

LEGAME DI VALENZA (VB) E FORMULE DI RISONANZA

- La *teoria del legame di valenza VB* interpreta ed estende la teoria di Lewis applicando i principi della meccanica quantistica alle strutture molecolari.

- Mantiene fermo il ruolo chiave delle coppie elettroniche (Lewis), ma riconosce in modo esplicito il ruolo della sovrapposizione degli orbitali atomici nella formazione del legame chimico.

- Vediamo l'esempio più semplice: la molecola H₂

- I due atomi (H_A e H_B) hanno ciascuno un orbitale 1s (simmetria sferica) semioccupato.

- Considerando l'atomo A con l'elettrone 1 e l'atomo B con l'elettrone 2, quando questi sono a distanza infinita sono descritti, rispettivamente, con le funzioni d'onda $\Psi_A(1)$ e $\Psi_B(2)$.

- Portiamoli ora alla distanza di legame (74 pm).....

LEGAME DI VALENZA (VB) E FORMULE DI RISONANZA

Alla distanza di legame (74 pm), i due orbitali 1s si sovrappongono, creando nella *regione internucleare* una zona in cui la densità di carica elettronica è più elevata di quella ottenuta dalla semplice somma delle densità di carica degli atomi separati.

In questa situazione, *essendo gli elettroni indistinguibili*, si può verificare che:

- l'elettrone 1 stia sull'atomo A e il 2 su B $\Psi_1 = \Psi_A(1)\Psi_B(2)$
- l'elettrone 2 stia sull'atomo A e l'1 su B $\Psi_2 = \Psi_A(2)\Psi_B(1)$
- gli elettroni 1 e 2 stiano entrambi su A (atomo B senza elettroni), con formazione della coppia ionica H_A⁻H_B⁺; $\Psi_3 = \Psi_A(1)\Psi_A(2)$
- gli elettroni 1 e 2 stiano entrambi su B (atomo A senza elettroni), con formazione della coppia ionica H_A⁺H_B⁻ $\Psi_4 = \Psi_B(1)\Psi_B(2)$

- Le funzioni d'onda $\Psi_{1,2}$ rappresentano **4 situazioni limite**, di cui Ψ_1 e Ψ_2 (equivalenti) descrivono il *contributo covalente* al legame (condivisione degli elettroni), mentre le coppie Ψ_3 e Ψ_4 (equivalenti) descrivono il *contributo ionico* (trasferimento degli elettroni).

La funzione d'onda complessiva, Ψ_{legame} , sarà la risultante di questi due contributi

$$\Psi_{\text{legame}} = c_1 \Psi_{\text{covalente}} + c_2 \Psi_{\text{ionico}}$$

LEGAME DI VALENZA (VB) E FORMULE DI RISONANZA

La funzione d'onda complessiva, Ψ_{legame} , sarà la risultante di questi due contributi

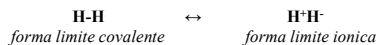
$$\Psi_{\text{legame}} = c_1 \Psi_{\text{covalente}} + c_2 \Psi_{\text{ionico}}$$

il cui peso relativo dipende dal valore dei coefficienti c_1 e c_2

Nel caso di H₂, c_2 è circa il 20% di c_1

Quindi il legame H-H è di natura *prevalentemente covalente*, ma il peso della *componente ionica* non è del tutto trascurabile!

Nel *linguaggio VB*, il ruolo simultaneo di questi due contributi viene descritto tramite la notazione:

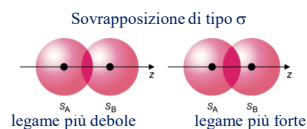


La molecola H₂ è un *ibrido di risonanza* (ovvero *risuona*) fra due forme limite (dette *formule di risonanza* o *strutture di risonanza*), quella covalente H-H (predominante) e quella ionica H⁺H⁻ (minoritaria).

LEGAME DI VALENZA (VB) E FORMULE DI RISONANZA

Nella descrizione VB: legame covalente = sovrapposizione orbitalica (tipo σ o π).

Più estesa è la sovrapposizione, più forte (e più corto) è il legame.

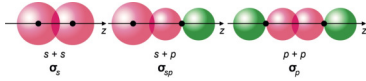


La sovrapposizione orbitalica risulta, in particolare, permessa quando:

- gli orbitali atomici hanno **energie simili**;
- gli orbitali atomici hanno **simmetrie compatibili** (*vide infra*);
- le funzioni d'onda degli orbitali che si combinano hanno lo **stesso segno**;
- gli orbitali che si sovrappongono sono **entrambi semioccupati**, oppure **uno pieno e l'altro vuoto** (Pauli: un orbitale contiene al massimo 2 e⁻ con spin opposto).

LEGAME DI VALENZA (VB)

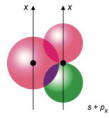
Vari tipi di legami σ



La sovrapposizione orbitale porta ad una funzione d'onda Ψ_{legame} la cui distribuzione di carica elettronica (che dipende dalla Ψ_{legame}^2) ha una *simmetria cilindrica* (o *assiale*) intorno all'asse internucleare (asse z nella figura qui sopra).

Gli atomi legati da legami σ sono sempre liberi di ruotare attorno al loro asse internucleare, l'uno rispetto all'altro.

N.B. la seguente combinazione $s + p$ non è efficace per legare i due atomi

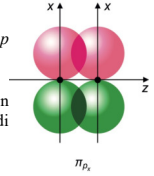


LEGAME DI VALENZA (VB)

Legami π

I legami π si originano per sovrapposizione di orbitali p *paralleli* fra di loro e *perpendicolari* all'asse internucleare.

I corrispondenti piani nodali sono coincidenti e orientati in modo tale da offrire gli stessi segni nelle zone di sovrapposizione.



I legami π sono *rigidi* (ruotando reciprocamente di 90° i due atomi lungo l'asse internucleare il legame si rompe).

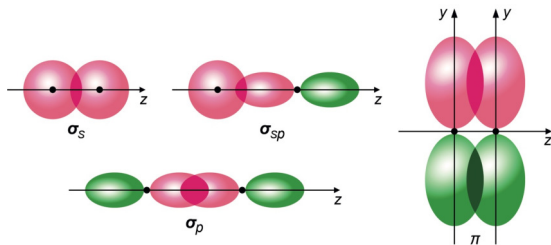
La sovrapposizione di tipo σ è in generale più efficace di quella π (il legame σ è *generalmente più forte di quello π*). Quindi, due atomi che dispongano ciascuno di un solo orbitale p formeranno un legame di tipo σ .

Se gli orbitali p disponibili sono più di uno, una volta impegnato il primo per un legame σ , il secondo, ed eventualmente il terzo orbitale p , essendo orientati perpendicolarmente all'asse di legame, possono essere utilizzati per formare legami π . Quindi, *se in una molecola c'è un doppio o un triplo legame, uno è di tipo σ e l'altro o gli altri due di tipo π* .

LEGAME DI VALENZA (VB)

La Figura 3.21 (vedi libro) mostra le forme delle funzioni di densità elettronica (ψ^2) per i legami σ e π che si originano dalle varie sovrapposizioni s e p essendo l'asse internucleare z .

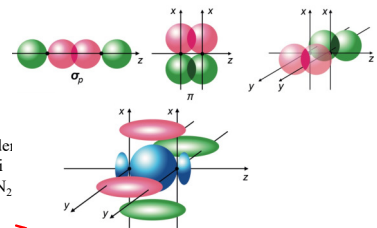
ATTENZIONE: la ψ^2 è solo positiva (figura monocromatica!)



LEGAME DI VALENZA (VB)

La molecola N_2 : l'azoto ha configurazione elettronica esterna $2s^2 2p^3$ (tre elettroni spaiati sui tre orbitali $2p$), quindi può formare:

- un legame σ_z per sovrapposizione di due orbitali atomici p_z lungo l'asse internucleare z
- un legame π_x per sovrapposizione di due orbitali atomici p_x perpendicolari all'asse internucleare z
- un altro legame π_y per sovrapposizione di due orbitali atomici p_y perpendicolari all'asse internucleare z



Qui a destra la dei elettronica (ψ^2) dei legami nella molecola N_2

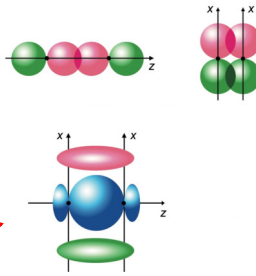
N.B. sul libro, Fig. 3.22 (in basso) monocromatica!

LEGAME DI VALENZA (VB)

Gli atomi di ossigeno dispongono ciascuno di due orbitali p semioccupati perpendicolari fra di loro (configurazione elettronica esterna $2s^2 2p^4$) e ciò consente la formazione di un legame σ_p e di uno π , nella molecola O_2 .

Si noti come, in accordo con le strutture di Lewis, tutti gli orbitali di O_2 risultino doppiamente occupati, e la molecola dovrebbe quindi essere diamagnetica. Nella realtà, invece, essa è paramagnetica (limite del modello VB).

Eccezioni di questo tipo, tuttavia, non devono far perdere di vista i notevoli vantaggi del VB, in particolare la sua immediatezza applicativa e la possibilità di rappresentare in modo semplice anche strutture complesse.



Qui a destra la densità elettronica (ψ^2) dei due legami nella molecola O_2
N.B. sul libro, Fig. 3.23 (in basso) monocromatica!

ELETTRONEGATIVITÀ E CARICA FORMALE

L'elettronegatività è la capacità di un atomo in una molecola di attrarre su di sé gli elettroni di legame.

Non si tratta di una proprietà fisica misurabile sperimentalmente, ma di una grandezza calcolata secondo una scale di valori elaborate *ad hoc* (scale funzionali alla definizione stessa di elettronegatività).

Robert Mulliken (1934): elettronegatività x di un atomo come media aritmetica della sua energia di ionizzazione (E_I) e della sua affinità elettronica (A_E)

$$x = \frac{1}{2} (E_I + A_E)$$

Linus Pauling (1932): elettronegatività come entità del contributo ionico al legame covalente (metodo VB).

Si A più elettronegativo di A e con riferimento alla molecola biatomica A-B: la funzione d'onda può essere scritta come un *ibrido di risonanza* tra due forme limite principali, quella covalente (A-B) e quella ionica (A^+B^-):

$$\Psi_{\text{ibrido}}(A-B) = c_1 \Psi_{\text{covalente}}(A-B) + c_2 \Psi_{\text{ionico}}(A^+B^-)$$

ELETTRONEGATIVITÀ E CARICA FORMALE

$$\Psi_{\text{ibrido}}(A-B) = c_1 \Psi_{\text{covalente}}(A-B) + c_2 \Psi_{\text{ionico}}(A^+B^-)$$

Secondo Pauling, il contributo ionico comporta un generale **rafforzamento** del legame, proporzionale alla differenza di elettronegatività tra A e B.

Pauling assume che l'energia di legame *sperimentale* di AB ($E_{A-B(\text{sp})}$) fosse somma di due contributi:

$$E_{A-B(\text{sp})} = E_{A-B(\text{cov})} + \Delta$$

dove $E_{A-B(\text{cov})}$ è l'*ipotetica* energia del legame puramente covalente e Δ è l'*incremento di stabilità* dovuto al contributo ionico.

Per $E_{A-B(\text{cov})}$ Pauling propose che fosse la media dell'energia di legame sperimentale delle molecole A_2 e B_2 :

$$E_{A-B(\text{cov})} = \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B})$$

Si ricava così Δ , che Pauling mise in relazione con la differenza di elettronegatività fra i due atomi come:

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \sqrt{\Delta} \quad (\Delta \text{ in kJ mol}^{-1})$$

ELETTRONEGATIVITÀ E CARICA FORMALE

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.102 \sqrt{\Delta} \quad (\Delta \text{ in kJ mol}^{-1})$$

Posto per l'atomo H un valore di elettronegatività di riferimento pari a 2.2, la relazione permette di ricavare una scala completa di elettronegatività.

Percentuale di carattere ionico (P) di un generico legame covalente eteropolare A-B:

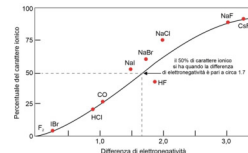
$$P = [1 - e^{-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{2}}] \times 100$$

In alternativa (P) può essere stimata utilizzando i momenti dipolari:

si confronta il momento dipolare *sperimentale* (m_s) con un momento dipolare *massimo* (m_{teor}), calcolato ponendo due cariche unitarie [(+) e (-)] alla distanza di legame A-B.

$$P = m_s / m_{\text{teor}} \times 100$$

N.B. Relazioni valide per molecole biatomiche



ELETRONEGATIVITÀ E CARICA FORMALE

La **carica formale** (CF) è la carica *virtuale* assegnata ad un atomo presente in una molecola o in uno ione poliatomico assumendo che gli elettroni di legame siano equamente condivisi a prescindere dall'elettronegatività di ciascun atomo.

Si calcola come differenza fra il numero degli elettroni di valenza dell'atomo (EV) e il numero degli elettroni che gli vengono attribuiti in modo *formale* nella molecola (somma degli elettroni dei *lone pairs* presenti nell'atomo ($N_{\text{lone pairs}}$) e della metà degli elettroni presenti nei legami da esso formati ($N_{\text{legami}}/2$):

$$CF = EV - [N_{\text{lone pairs}} + (N_{\text{legami}}/2)]$$

Es. per questa struttura del monossido di carbonio:



$$CF(\text{C}) = 4 - (2 + 3) = -1$$

(infatti: 4 sono gli EV, 2 gli elettroni del *lone pair* e 3 è il $N_{\text{legami}}/2$)

$$CF(\text{O}) = 6 - (2 + 3) = +1$$

N.B. La carica totale di una specie deve essere sempre uguale alla somma delle cariche formali (nulla per molecole neutre, pari alla carica totale per uno ione).

CARICA FORMALE E RISONANZA

Il calcolo della carica formale è utile per valutare la *stabilità relativa di più strutture di risonanza* per una data specie e quindi il loro peso nel rappresentare l'ibrido di risonanza.

Valgono le seguenti considerazioni:

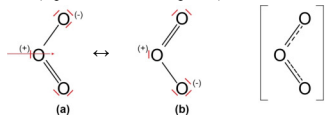
- 1) La struttura più stabile è quella con la *minore separazione di carica* (minore CF nei singoli atomi);
- 2) Sono favorite le distribuzioni di CF che meglio si accordano con le *differenze di elettronegatività* (ad esempio, atomi più elettronegativi con CF negativa);
- 3) Sono sfavorite strutture aventi *CF diverse su atomi uguali*;
- 4) Sono favorite strutture con *CF ed elettroni delocalizzati* (sia di legame che *lone pairs*), la qual cosa corrisponde alla presenza di più forme limite equivalenti.

CARICA FORMALE E RISONANZA

Ozono, O₃

Molecola neutra, con 3 O per totali 18 elettroni di valenza, quindi 9 coppie di elettroni tra lone pairs e legami.

Le due possibili strutture di Lewis sono (a) e (b) che rappresentano due *forme limite di risonanza* (equivalenti; stesso «peso»):



L'ibrido di risonanza (nel riquadro), evidenzia il carattere di parziale doppio legame fra due atomi di ossigeno, ma **non permette** la valutazione dell'ordine di legame, della posizione dei *lone pairs* e, di conseguenza, neanche della carica formale.

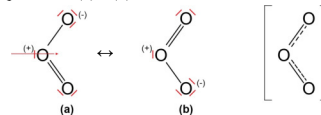
È quindi sempre preferibile scrivere le forme limite.

CARICA FORMALE E RISONANZA

Ozono, O₃

La risonanza in genere contribuisce a *delocalizzare* la carica formale e gli elettroni, sia di legame che dei *lone pairs*, cioè a distribuire cariche ed elettroni su più centri.

Perciò, il fatto che la molecola di ozono possa essere rappresentata tramite le due forme limite *equivalenti* (a) e (b) indica che:

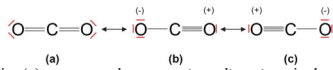


- 1) la molecola possiede un *asse di simmetria* che passa attraverso l'ossigeno centrale e il centro della congiungente i due atomi di ossigeno terminali;
- 2) la molecola è simmetrica con *due legami O-O identici*;
- 3) gli elettroni di legame e dei *lone pairs* sono *delocalizzati* (nell'ibrido di risonanza ogni ossigeno terminale possiede 2.5 *lone pairs*, cioè la media tra 2 e 3, e ogni O-O ha un ordine di legame di 1.5, cioè la media tra 1 e 2);
- 4) la molecola ha un *momento dipolare non nullo*, in conseguenza della carica formale negativa distribuita equamente tra i due atomi di ossigeno terminali.

CARICA FORMALE E RISONANZA

Diossido di carbonio, CO₂

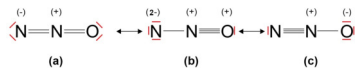
La molecola neutra è lineare con 4+(6×2)=16 elettroni di valenza (8 coppie)



La forma limite (a), non avendo separazione di carica, risulta quella favorita. Le forme (b) e (c), prevedendo CF diverse su atomi uguali, sono da considerarsi poco rappresentative.

Ossido di diazoto (protossido di azoto), N₂O

Molecola neutra con 16 elettroni di valenza (isoelettronica con la CO₂)



La forma limite (a) è analoga a quella della CO₂, ma qui presenta la sfavorevole situazione di CF opposte su atomi uguali. La forma (b) è ancora meno favorita (separazione di carica ancora più accentuata, ed una carica positiva sull'atomo di ossigeno; il più elettronegativo) La forma (c) è la più favorevole (singola separazione di carica, come la (a), ma con la carica negativa sull'atomo più elettronegativo.

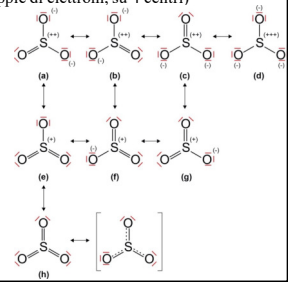
CARICA FORMALE E RISONANZA

N.B. Quando si considerano molecole contenenti atomi centrali appartenenti a periodi superiori al secondo, questi criteri vanno applicati con attenzione per quelle forme di risonanza in cui l'atomo centrale espande il suo otetto allo scopo di stabilire il maggior numero di legami possibili, come, ad esempio:

Triossido di zolfo (anidride solforica), SO₃

Molecola con 24 elettroni di valenza (12 coppie di elettroni, su 4 centri)

Le tre forme limite equivalenti (a), (b), (c) rispettano la regola dell'ottetto, delocalizzano bene gli elettroni di valenza, ma presentano una notevole separazione di carica.



La struttura (d) ha la più elevata separazione di carica, non è stabilizzata da altre forme equivalenti, e non rispetta (per difetto) la regola dell'ottetto (è certamente la forma limite con minor peso nell'ibrido di risonanza).

CARICA FORMALE E RISONANZA

N.B. Quando si considerano molecole contenenti atomi centrali appartenenti a periodi superiori al secondo, questi criteri vanno applicati con attenzione per quelle forme di risonanza in cui l'atomo centrale espande il suo otetto allo scopo di stabilire il maggior numero di legami possibili, come, ad esempio:

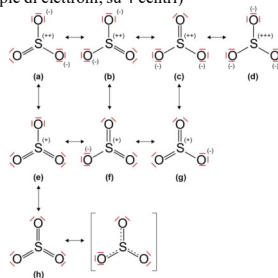
Triossido di zolfo (anidride solforica), SO₃

Molecola con 24 elettroni di valenza (12 coppie di elettroni, su 4 centri)

Per lo zolfo (elemento del terzo periodo), è possibile scrivere strutture che coinvolgono gli orbitali d (in particolare la triade con due doppi legami (e), (f) e (g) e la forma (h) con tre doppi legami.

Le (e), (f) e (g) presentano una separazione di carica inferiore rispetto a quella delle forme (a-d), e la forma (h) non solo è priva di separazione di carica, ma consente anche un'elevata delocalizzazione degli elettroni.

Tuttavia, le forme prevalenti sono (a-c).



LEGAME DATIVO O DI COORDINAZIONE

Nel tipico legame covalente, ciascuno dei due atomi coinvolti mette a comune un elettrone.

Nel legame dativo, invece (detto anche *legame di coordinazione*), entrambi gli elettroni vengono forniti da uno dei due atomi, detto *datore* o *donatore*, mentre l'altro, detto *accettore*, fornisce un orbitale vuoto.

L'accettore deve possedere un orbitale vuoto di adatta energia e simmetria, oppure ne deve rendere uno disponibile.

Ciò può avvenire, ad esempio, appaiando gli elettroni di due orbitali semioccupati, uno dei quali rimane vuoto.

L'energia richiesta per tale riarrangiamento deve essere, comunque, inferiore a quella liberata nella formazione del legame.

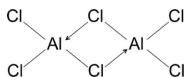
Per evidenziarne il peculiare «meccanismo» di formazione, il legame dativo viene spesso indicato con una freccia che va dal donatore all'accettore.

LEGAME DATIVO O DI COORDINAZIONE

esempi di legami dativi



strutture a ponte: es. AlCl_3 (planare) dimerizza in strutture tetraedriche



N.B. Il *legame dativo* è particolarmente importante per i composti dei metalli di transizione, noti come *composti complessi*, o semplicemente *complessi*.

ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

Linus Pauling: teoria degli *orbitali ibridi* (cioè, *mescolati*).

Venne proposta per superare alcune limitazioni del metodo VB.

Si consideri, ad esempio, la combinazione dell'idrogeno con gli elementi berillio, boro e carbonio, i cui composti sperimentalmente ottenuti sono

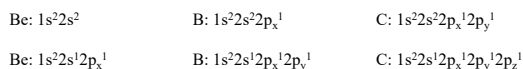


Nello stato elettronico fondamentale, tuttavia:

- l'atomo Be ($1s^2 2s^2$) dovrebbe essere non reattivo
- l'atomo B ($1s^2 2s^2 2p_x$) dovrebbe formare una molecola BH
- l'atomo C ($1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$) dovrebbe formare una molecola CH_2 , con un angolo di legame pari a 90° (l'angolo tra gli orbitali $2p_x$ e $2p_y$)

ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

La contraddizione del numero di legami fra H e Be, B e C potrebbe essere superata promuovendo per questi atomi uno dei due elettroni dell'orbitale $2s$ in un orbitale $2p$ non occupato, con la formazione degli *stati eccitati*:



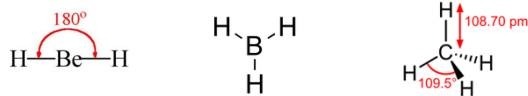
Ciò richiederebbe, ovviamente, una certa quantità di energia, che sarebbe tuttavia ampiamente compensata dalla formazione di un *maggior numero* di legami con l'idrogeno:



Ma l'impiego di *configurazioni elettroniche eccitate* non spiega le geometrie molecolari.

ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

lineare *trigonale planare* *tetraedrica*



Qui sembra che Be, B e C impieghino non solo configurazioni elettroniche eccitate, ma anche consistenti di orbitali atomici perfettamente equivalenti ed orientati nello spazio in modo tale da minimizzare la repulsione tra gli elettroni in essi collocati (**N.B.** in stretta connessione con il modello *VSEPR*).

Base teorica: si dimostra che se un *gruppo di orbitali atomici* soddisfa l'equazione d'onda, una qualsiasi *combinazione lineare* di questi orbitali è ancora soluzione dell'equazione stessa (*orbitali ibridi*).

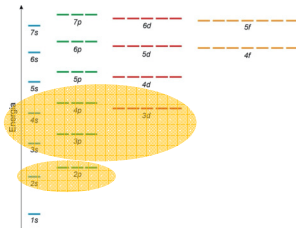
Quindi, dalla combinazione lineare di orbitali atomici di *valenza* si ottengono un *uguale numero* di nuovi orbitali atomici (*ibridi*) *isoenergetici*, dotati di *forma e orientamento* spaziale diverso rispetto agli orbitali atomici di partenza.

ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

L'ibridazione può coinvolgere un numero qualsiasi di orbitali atomici e produrre un pari numero di orbitali ibridi.

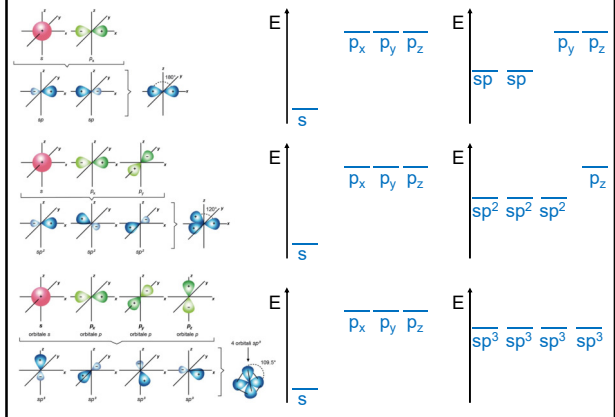
Nella pratica, tuttavia, le *combinazioni efficaci* (quelle in cui gli orbitali atomici contribuiscono tutti in modo apprezzabile) sono solo quelle che coinvolgono orbitali degeneri, o, comunque, vicini in energia.

Così, è possibile mescolare *efficacemente* l'orbitale $2s$ con uno o più orbitali $2p$, ma la loro combinazione con orbitali $3d$ risulta inefficace. Questi ultimi preferiscono la combinazione con orbitali ns e np energeticamente più vicini ($n=3,4$)



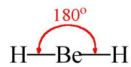
N.B. In ogni caso, il risultato «geometrico» della combinazione **non** dipende dal numero quantico principale (n), ma solo dal numero quantico l degli orbitali coinvolti (s, p, d o f).

ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE



ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

lineare



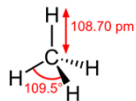
Be sp

trigonale planare



B sp^2

tetraedrica



C sp^3

L'ibridazione può spiegare il *numero dei legami* in una molecola e la sua geometria molecolare.

Rispetto agli orbitali atomici da cui derivano, gli orbitali ibridi di un atomo hanno *uno dei lobi più grande*, il quale consente una maggiore sovrapposizione con gli orbitali degli atomi con cui si lega (*si formano più legami e più forti*).

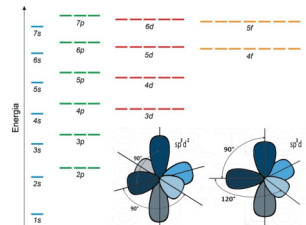
ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

A partire dagli elementi del *terzo periodo* (compresi gli elementi di transizione) sono possibili ibridazioni che coinvolgono anche gli orbitali d

Le due più comuni coinvolgono 1 orbitale s , 3 orbitali p e 1 orbitale d (*totale 5 orbitali ibridi diretti lungo i vertici di una bipiramide trigonale*) oppure 2 orbitali d (*totale 6 orbitali ibridi diretti lungo i vertici di un ottaedro*)

Nei due casi, se gli orbitali atomici utilizzati hanno tutti lo stesso n , la notazione adottata è sp^3d e sp^3d^2

Se invece gli orbitali d hanno numero quantico $n-1$ rispetto a quello di s e di p (*tipicamente con i metalli di transizione*), la notazione adottata diventa dsp^3 e d^2sp^3



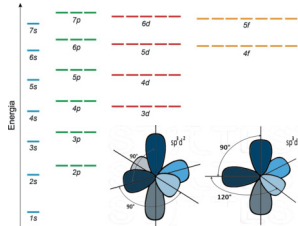
ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

A partire dagli elementi del *terzo periodo* (compresi gli elementi di transizione) sono possibili ibridazioni che coinvolgono anche gli orbitali *d*

Le due più comuni coinvolgono 1 orbitale *s*, 3 orbitali *p* e 1 orbitale *d* (totale 5 orbitali ibridi diretti lungo i vertici di una **bipiramide trigonale**) oppure 2 orbitali *d* (totale 6 orbitali ibridi diretti lungo i vertici di un **ottaedro**)

Nei due casi, se gli orbitali atomici utilizzati hanno tutti lo stesso *n*, la notazione adottata è sp^3d e sp^3d^2

Se invece gli orbitali *d* hanno numero quantico *n-1* rispetto a quello di *s* e di *p* (tipicamente con i metalli di transizione), la notazione adottata diventa dsp^3 e d^2sp^3 .



N.B. A differenza di tutte le altre ibridazioni, i cinque orbitali sp^3d (oppure dsp^3) **non sono degeneri**, bensì distinguibili in *tre orbitali equatoriali* tra di loro degeneri e di poco più stabili degli altri *due orbitali assiali*, anch'essi tra di loro degeneri.

ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

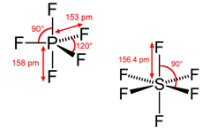
Regioni di densità elettronica	Geometria elettronica	Ibridizzazione
2	lineare	sp 180°
3	trigonale planare	sp^2 120°
4	tetraedrica	sp^3 109,5°
5	bipiramidale trigonale	sp^3d 90°
6	ottaedrica	sp^3d^2 90°

2 orbitali p non coinvolti

1 orbitale p non coinvolto

N.B. gli orbitali atomici non coinvolti nell'ibridazione possono formare legami (covalenti o dativi) spesso di tipo π

4 orbitali d non coinvolti



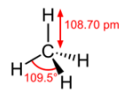
3 orbitali d non coinvolti

ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

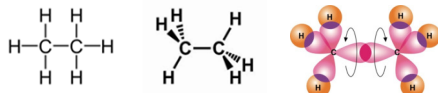
Gli idrocarburi sono molecole costituite solo da H e C

Alcani: formula generale C_nH_{2n+2} ($n=1,2,3,\dots$)

Capostipite ($n=1$) metano CH_4 (C, sp^3)

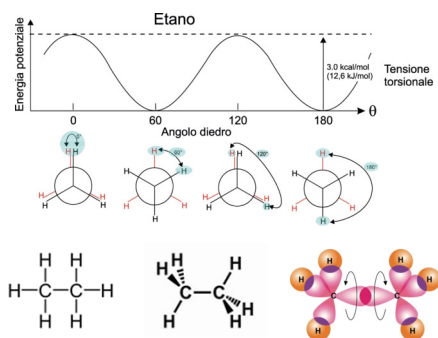


Omologo successivo ($n=2$) etano (C_2H_6): sistema (molecola) a due centri (i due C sp^3), ognuno dei quali classificabile come un sistema tipo AX_4 (VSEPR), in cui i quattro atomi periferici sono i tre atomi H e il C del gruppo CH_3 (*metile*)



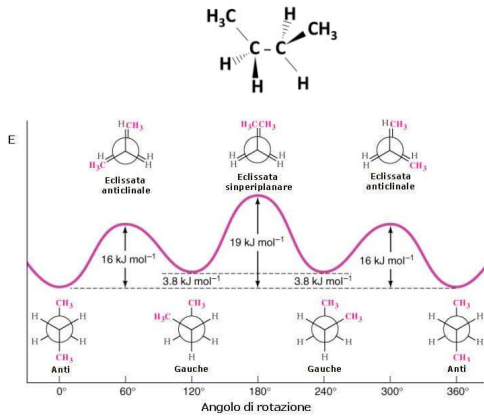
Il legame σ ha simmetria cilindrica, quindi i due gruppi CH_3 possono ruotare attorno all'asse C-C fra *conformazioni* che non sono energeticamente equivalenti.

ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE



La conformazione più stabile possiede *angolo diedro* H-C-C-H pari a 60°

ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

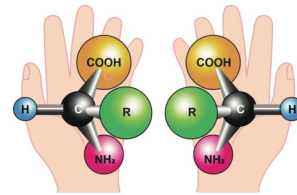


ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

Quando 4 sostituenti diversi sono legati ad uno stesso atomo di carbonio sp^3 , questo rappresenta un centro stereogenico (centro chirale).

Una molecola si dice *chirale* se non è sovrapponibile alla sua immagine speculare. In generale, le strutture che differiscono solo per l'orientamento spaziale dei suoi sostituenti si dicono *stereoisomeri*.

In particolare, le due strutture chirali si dicono *isomeri ottici* o *enantiomeri*.



La chiralità non è una proprietà esclusiva del carbonio sp^3 (*chiralità inerente*).

ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

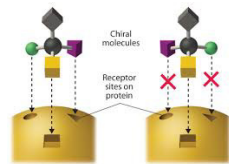
I composti chirali presentano *attività ottica*, vale a dire essi hanno la capacità di ruotare il piano della luce polarizzata (la luce la cui onda oscilla in un unico piano); se un enantiomero è *destrogiro* (D), l'altro sarà *levogiro* (L).

Mescolando uguali quantità di due enantiomeri si ottiene una *miscela racemica*, la quale non presenta attività ottica.

Gli enantiomeri hanno identiche proprietà chimiche, con l'importante eccezione dell'interazione con *reagenti chirali otticamente attivi*.

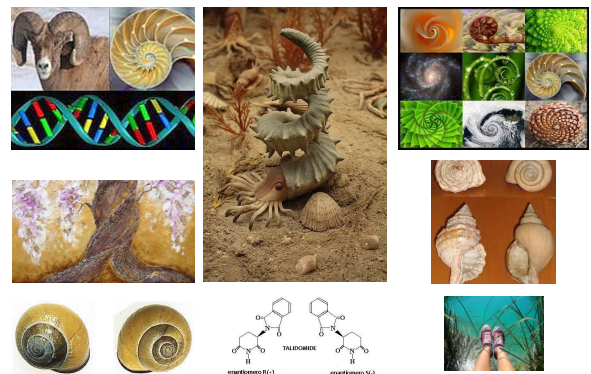
L'isomeria ottica ha enormi implicazioni in campo biologico e spesso si manifesta con un elevato grado di specificità.

Es. le proteine sono costituite soltanto da L-amminoacidi; i processi metabolici utilizzano solo gli zuccheri della serie D; molti enzimi svolgono specifiche funzioni catalitiche grazie al fatto di essere *stereospecifici*.



ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

La chiralità non è una prerogativa esclusivamente molecolare

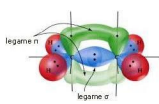
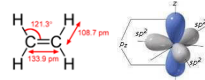
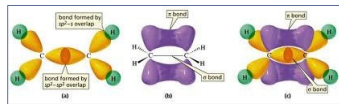


ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

Gli idrocarburi sono molecole costituite solo da H e C

Alcheni: formula generale C_nH_{2n} ($n=2,3,4,\dots$)

Capostipite ($n=2$) *etilene* C_2H_4 (2 centri $C\ sp^2$) entrambi classificabili come AX_3 (trigonale planare) in cui i tre atomi periferici sono i due H e il C del gruppo CH_2 (*metilene*).



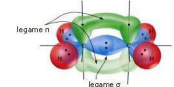
La molecola è planare, con le «nuvole» di densità elettronica π disposte perpendicolarmente, sopra e sotto il piano molecolare.

ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

Gli idrocarburi sono molecole costituite solo da H e C

Alcheni: formula generale C_nH_{2n} ($n=2,3,4,\dots$)

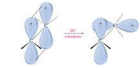
La presenza del doppio legame impedisce la rotazione attorno al legame $C=C$, quindi la geometria planare degli alcheni è «bloccata».



Ciò rende possibile l'esistenza di *isomeri geometrici* (es. 1,2-dicloroetilene), aventi proprietà chimiche e fisiche diverse.



N.B. ruotando reciprocamente i due C di 90° il legame π si rompe (energia del legame π).

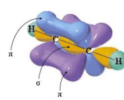
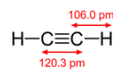
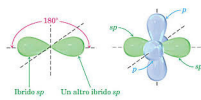


ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

Gli idrocarburi sono molecole costituite solo da H e C

Alcheni: formula generale C_nH_n ($n=2,3,4,\dots$)

Capostipite ($n=2$) *etino* C_2H_2 (2 centri $C\ sp$) entrambi classificabili come AX_2 (lineare) in cui i due atomi periferici sono H e l'altro C del gruppo CH



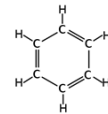
La teoria VSEPR prevede una geometria lineare, con le «nuvole» di densità elettronica π disposte perpendicolarmente fra loro

Naturalmente, il triplo legame non consente la libera rotazione intorno all'asse internucleare $C\equiv C$

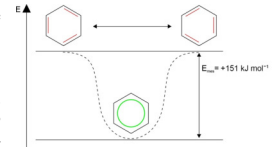
ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

Legame ad elettroni delocalizzati: il benzene

La molecola del benzene, C_6H_6 , ha una struttura esagonale regolare, con angoli H-C-C e C-C-C di 120° e tutti i legami C-C di uguale lunghezza, il che non si accorda con l'idea di legami π covalenti localizzati.



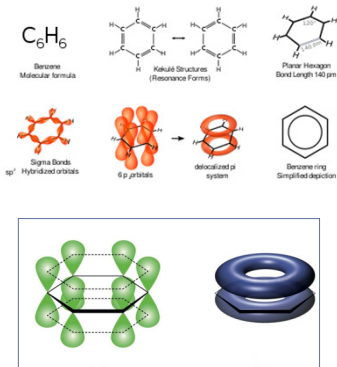
La teoria VB supera questa apparente contraddizione usando il concetto di *risonanza*.



Premesso che ogni atomo C è ibridato sp^2 , con un orbitale p perpendicolare al piano degli orbitali ibridi (e quindi al piano della molecola) l'ibrido *risuona* (\leftrightarrow) tra due forme limite energeticamente equivalenti, così da ottenere un sistema di elettroni π *delocalizzato* su tutto l'anello, con due zone ad alta densità elettronica situate al di sopra e al di sotto dell'intero piano molecolare, le quali conferiscono maggiore stabilità al sistema.

ORBITALI IBRIDI E GEOMETRIA MOLECOLARE

Legame ad elettroni delocalizzati: il benzene



TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

La teoria VB, di semplice utilizzo e di generale applicabilità, non spiega alcuni aspetti della struttura molecolare, quali:

- la stabilità di specie monoelettroniche (ad esempio, H_2^+)
- il paramagnetismo di alcune molecole (ad esempio, O_2)
- le caratteristiche degli spettri molecolari

Queste limitazioni vengono superate dalla *teoria dell'orbitale molecolare (Molecular Orbital, MO)*, che risulta, tuttavia, di applicabilità meno immediata della teoria VB, soprattutto per la mancanza di un legame diretto fra la teoria MO e la struttura delle molecole.

La teoria MO si basa sui metodi della meccanica quantistica: come gli *orbitali atomici* sono funzioni d'onda che descrivono la probabilità di trovare l'elettrone nello spazio *attorno al nucleo atomico*, gli *orbitali molecolari* sono funzioni d'onda che descrivono la probabilità di trovare l'elettrone nello spazio attorno ai vari nuclei della molecola (*orbitali multicentrici*), ciascuno con una data energia.

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Ad una molecola sono quindi associati degli *orbitali molecolari*, cioè delle funzioni d'onda $\Psi(x,y,z)$ il cui quadrato $\Psi(x,y,z)^2$ rappresenta la densità di probabilità di trovare l'elettrone nel punto (x,y,z) dello spazio *intorno ai nuclei*.

Una volta ricavati gli MO, si costruisce la configurazione elettronica dello *stato fondamentale della molecola* secondo le regole di *aufbau*, vale a dire occupando gli orbitali in ordine di energia crescente, rispettando il principio di esclusione di Pauli e la regola di Hund.

Gli MO saranno quindi occupati al massimo da due elettroni con spin antiparallelo (opposto) e, nel caso di orbitali degeneri (aventi, cioè, la stessa energia), essi saranno occupati dapprima da elettroni con spin parallelo, e successivamente riempiti da elettroni con spin opposto.

Il problema centrale della teoria è quindi quello di ricavare gli MO

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Teoricamente l'approccio più semplice ed efficace è il cosiddetto **LCAO** (dall'inglese *Linear Combination of Atomic Orbitals*, ovvero *Combinazione Lineare di Orbitali Atomici*):

la funzione d'onda molecolare (Ψ) viene scritta mediante un'opportuna combinazione di orbitali atomici (**AO, Atomic Orbitals**), ovvero ciascun **MO** viene espresso secondo l'equazione:

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + c_3 \Psi_3 + \dots$$

$\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots$ sono **AO** ($1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, \dots$)

c_1, c_2, c_3, \dots sono coefficienti scelti (leggi *calcolati*) in modo tale da minimizzare l'energia totale del sistema.

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

N.B. Con l'approximazione LCAO, la teoria MO fa uso della stessa tecnica adottata per costruire gli orbitali ibridi in un atomo, ma anche se in entrambi i casi si parla di combinazioni lineari di orbitali atomici, bisogna però tener presente che:

l'ibridazione, che è una estensione della teoria del legame di valenza, consiste in una *combinazione di orbitali atomici di un atomo* per trovare un nuovo set di orbitali *atomici*, in numero pari a quelli combinati, ma con energia e forme diverse;

il metodo LCAO consiste in una *combinazione di orbitali di atomi diversi* costituenti la molecola, per ottenere un set di orbitali *molecolari* in numero pari agli orbitali atomici combinati, ma che si estendono sull'intera molecola.

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Così come per la costruzione di orbitali ibridi in un atomo, la costruzione degli MO a partire dagli AO segue alcuni criteri generali:

- 1) il numero di MO che si ottiene dalla combinazione di AO è sempre eguale al numero di AO combinati;
- 2) si combinano fra di loro solo AO con energie simili;
- 3) si combinano fra di loro solo AO che si sovrappongono in maniera significativa;
- 4) si combinano fra di loro solo AO le cui caratteristiche di simmetria siano compatibili con gli elementi di simmetria della molecola.

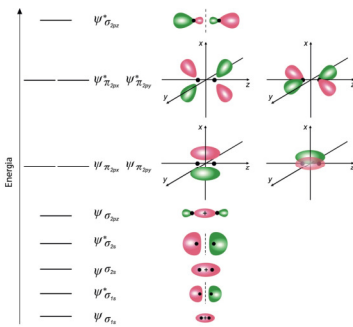
Ad esempio, per le molecole biatomiche, l'elemento di simmetria discriminante è l'asse internucleare.

La combinazione di due AO può avvenire in due modi diversi: *legante* (Ψ) o *antilegante* (Ψ^*).

Vediamo il caso di molecole biatomiche omonucleari.

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche omonucleari degli elementi del primo e del secondo periodo



In questi casi si combinano solo **AO di identica forma ed energia** e generano **MO (Ψ e Ψ^*)** diversi per energia e per distribuzione della densità elettronica.

Gli **MO leganti (Ψ)** sono caratterizzati tipicamente da un **incremento** della densità elettronica all'interno della regione internucleare, e sono **più stabili** degli AO da cui si ottengono.

Gli **MO antileganti (Ψ^*)**, invece, presentano un **piano nodale** tra i nuclei, cosicché la massima densità elettronica si colloca all'esterno della regione internucleare. Sono **meno stabili** dei corrispondenti AO da cui derivano.

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche omonucleari (omopolari) degli elementi del primo periodo

I due atomi legati (A e B) sono identici, quindi in ogni MO si combinano AO identici:

$1s_A$ e $1s_B$	($\Psi\sigma_{1s}$ e $\Psi^*\sigma_{1s}$)	$2s_A$ e $2s_B$	($\Psi\sigma_{2s}$ e $\Psi^*\sigma_{2s}$)
$2p_{z_A}$ e $2p_{z_B}$	($\Psi\sigma_{2pz}$ e $\Psi^*\sigma_{2pz}$)	$2p_{x_A}$ e $2p_{x_B}$	($\Psi\pi_{2px}$ e $\Psi^*\pi_{2px}$)
$2p_{y_A}$ e $2p_{y_B}$	($\Psi\pi_{2py}$ e $\Psi^*\pi_{2py}$)etc	

A causa della simmetria della molecola, per ciascun MO:

$$\Psi = c_A\Psi_A \pm c_B\Psi_B \quad \text{deve essere } c_A \pm c_B$$

quindi si può scrivere: $\Psi = c_A(\Psi_A \pm \Psi_B) = c(\Psi_A \pm \Psi_B)$

in cui per ogni coppia Ψ_A/Ψ_B , la combinazione col segno positivo produce un orbitale legante Ψ , quella col segno negativo definisce il corrispondente orbitale antilegante Ψ^*

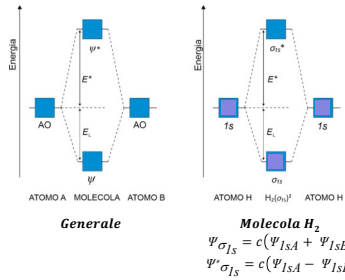
TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche omonucleari (omopolari)

DIAGRAMMI DI CORRELAZIONE

Ai lati sono rappresentati gli atomi e i loro AO (caselle), al centro gli MO (e la molecola), su una scala arbitraria di energia, in cui gli orbitali atomici si collocano in posizione «intermedia» tra Ψ e Ψ^* (con la stabilizzazione di Ψ (E_1) che è in generale di poco inferiore alla destabilizzazione di Ψ^* (E^*), entrambe misurate rispetto ai due AO separati);

Gli orbitali molecolari sono infine collegati con dei segmenti tratteggiati agli orbitali atomici che li hanno generati.



Generale

Molecola H₂

$$\Psi_{\sigma_{1s}} = c(\Psi_{1sA} + \Psi_{1sB})$$

$$\Psi^*_{\sigma_{1s}} = c(\Psi_{1sA} - \Psi_{1sB})$$

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

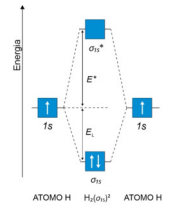
Molecole biatomiche omonucleari (omopolari): il caso H₂

DIAGRAMMI DI CORRELAZIONE

Dato che gli MO ottenuti dalla combinazione di AO di tipo s sono simmetrici rispetto all'asse internucleare, i due orbitali Ψ e Ψ^* vengono classificati come di tipo σ .

Si usa inoltre la notazione σ_{1s} e σ_{1s}^* per specificare gli orbitali da cui essi provengono e la loro natura legante o antilegante.

Lo schema degli MO così costruito viene quindi utilizzato per collocare gli elettroni disponibili, secondo le regole di aufbau (ordine di energia crescente, principio di esclusione di Pauli e regola di Hund).



Molecola H₂

$$\Psi_{\sigma_{1s}} = c(\Psi_{1sA} + \Psi_{1sB})$$

$$\Psi^*_{\sigma_{1s}} = c(\Psi_{1sA} - \Psi_{1sB})$$

Per la molecola H₂:

- configurazione elettronica (σ_{1s})²
- più stabile dei due atomi di H separati
- promuovendo un elettrone si ha (σ_{1s})¹ (σ_{1s}^*)¹ instabile!

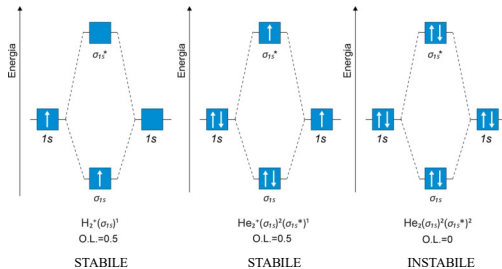
TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche omonucleari (omopolari) degli elementi del primo periodo

DIAGRAMMI DI CORRELAZIONE

Nell'ambito della teoria MO, si definisce **ordine di legame (OL)** la semidifferenza tra il numero degli elettroni di legame e di quelli di antilegame:

$$OL = \frac{1}{2}(n^\circ \text{ elettroni legame} - n^\circ \text{ elettroni antilegame})$$



STABILE

STABILE

INSTABILE

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche omonucleari (omopolari) degli elementi del secondo periodo

La descrizione LCAO-MO di Li₂, Be₂, B₂, C₂, N₂, O₂, F₂ e Ne₂ richiede di considerare gli orbitali atomici 2s e 2p.

N.B. i corrispondenti orbitali 1s sono di core (le loro combinazioni σ_{1s} e σ_{1s}^* non contribuiscono al legame in modo apprezzabile).

La combinazione degli orbitali 2s è analoga a quella già discussa per gli orbitali 1s e dà origine a due MO di tipo σ indicati come σ_{2s} e σ_{2s}^* :

$$\Psi_{\sigma_{2s}} = c(\Psi_{2sA} + \Psi_{2sB}) \quad \Psi^*_{\sigma_{2s}} = c(\Psi_{2sA} - \Psi_{2sB})$$

LEGANTE

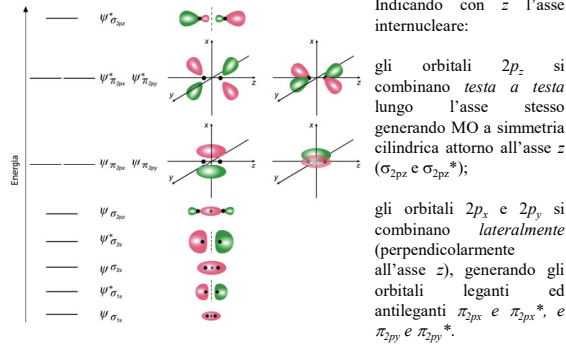
ANTILEGANTE

Essi sono molto simili agli orbitali σ_{1s} e σ_{1s}^* , ma collocati ad energia più alta

Le tre coppie di orbitali 2p si combinano, invece, in modi diversi, a seconda della loro orientazione rispetto all'asse internucleare.

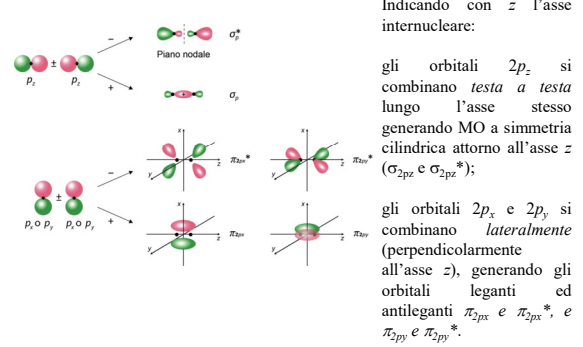
TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche omonucleari (omopolari) degli elementi del secondo periodo



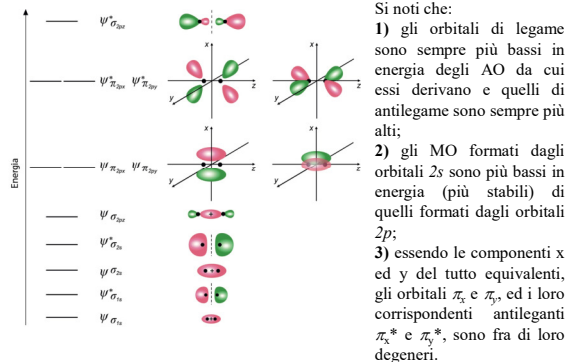
TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche omonucleari (omopolari) degli elementi del secondo periodo



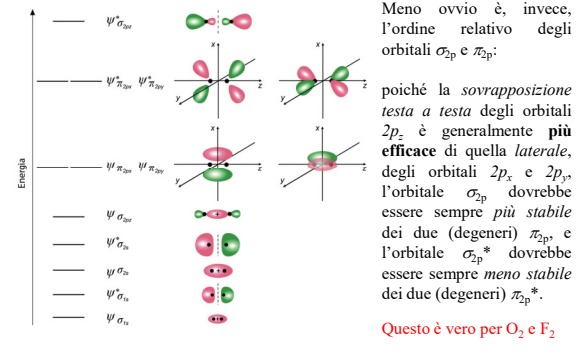
TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche omonucleari (omopolari) degli elementi del secondo periodo



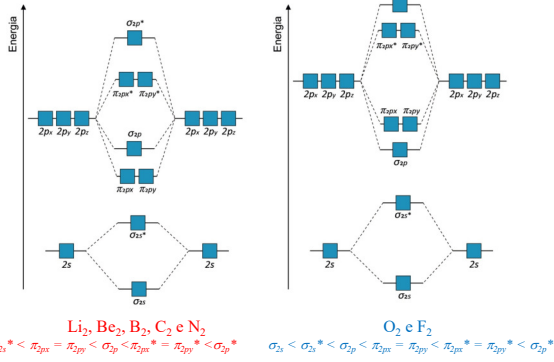
TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche omonucleari (omopolari) degli elementi del secondo periodo



TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche omonucleari (omopolari) degli elementi del secondo periodo



TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche omonucleari (omopolari) degli elementi del secondo periodo

Utilizzando questi orbitali molecolari, ed applicando le regole di aufbau, è possibile costruire le configurazioni elettroniche delle molecole biatomiche omopolari del secondo periodo.

Molecola	Configurazione Elettronica (solo elettroni di valenza da Li ₂ a Ne ₂)	Ordine di legame	Energia di legame, kcal mole ⁻¹	Lunghezza di legame, pm	Caratteristiche magnetiche
H ₂ ⁺	[(σ _{1s}) ¹]	0,5	61	106	paramagnetica
H ₂	[(σ _{1s}) ²]	1	104	74	diamagnetica
He ₂ ⁺	[(σ _{1s}) ² (σ _{1s} [*]) ¹]	0,5	60	108	paramagnetica
He ₂	[(σ _{1s}) ² (σ _{1s} [*]) ²]	--	--	--	--
Li ₂	[(σ _{2s}) ²]	1	25	105	diamagnetica
Be ₂	[(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ²]	--	--	--	--
B ₂	[(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (π _{2p}) ² (σ _{2p}) ¹]	1	69	159	paramagnetica
C ₂	[(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (π _{2p}) ⁴ (σ _{2p}) ⁰]	2	151	131	diamagnetica
N ₂	[(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (π _{2p}) ⁴ (σ _{2p}) ² (σ _{2p} [*]) ⁰]	3	225	110	diamagnetica
O ₂	[(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _{2p}) ² (π _{2p}) ⁴ (π _{2p} [*]) ² (σ _{2p} [*]) ⁰]	2	119	121	paramagnetica
F ₂	[(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _{2p}) ² (π _{2p}) ⁴ (π _{2p} [*]) ⁴ (σ _{2p} [*]) ⁰]	1	37	141	diamagnetica
Ne ₂	[(σ _{2s}) ² (σ _{2s} [*]) ² (σ _{2p}) ² (π _{2p}) ⁴ (π _{2p} [*]) ⁴ (σ _{2p} [*]) ² (σ _{2p} [*]) ²]	--	--	--	--

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche eteronucleari

Ricordando che l'elettronegatività aumenta dal basso verso l'alto e da sinistra a destra sulla Tavola Periodica.

Per le molecole biatomiche eteropolari A-B, la diversa elettronegatività dei due atomi si riflette in una diversa energia dei corrispondenti orbitali atomici:

maggiore l'elettronegatività di un elemento, maggiore la stabilità dei corrispondenti orbitali atomici e minori le loro dimensioni.

Si può ancora utilizzare il metodo LCAO-MO, ricordando però che per ogni combinazione legante/antilegante di orbitali simili (per simmetria e/o energia), i coefficienti c_A e c_B che compaiono nell'equazione

$$\psi = c_A \psi_A \pm c_B \psi_B$$

sono in generale diversi; se B è più elettronegativo di A:

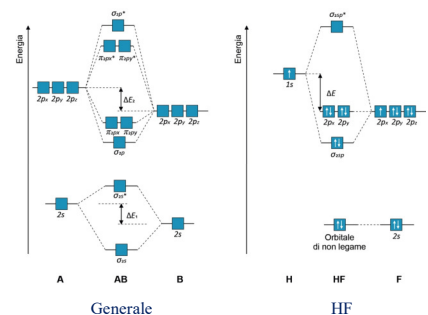
MO legante ψ : $c_B > c_A$

MO antilegante ψ : $c_B < c_A$

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche eteronucleari

Tenendo inoltre presente che l'orbitale ψ_B è più stabile dell'orbitale ψ_A , la forma e l'energia del MO ψ saranno più vicine a quelle di ψ_B ; l'orbitale ψ^* avrà invece caratteristiche più simili a quelle di ψ_A .



TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Molecole biatomiche eteronucleari

MOLECOLA HF

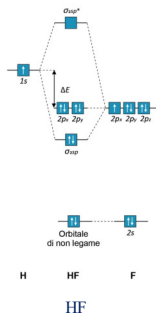
A causa dell'elevata elettronegatività del fluoro, i suoi orbitali $2p$ sono molto vicini all'orbitale $1s$ dell'idrogeno. L'unica combinazione possibile è quella $1s(H) \pm 2p_z(F)$.

L'orbitale di legame σ_p è molto vicino in energia agli orbitali $2p$ del fluoro, sintomo di una notevole separazione di carica. Ciò in linea con il notevole carattere ionico della molecola stimato pari al 40% dal valore del momento dipolare (1.9 D).

L'orbitale di antilegame σ_p^* sarà più vicino e più simile all'orbitale $1s$ dell'idrogeno.

N.B. Il diagramma prevede anche l'esistenza di orbitali di non-legame ($2p_x$ e $2p_y$) che non contribuiscono al calcolo del valore di OL, che risulta pari a $(2-0)/2 = 1$.

La molecola è inoltre prevista essere diamagnetica.



TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Legame ionico

Quando la differenza di elettronegatività tra due atomi A e B è maggiore di 1.9 (ad esempio, A è un metallo e B un non metallo) si può verificare il completo trasferimento di un elettrone da A (atomo donatore) a B (atomo accettore).

L'accettore diventa l'anione B^- e il donatore diventa il catione A^+ e tra i due si instaura un legame ionico dovuto alle forze di attrazione elettrostatiche tra B^- e A^+ .

L'attrazione elettrostatica di uno ione verso ioni di carica opposta è adirezionale, pertanto, uno ione tende ad attrarre a sé il maggior numero possibile di ioni di carica opposta con conseguente formazione di aggregati (quasi sempre) solidi di dimensioni macroscopiche piuttosto che di singole molecole discrete.

Gli ioni si arrangiano in una disposizione tridimensionale regolare nota come reticolo cristallino, che consente di raggiungere uno stato stabile di minima energia cui corrisponde l'equilibrio fra le forze attrattive, che tendono ad avvicinare il più possibile gli ioni di carica opposta, e le forze repulsive, fra ioni della stessa carica, che limitano tale avvicinamento.

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Legame ionico: energetica della formazione di coppie ioniche

Partendo da due atomi A e B, il processo è: $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow (A^+B^-)_{(g)}$

Primo stadio: trasferimento di un elettrone da A a B (posti a distanza infinita) con conseguente formazione di A^+ e B^- : $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow A^+_{(g)} + B^-_{(g)}$

Secondo stadio: avvicinamento dei due ioni alla minima distanza possibile compatibile con la repulsione internucleare e fra i gusci elettronici delle due specie così da formare la coppia ionica: $A^+_{(g)} + B^-_{(g)} \rightarrow (A^+B^-)_{(g)}$

La variazione di energia nel primo stadio è la differenza tra l'energia di ionizzazione dell'atomo A, E_{IA} , e l'affinità elettronica dell'atomo B, AE_B . In generale il processo è energeticamente sfavorito (cioè richiede energia).

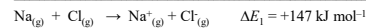
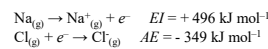
La variazione di energia nel secondo stadio è di gran lunga sufficiente a compensare la spesa richiesta nello stadio precedente e può essere calcolata tramite la legge di Coulomb (r = distanza interionica nel cristallo):

$$E_c = \frac{q^+ q^-}{4\pi\epsilon_0 r} = k \frac{q^+ q^-}{r}$$

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Legame ionico: energetica della formazione di coppie ioniche

Partendo da due atomi A e B come Na e Cl valutiamo che per il cloruro di sodio:



Nel cristallo di NaCl si misura $r = 2.82 \text{ \AA}$, in corrispondenza del quale per la coppia ionica Na^+Cl^- :

$$E_c = 8.99 \cdot 10^9 \text{ J m C}^{-2} \frac{(-1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C})(1.60 \cdot 10^{-19} \text{ C})}{2.82 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = -8.18 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Moltiplicando questo valore per il numero di Avogadro si ottiene il guadagno di energia nella formazione di una mole di coppie ioniche Na^+Cl^- :

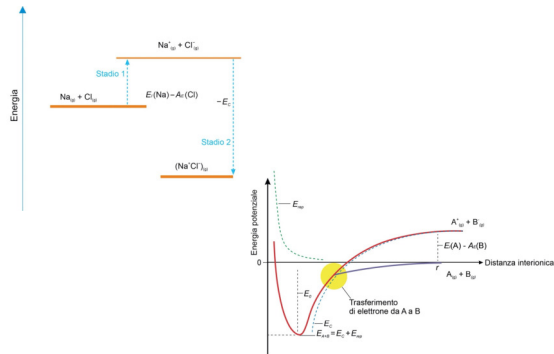
$$-8.18 \cdot 10^{-19} \text{ J} \times 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1} = -4.93 \cdot 10^5 \text{ J mole}^{-1} = -493 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Quindi per la reazione: $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow (A^+B^-)_{(g)}$

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = (+147 - 493) \text{ kJ mol}^{-1} = -346 \text{ kJ mol}^{-1}$$

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

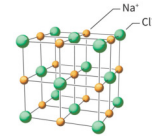
Legame ionico: energetica della formazione di coppie ioniche



TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Legame ionico

Domanda: perché NaCl in condizioni ambientali è un solido cristallino e non è un gas costituito da singole coppie ioniche?



Per le singole coppie ioniche *nel reticolo cristallino*, gli ioni Na^+ e Cl^- possono interagire con un maggior numero di ioni di segno opposto (nello specifico, pari a sei) incrementando le interazioni attrattive più di quanto avvenga per quelle repulsive.

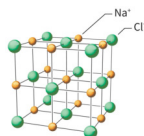
L'energia elettrostatica che la coppia ionica sviluppa *nel reticolo* è quindi complessivamente maggiore di quella che svilupperebbe se rimanesse isolata in fase gassosa.

Si definisce così l'*energia reticolare* (Es. per NaCl): $\text{Na}^+_{(\text{g})} + \text{Cl}^-_{(\text{g})} \rightarrow \text{NaCl}_{(\text{s})}$

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Legame ionico

N.B. La figura qui accanto rende palese il significato della scrittura NaCl come *formula* del cloruro di sodio, che per i calcoli stechiometrici assolve pienamente al ruolo di formula molecolare.



N.B. Sono noti composti ionici che si presentano allo stato liquido in condizioni di temperatura e pressione prossime a quelle ambientali (**liquidi ionici**).

Sono impiegati soprattutto come solventi «green» in molteplici processi chimici.

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Legame metallico

I metalli: bassa energia di ionizzazione e di affinità elettronica (quindi anche bassa elettronegatività).

In genere, presentano strutture cristalline estremamente stabili e compatte, dotate di notevole conducibilità termica ed elettrica, in cui ciascun atomo interagisce con un numero elevato di altri atomi.

Queste strutture e le elevate energie di legame non sono compatibili con l'esistenza di legami covalenti (questi elementi hanno pochi elettroni di valenza), né con la presenza di legami ionici (atomi uguali fra loro).

Per spiegare il legame nei metalli si utilizza la cosiddetta **teoria delle bande**, sviluppata sulla base della teoria degli orbitali molecolari: in un cristallo metallico gli atomi conservano la struttura dei livelli interni completi (*core*) e mettono in comune gli *elettroni di valenza che si distribuiscono su orbitali estesi a tutto il cristallo*.

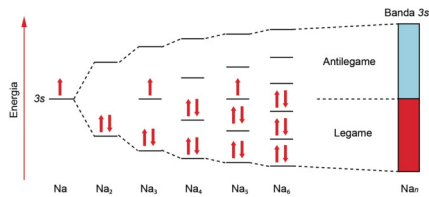
Metalli come un *reticolo di ioni positivi immersi in un plasma di elettroni*.

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Legame metallico

Come nella teoria MO, gli orbitali atomici si combinano per formare orbitali molecolari di legame e di antilegame, ma nei cristalli macroscopici dei metalli *gli orbitali da combinare sono in numero molto elevato (N) ottenendo altrettanti MO talmente ravvicinati da potersi considerare una distribuzione quasi continua di energia (banda)*.

In particolare, la banda formata dalla *LCAO di valenza* prende il nome di **banda di valenza**.

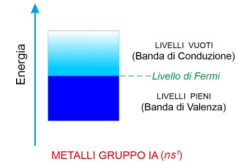


TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Legame metallico

Per i **metalli del gruppo 1** (ns^1) la banda di valenza è riempita solo per metà. Il livello energetico più elevato riempito *allo zero assoluto* prende il nome di **livello di Fermi**, che divide la banda in due metà, di cui quella vuota costituisce la cosiddetta **banda di conduzione**.

E' sufficiente un moderato gradiente di energia (ad esempio, un piccolo aumento di temperatura o una differenza di potenziale) per promuovere una migrazione di elettroni dalla zona occupata a quella vuota, che si manifesta sotto forma di **conduttività elettrica**.



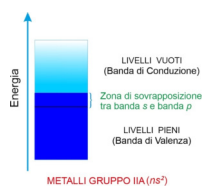
TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Legame metallico

Per i **metalli del gruppo 2** (ns^2) la banda di valenza è completamente piena.

Gli orbitali *p* vuoti, tuttavia, essendo vicini in energia agli orbitali *s*, danno origine ad una nuova banda che si sovrappone in parte alla banda di valenza e costituisce la **banda di conduzione**.

Anche questi metalli, quindi, mostrano un'elevata conduttività elettrica.



La teoria delle bande spiega anche la tipica **lucentezza** dei metalli:

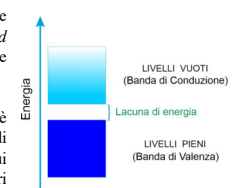
per le piccole separazioni esistenti tra i livelli energetici di una banda *un elettrone può facilmente assorbire ed emettere radiazioni elettromagnetiche di qualsiasi lunghezza d'onda*.

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Legame metallico

La struttura e le proprietà dei **semiconduttori** e degli **isolanti** (anche detti **semiconduttori ad alta energia di gap**) possono essere interpretate con teoria delle bande.

In questi materiali la banda di valenza è completamente piena e separata da quella di conduzione da una **lacuna di energia**, la cui ampiezza cresce passando dai semiconduttori (circa 0.5-1 eV) agli isolanti (circa 5 eV).



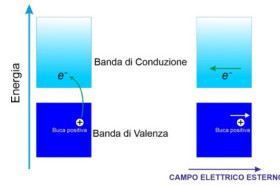
I semiconduttori sono in particolare suddivisi in **intrinseci** ed **estrinseci**

TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Legame metallico

In un semiconduttore *intrinseco*, il trasferimento di un elettrone dalla banda di valenza (*piena*) a quella di conduzione (*vuota*) crea una *buca positiva nella banda di valenza*.

Sotto l'effetto di un campo elettrico, gli elettroni e le buche positive della banda di conduzione si muovono in direzioni opposte e ciò genera la conducibilità elettrica.

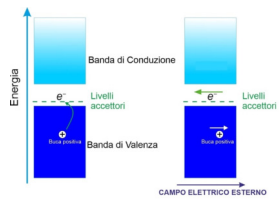


TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Legame metallico

Nei semiconduttori *estrinseci*, la conducibilità dipende dall'aggiunta di un piccolo numero di atomi di elementi diversi, noti come *droganti*.

Se si droga, un semiconduttore del gruppo 14 (4 elettroni di valenza; Es. Si), con uno del gruppo 13 (tre elettroni di valenza; Es. Ga) gli atomi di Ga rimpiazzeranno alcuni atomi di Si del reticolo, creando delle lacune positive.



Per la teoria delle bande il livello energetico associato a ciascun atomo di Ga *non* è compreso nella banda di valenza del Si, ma appare come livello discreto, posizionato *appena al di sopra della banda di valenza*, definito *livello accettore* poiché in grado di accettare facilmente elettroni. Le lacune positive lasciate nella banda di valenza sono in grado di muoversi sotto l'azione di un campo elettrico.

Un semiconduttore di questo tipo viene detto di *tipo p*.

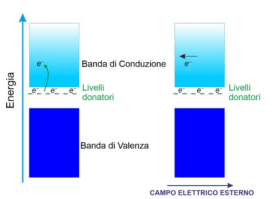
TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Legame metallico

Se il Si viene invece drogato con un piccolo numero di atomi P (gruppo 15), il materiale ottenuto è ancora un semiconduttore, ma portatore di carica negativa (detto *semiconduttore di tipo n*).

Ciò perché gli atomi di P hanno cinque elettroni di valenza, a fronte dei quattro di Si. Si creano così dei livelli pieni di elettroni (*livelli donatori*) di energia *immediatamente al di sotto della banda di conduzione*.

Gli elettroni possono essere facilmente trasferiti dal livello donatore alla banda di conduzione e la carica è quindi trasportata dagli elettroni nella banda di conduzione.



Interazioni intermolecolari

Le *interazioni intermolecolari* si stabiliscono tra atomi o molecole e differiscono da quelle intramolecolari (*legami chimici*) per:

- 1) intensità
- 2) direzionalità
- 3) raggio d'azione

Le interazioni intermolecolari:

- 1) sono, in genere, molto meno intense dei legami chimici, ma esercitano un ruolo chiave nel determinare le proprietà chimico-fisiche delle sostanze (soprattutto sono responsabili dello *stato di aggregazione* delle sostanze);
- 2) hanno un carattere marcatamente meno direzionale dei legami chimici;
- 3) il loro raggio di azione è usualmente maggiore di quello dei legami chimici.

Interazioni intermolecolari

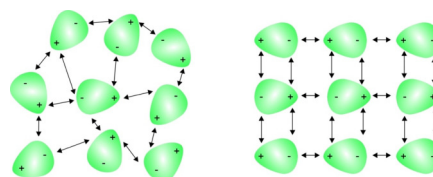
Il valore dell'energia di interazione intermolecolare è determinato da contributi di tipo *elettrostatico, induttivo e dispersivo*.

- Il contributo *elettrostatico o Coulombiano* è associato all'interazione tra le cariche distribuite su ciascuna delle due specie interagenti (*molecole polari*).
- Il contributo di *induzione o polarizzazione* deriva dalla distorsione della distribuzione di carica elettronica di una molecola indotta dal campo elettrico di un'altra e viceversa (*molecole polarizzabili*).
- Infine, il contributo di dispersione è associato all'*accoppiamento istantaneo* delle *fluttuazioni* della densità di carica mutuamente indotte in ciascuna molecola (*molecole non polari e/o non polarizzabili*).

Interazioni dipolo-dipolo

Le interazioni dominanti tra *molecole polari* (molecole dotate di momento di dipolo) sono quelle dipolo-dipolo:

- molto *meno intense* delle interazioni catione-anione del legame ionico (*agiscono a corto raggio*)
- fortemente influenzate dalla orientazione relativa dei dipoli interagenti



Interazioni ione-dipolo

Hanno luogo prevalentemente *in soluzione* tra gli ioni generati dalla dissociazione elettrolitica di un composto ionico solubile e il dipolo elettrico delle molecole di un solvente polare.

Ad esempio, un sale come KCl si dissocia in soluzione acquosa generando gli ioni K^+ e Cl^- , i quali interagiscono con i dipoli elettrici delle molecole d'acqua.

L'energia di interazione ione-dipolo è intermedia tra le interazioni ione-ione e quelle dipolo-dipolo.

Interazioni dipolo istantaneo-dipolo indotto

Anche nel caso di sistemi neutri (atomi o molecole) apolari, caratterizzati da una distribuzione di carica elettronica di simmetria sferica, esistono interazioni interatomiche/intermolecolari.

Queste interazioni sono generalmente indicate come *interazioni di dispersione* e sono le più deboli fra le interazioni elettrostatiche.

Esse si verificano a causa delle fluttuazioni delle densità elettroniche in atomi e molecole apolari (*dipolo istantaneo*) che determinano la formazione di *dipoli indotti* in atomi o molecole adiacenti.

L'entità di tali dipoli dipende, in particolare, dalla *polarizzabilità* degli atomi e delle molecole coinvolte.

Entrano in gioco solo fra molecole molto vicine fra loro (*a contatto*).

La polarizzabilità aumenta con il numero di elettroni degli atomi (quindi con il numero atomico) e delle molecole, e con le dimensioni.

Legame idrogeno

Il legame idrogeno è la più importante fra le interazioni intermolecolari direzionali.

Origina dalla presenza di un *atomo di idrogeno*, o un *protone*, in grado di interagire contemporaneamente con un atomo Y, cui è legato attraverso un legame covalente polare, e:

- con un altro atomo elettronegativo X
- oppure con un centro X ad alta densità elettronica (es. un legame π) appartenente alla stessa (legame idrogeno *intramolecolare*) o ad un'altra molecola (legame idrogeno *intermolecolare*).

In queste condizioni:

- il sistema $Y-H\cdots X$ è caratterizzato da un'interazione attrattiva piuttosto intensa (**fino a 25 kcal mole⁻¹**)
- l'angolo di "legame" $Y-H\cdots X$ è, usualmente, **prossimo a 180°**

N.B. Gli atomi X e Y sono tipicamente quelli più elettronegativi (F, O, N, Cl)

Legame idrogeno

Legami idrogeno (Y-H...X)	Energia di legame (kcal mol ⁻¹)	Simmetria
[F-H-F] ⁻	39	Simmetrico
[H ₂ O-H-OH ₂] ⁺	33	
[H ₂ N-H-NH ₂] ⁺	24	
[HO-H-OH] ⁻	23	
[H ₂ N-H-OH ₂] ⁺	19	Asimmetrico
[H ₂ N-H-π] ⁻	17	
[HO-H-Cl] ⁻	13,5	
[HO-H-OH ₂] ⁻	4,7; 5,0	
[N=C-H-OH ₂] ⁻	3,8	
[HO-H-π] ⁻	3,2	
[F ₂ C-H-OH ₂] ⁻	3,1	
[H ₂ N-H-π] ⁻	2,2	
[HS-H-SH ₂] ⁻	1,1	

Un legame idrogeno è considerato forte, medio o debole con riferimento sia alla distanza internucleare $Y\cdots X$ sia all'angolo $Y-H-X$.

Per esempio, sono classificati come *relativamente forti* i legami idrogeno tipo $[H_2O-H-OH_2]^+$, in cui la distanza $O\cdots O$ è prossima a 240 pm e l'angolo $Y-H-X$ circa 180°

Sono considerati *relativamente deboli* i legami idrogeno tipo $[HO-H\cdots OH_2]$ in cui la distanza $O\cdots O$ è intorno ai 280 pm e l'angolo $Y-H\cdots X$ è compreso tra 130° e 180°