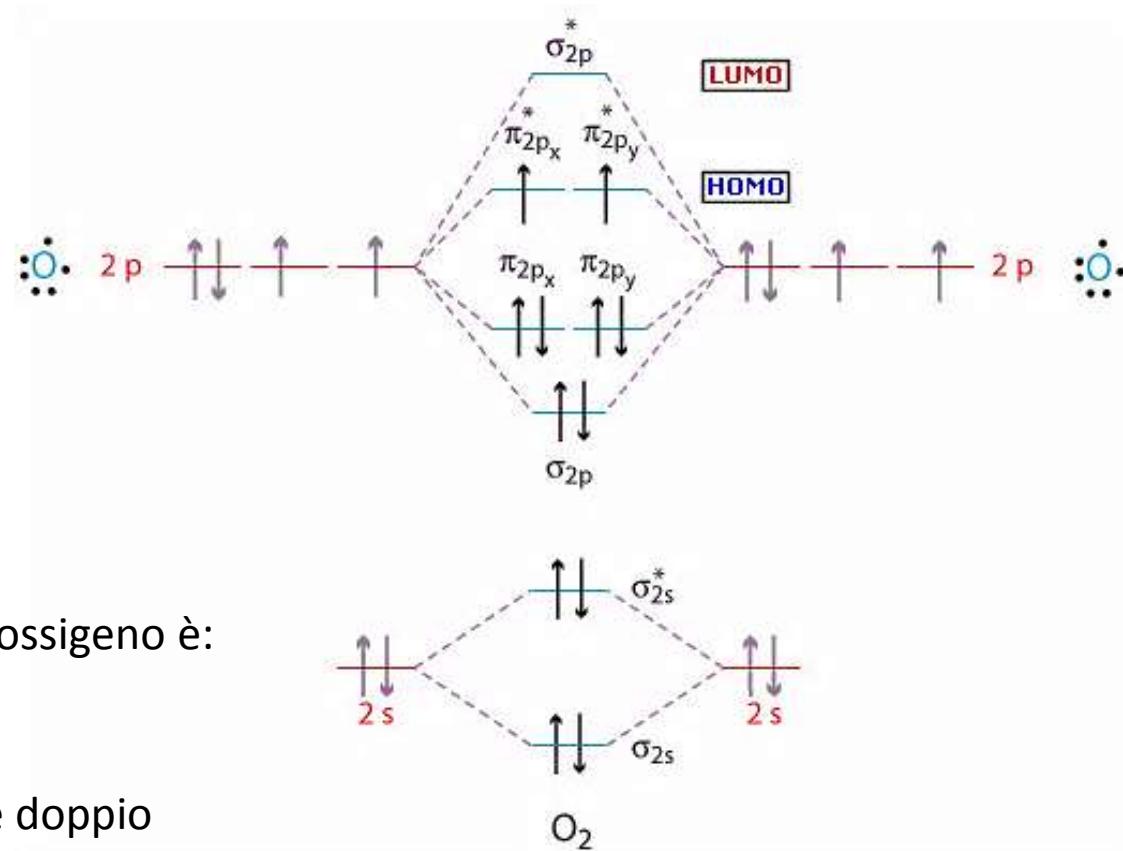
Mentre esiste lo ione He<sub>2</sub><sup>+</sup> con un ordine di legame pari a  $(2 - 1)/2 = 0,5$



# Paramagnetismo della molecola $O_2$

La teoria MO può spiegare le proprietà paramagnetiche della molecola dell'ossigeno. Se andiamo a diagrammare i livelli energetici della molecola di  $O_2$ , troviamo che negli orbitali antileganti a più alta energia vi sono 2 e<sup>-</sup> spaiati (regola di Hund) che giustificano il fenomeno del *paramagnetismo* osservato sperimentalmente e non interpretabile con la teoria VB.

Le **molecole paramagnetiche** manifestano un momento magnetico intrinseco, ma a causa dell'agitazione termica il momento magnetico medio è nullo, tuttavia sotto l'azione di un campo magnetico esterno si verifica un fenomeno di parziale orientazione delle molecole con la comparsa di un momento magnetico risultante concorde al campo esterno (**paramagnetismo**).



La configurazione della molecola dell'ossigeno è:

$$(\sigma 2s)^2 (\sigma 2s^*)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 (\pi 2p^*)^2$$

$$OL = \frac{1}{2} (2 - 2 + 2 + 4 - 2) = 2 = \text{Legame doppio}$$



# Distribuzione degli $e^-$ in molecole biatomiche omonucleari

	$\text{Li}_2$	$\text{Be}_2$	$\text{B}_2$	$\text{C}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{F}_2$	$\text{Ne}_2$
$\sigma^{*} 2p_x$	—	—	—	—	—	$\sigma^{*} 2p_x$	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi^{*} 2p_{y,z}$	—	—	—	—	—	$\pi^{*} 2p_{y,z}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma 2p_x$	—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\pi 2p_{y,z}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\pi 2p_{y,z}$	—	—	$\uparrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma 2p_x$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma^{*} 2s$	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma^{*} 2s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma 2s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\sigma 2s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Elettroni: legame	2	2	4	6	8	8	8	8
antilegame	0	2	2	2	2	4	6	8
differenza	2	0	2	4	6	4	2	0
Legame:	Singolo	Nessuno	Singolo	Doppio	Triplo	Doppio	Singolo	Nessuno
Distanza ( $\text{\AA}$ )	2.67		1.59	1.24	1.10	1.21	1.42	

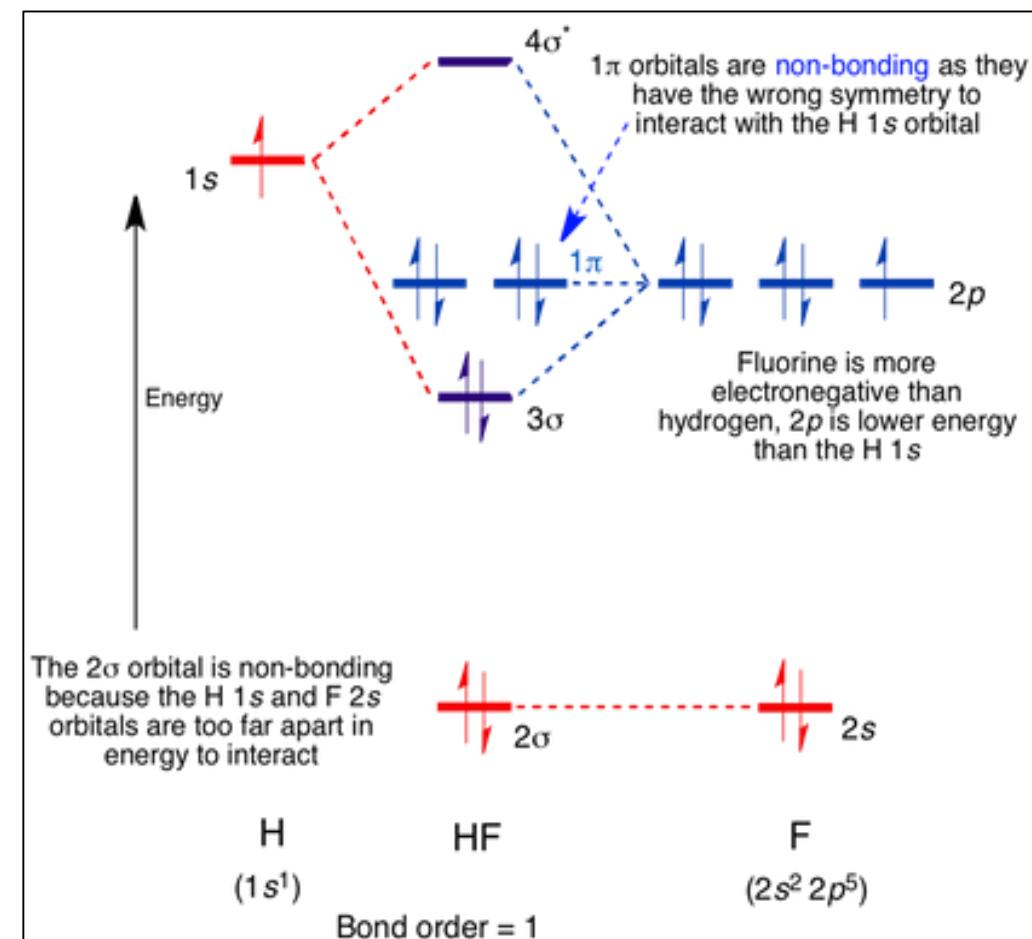
Per elementi più leggeri (e.g., B, C, N), durante la formazione delle rispettive molecole biatomiche, c'è un'**inversione dei livelli energetici molecolari**, in quanto gli orbitali atomici di partenza 2s e 2p hanno energie molto vicine. Ciò non accade per gli elementi più pesanti, quali O e F, e ciò porta a importanti conseguenze, quali ad esempio il paramagnetismo della molecola di  $\text{O}_2$ .

# Distribuzione degli e<sup>-</sup> in molecole biatomiche eteronucleari

Nel caso di **molecole biatomiche eteronucleari**, i diagrammi degli orbitali molecolari si costruiscono seguendo lo stesso procedimento proposto per le molecole biatomiche omonucleari.

Risultano tuttavia **asimmetrici**, viste le differenze in termini energetici degli orbitali atomici dei due diversi atomi. Nella costruzione degli **OM delle molecole eteronucleari** occorre tener conto che gli atomi di elementi più elettronegativi attraggono maggiormente i propri elettroni vicino al nucleo, quindi hanno orbitali atomici di energia inferiore.

Notare come nella **molecola di HF**, schematizzata qui a destra, i 3 doppietti elettronici liberi del F, poiché non partecipano alla formazione dei legami, si trovino in orbitali di non legame (presentano la medesima energia degli orbitali atomici degli atomi slegati).



# Il legame metallico: modello a bande

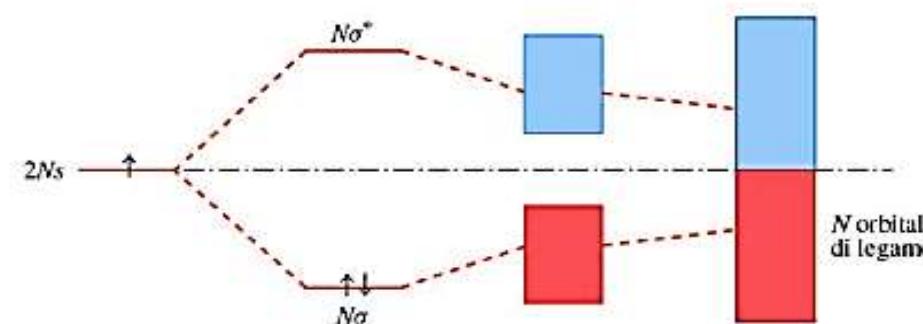
Consideriamo due moli di metallo alcalino M

Ciascun atomo avrà un orbitale di valenza (es. 3s per Na), per un totale di  $2N$  ( $N$ = numero di Avogadro) orbitali atomici di valenza

Combinandosi questi daranno N orbitali molecolari di legame ed N orbitali molecolari di antilegame



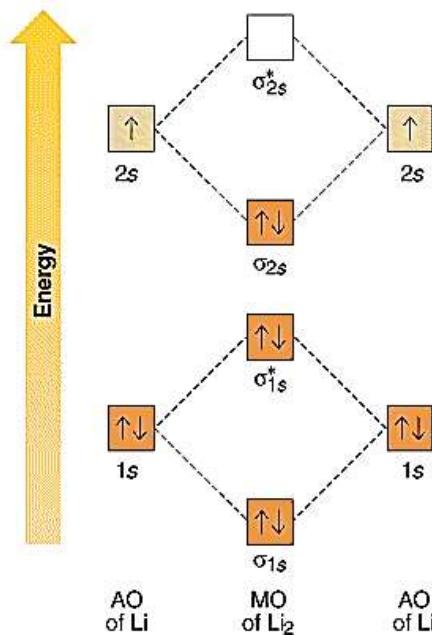
Questi numerosissimi orbitali molecolari, delocalizzati su tutto il metallo, formeranno quasi un continuo (o banda) di energie



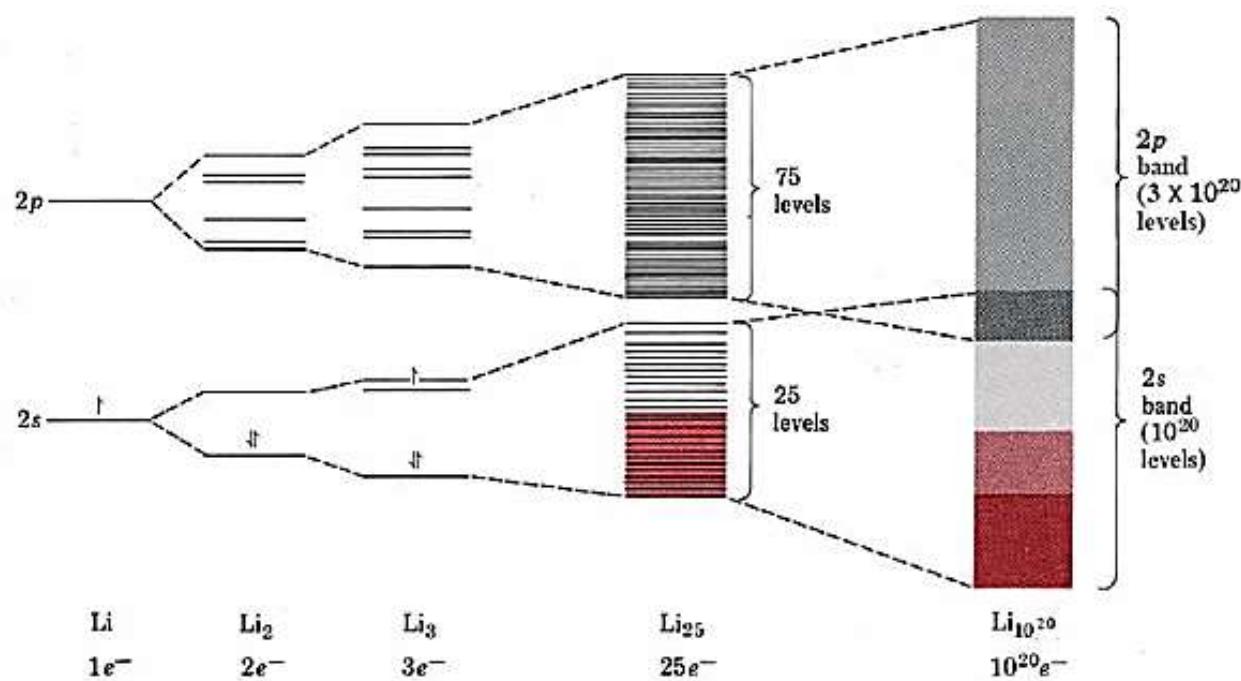
# Il legame metallico: modello a bande per Li

Se si aggiungono a mano a mano sempre più atomi di litio legati tra loro nell'insieme metallico fino ad arrivare ad esempio ad un campione che sia in grado di essere "pesato", diciamo un  $N_A$  di atomi di litio, la spaziatura energetica tra gli orbitali molecolari diventa così piccola che risulta addirittura impossibile misurarla (vedasi figura sottostante).

Gli elettroni possono saltare liberamente tra questi livelli di energia, e muoversi liberamente, da qui la conduzione elettronica nei metalli.



"Molecola"  $\text{Li}_2 \quad \text{OL} = 1$



Insieme metallico di atomi di litio legati tra loro