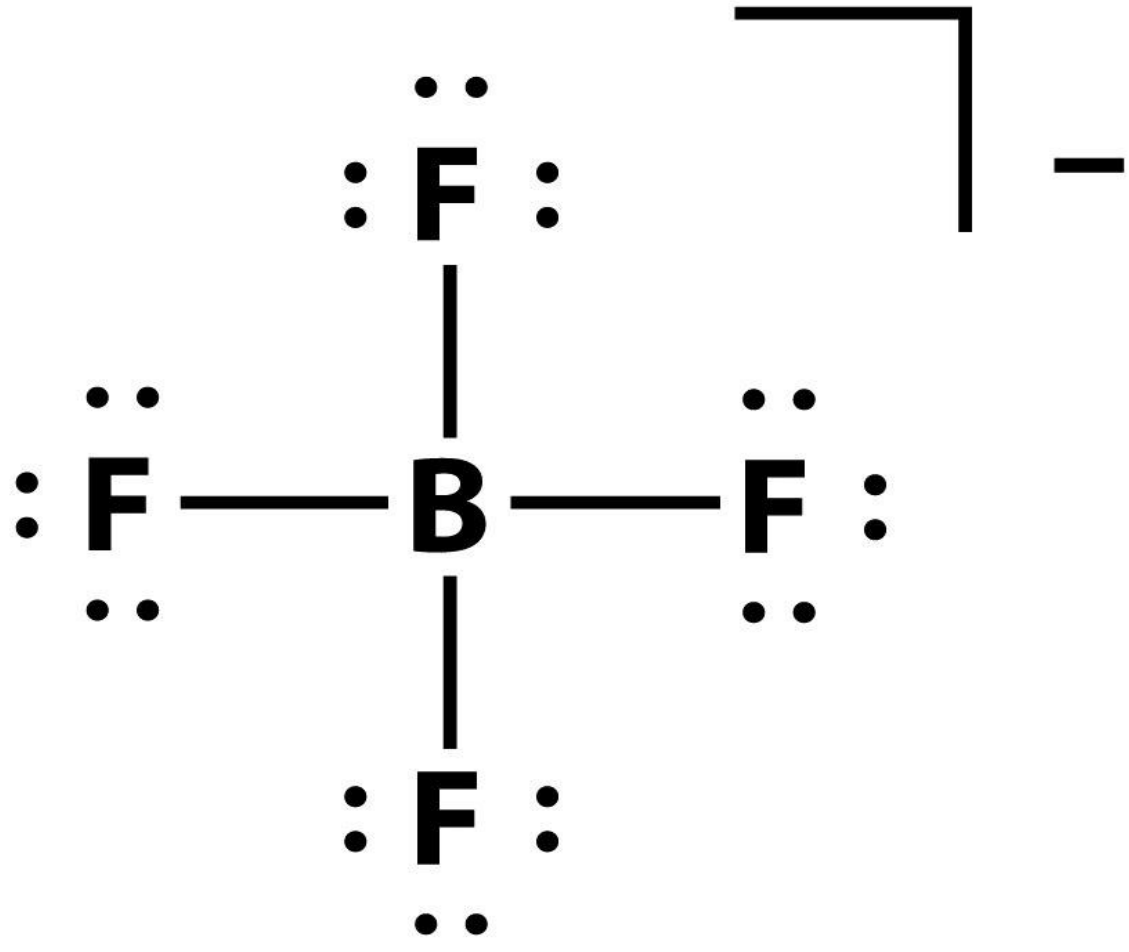
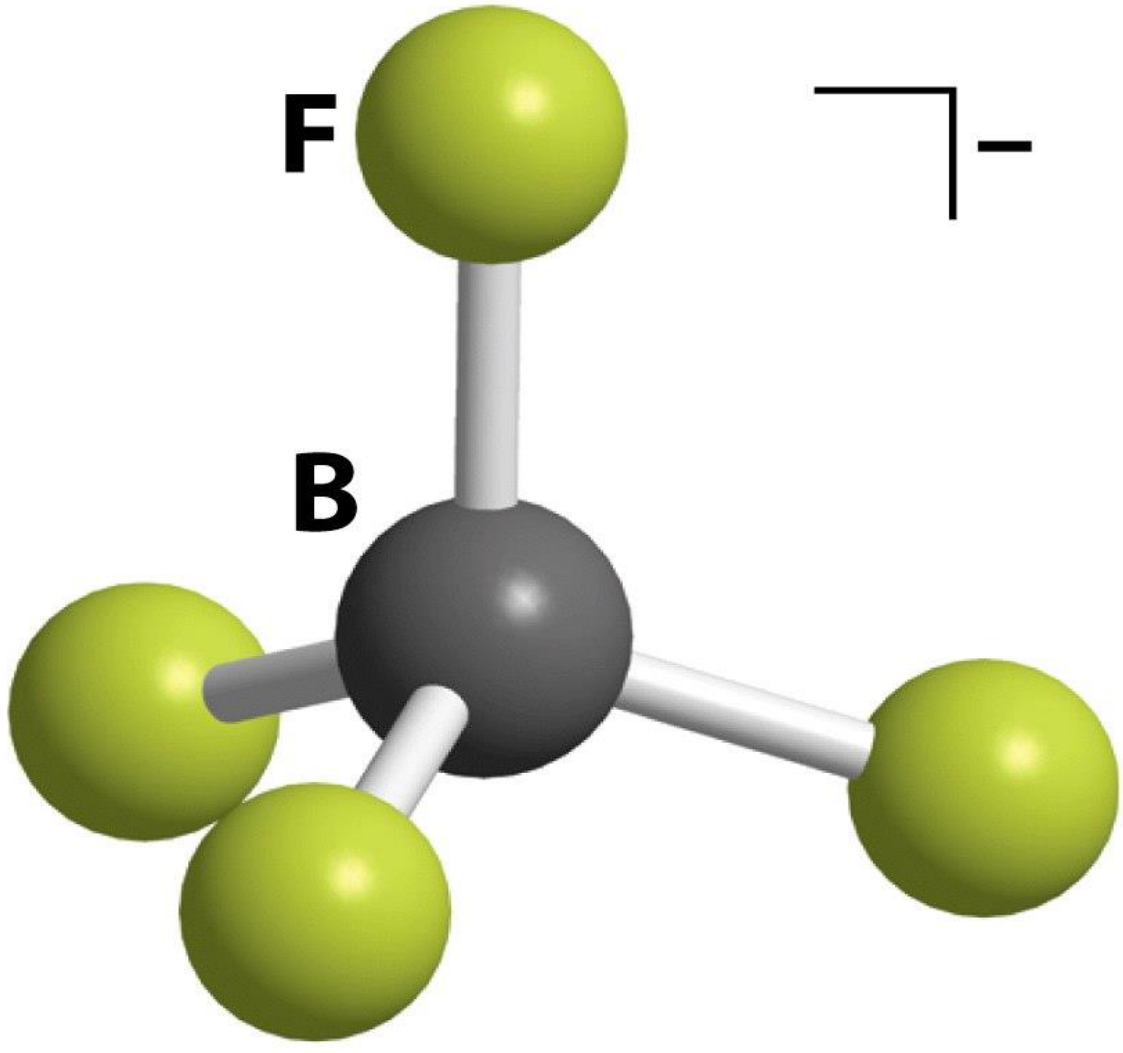
Teoria di Lewis (1920)

Regole di Lewis per gli elettroni di valenza in una molecola :

- di solito per formare un legame si appaiano 2 elettroni (conseguenza del principio di esclusione di Pauli), indicati con due punti o una linea;
- per la maggior parte degli atomi ci saranno al massimo 8 elettroni nel guscio di valenza (**regola dell'ottetto**);
- per gli elementi con orbitali *d* accessibili il guscio di valenza può essere espanso oltre l'ottetto.
- le molecole cercheranno di avere l'energia più bassa possibile, e quindi si formerà il maggior numero di legami possibile, si formeranno i legami più forti possibili e la disposizione degli atomi nelle molecole sarà tale da minimizzare le energie di repulsione.



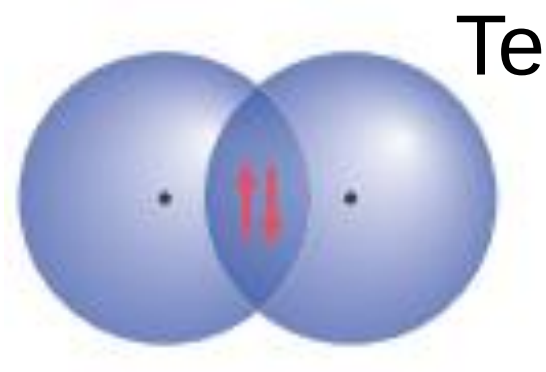
BF_4^-



BF_4^-

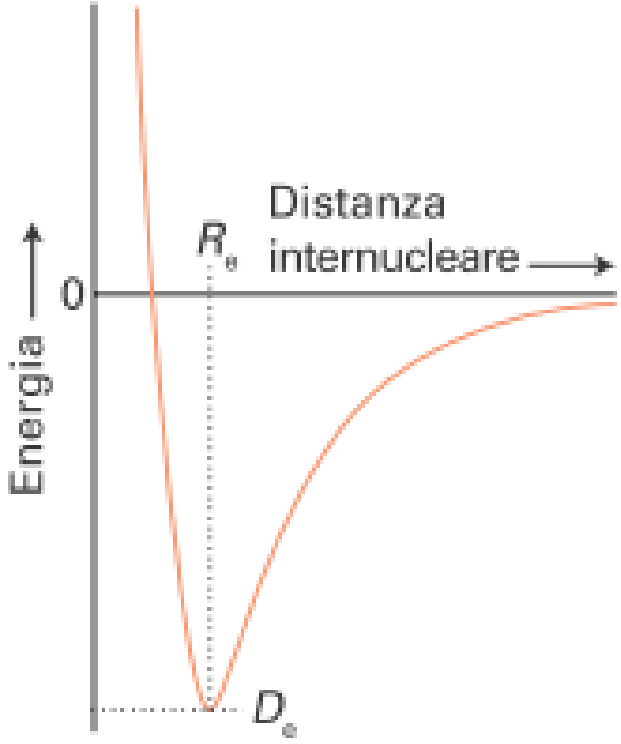
Teoria del legame di valenza (VB)

(*L. Pauling*)



$$\Psi_{cov} = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)}$$

303 kJ mol^{-1} a 87 pm



$$\Psi = a\Psi_{cov} + c\Psi_A^-\Psi_B^+ + c\Psi_A^+\Psi_B^- = a\Psi_{cov} + c\Psi_{ion}$$

398 kJ mol^{-1} a 75 pm

$$H{-}H \leftrightarrow H^- H^+ \leftrightarrow H^+ H^-$$

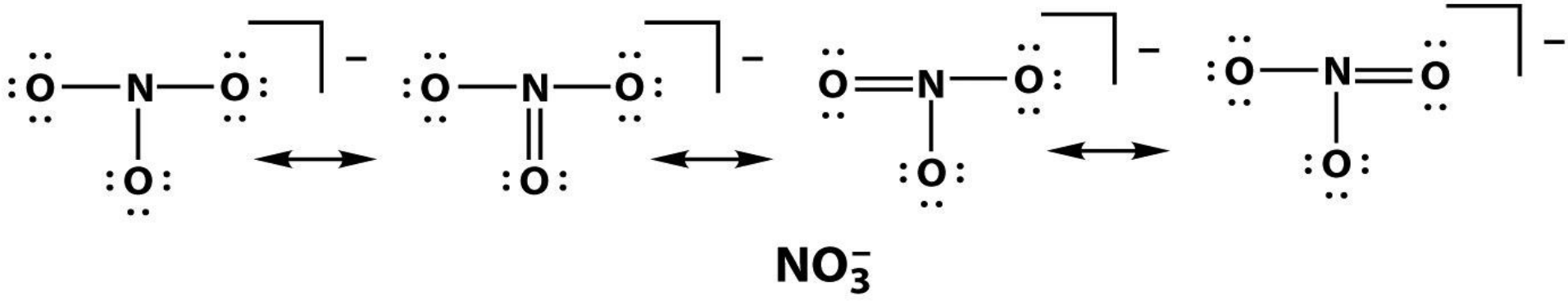
Ibrido di Risonanza
fra strutture canoniche

458 kJ mol^{-1} a 74 pm

Risonanza

$$\Psi = (1-\lambda)\Psi_{cov} + \lambda\Psi_{ion}$$

I II III



NO_3^-

$$\Psi = a\Psi_I + b\Psi_{II} + c\Psi_{III} \text{ (con } a = b = c\text{)}$$

Strutture canoniche

L'energia della funzione d'onda risultante è inferiore a quella di ognuna delle funzioni contribuenti (tutte uguali in questo caso) e la differenza è detta ***energia di risonanza***

Carica formale: la carica che un atomo dovrebbe avere in una molecola se tutti gli atomi avessero la stessa elettronegatività

Elettronegatività = la capacità di un atomo in una molecola di attirare elettroni su di sé

Elettronegatività di Pauling, χ^P

$$D(\text{X-Y})_{\text{misurata}} > \tfrac{1}{2}[\, D(\text{X-X}) + D(\text{Y-Y})]$$

H 2.2							
Li 1.0	Be 1.6		B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3		Al(III) 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8	Ca 1.0	(*d*-block elements)	Ga(III) 1.8	Ge(IV) 2.0	As(III) 2.2	Se 2.6	Br 3.0
Rb 0.8	Sr 0.9		In(III) 1.8	Sn(II) 1.8 Sn(IV) 2.0	Sb 2.1	Te 2.1	I 2.7
Cs 0.8	Ba 0.9		Tl(I) 1.6 Tl(III) 2.0	Pb(II) 1.9 Pb(IV) 2.3	Bi 2.0	Po 2.0	At 2.2

$$\Delta\chi = \chi^P(\text{Y}) - \chi^P(\text{X}) = \sqrt{\Delta D} \quad (D \text{ in eV})$$

Stimare l'energia di legame di Br–F, D(Br–F)

D(F–F) = 158 kJ mol^{-1}
χ^P(F) = 4.0

D(Br–Br) = 224 kJ mol^{-1}
χ^P(Br) = 3.0

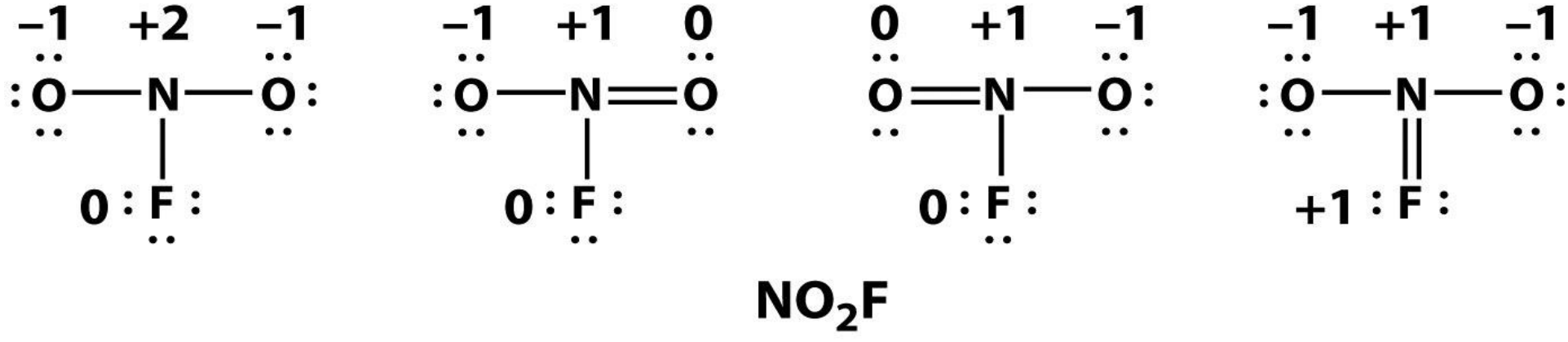
$$\Delta D = [D(\text{Br–F})_{\text{sperimentale}}] - ½\{[D(\text{Br–Br})] + [D(\text{F–F})]\}$$

250.2 kJ mol^{-1}

$$\sqrt{\ } \Delta D = \chi^P(\text{F}) - \chi^P(\text{Br}) = 1.0$$
$$\Delta D = 1.0 \text{ eV} = 96.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$[D(\text{Br–F})_{\text{stimato}}] = \Delta D + ½\{[D(\text{Br–Br})] + [D(\text{F–F})]\}$$
$$[D(\text{Br–F})_{\text{stimato}}] = 96.5 + ½\{224 + 158\} = 287.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

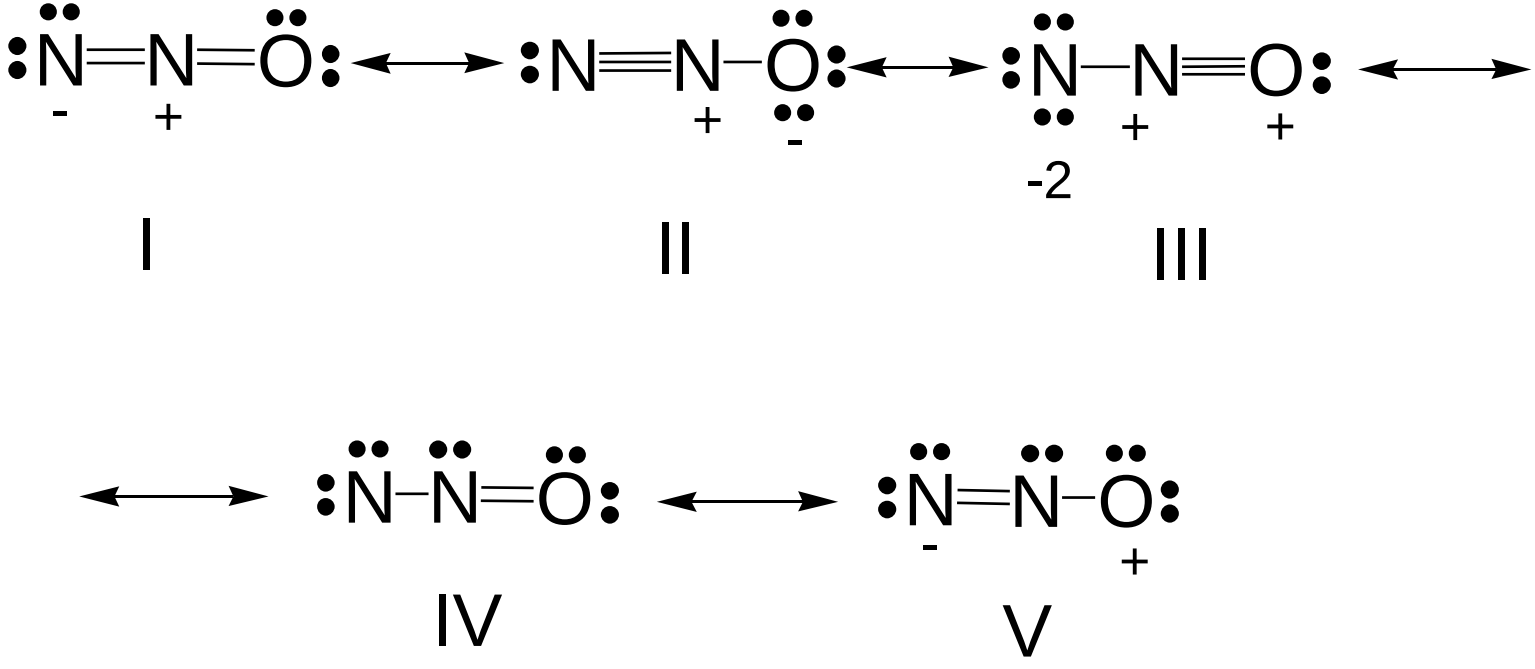
Cariche Formali (Q_F)



NO_2F

$$Q_F = N_A - N_{LP} - \tfrac{1}{2}N_{BP}$$

16 elettroni

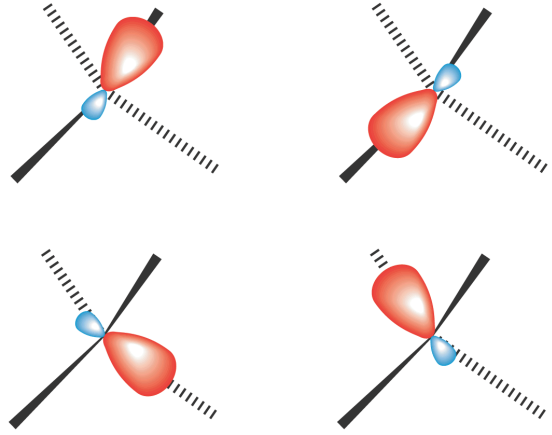


Promozione e Ibridizzazione

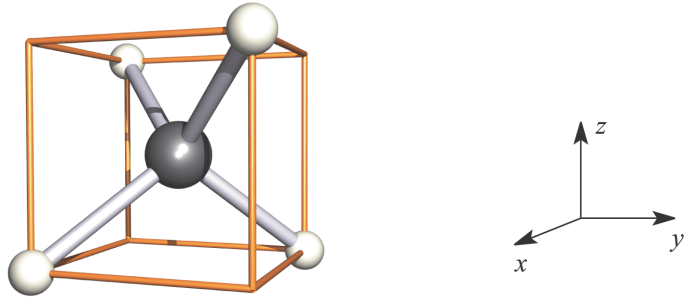
(*il problema della direzionalità degli orbitali atomici dell'atomo centrale*)

ground state $[He]2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ → stato eccitato di valenza $[He]\ 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$

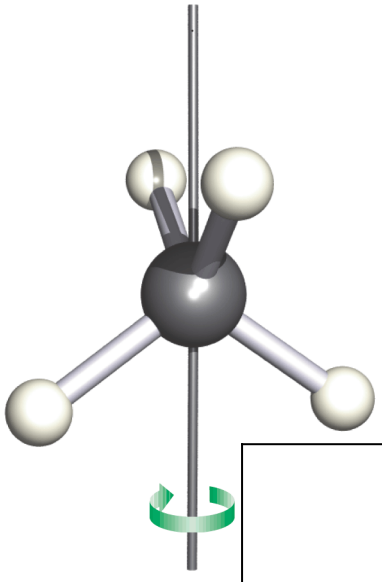
406 kJ mol^{-1}



(a)



(b)

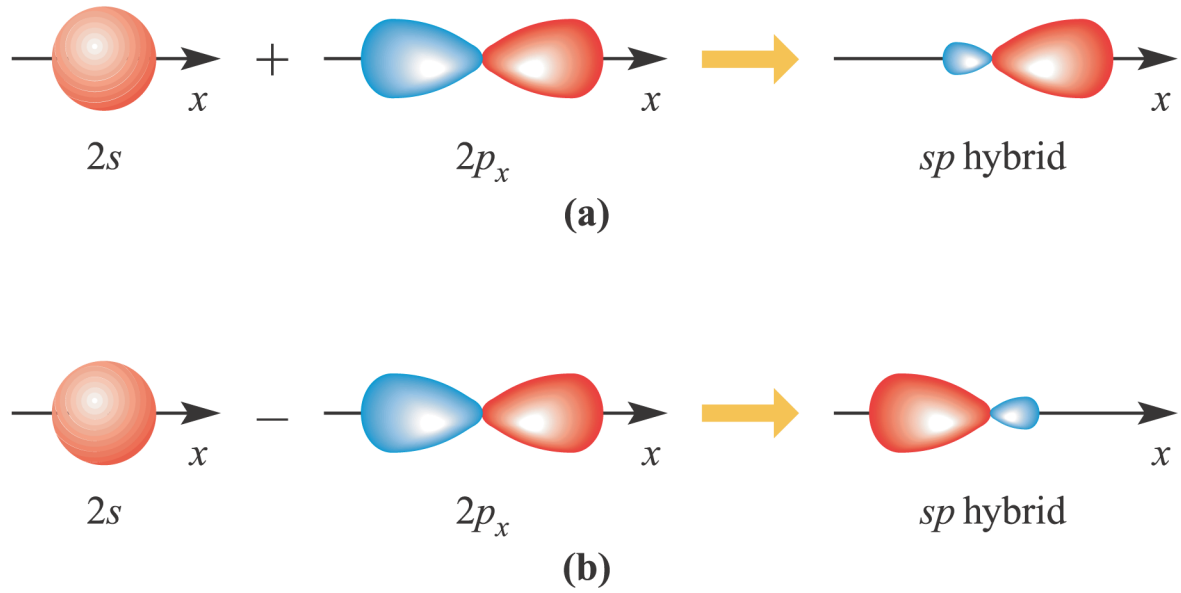


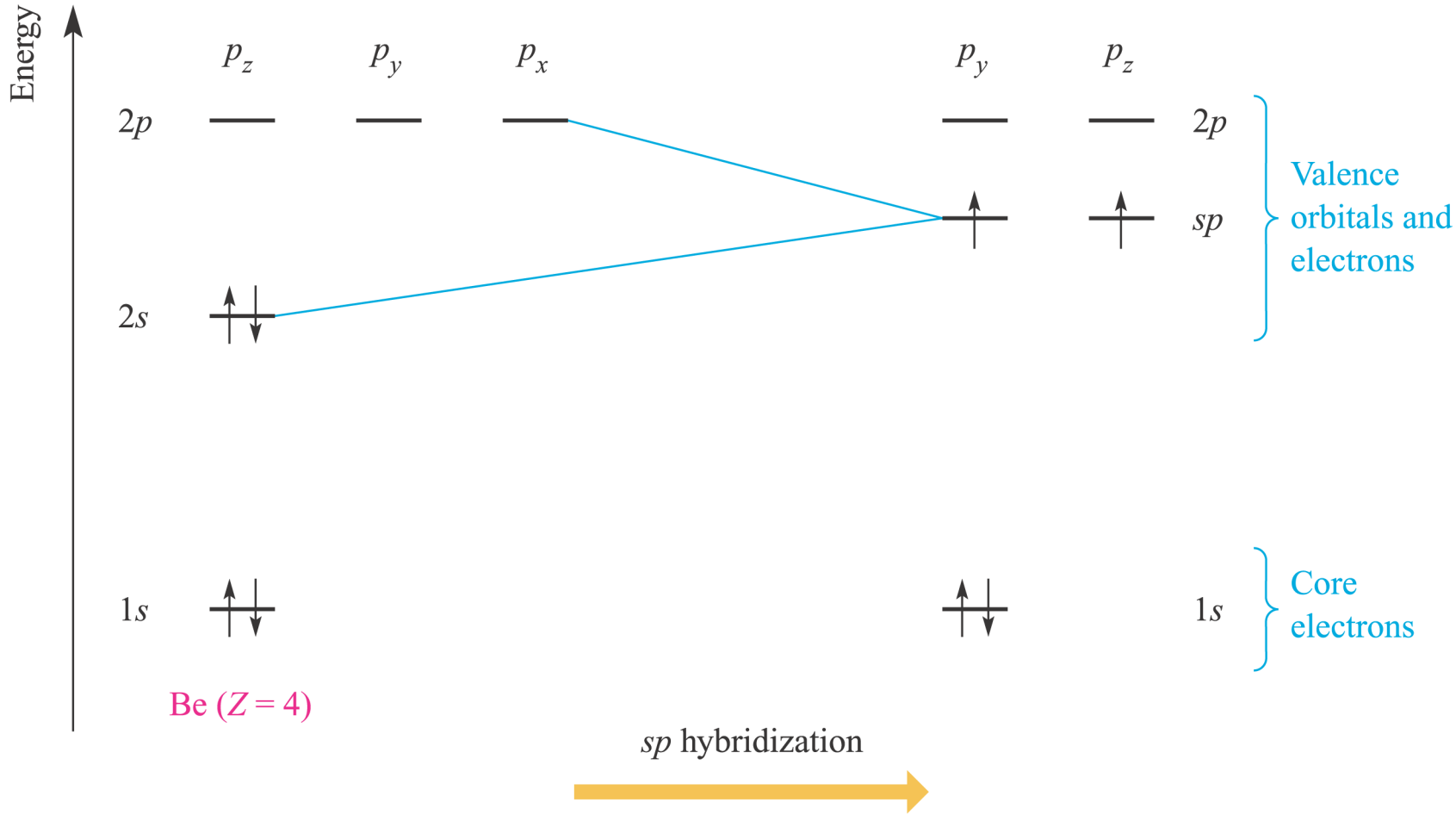
E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
4	1	0	0	2

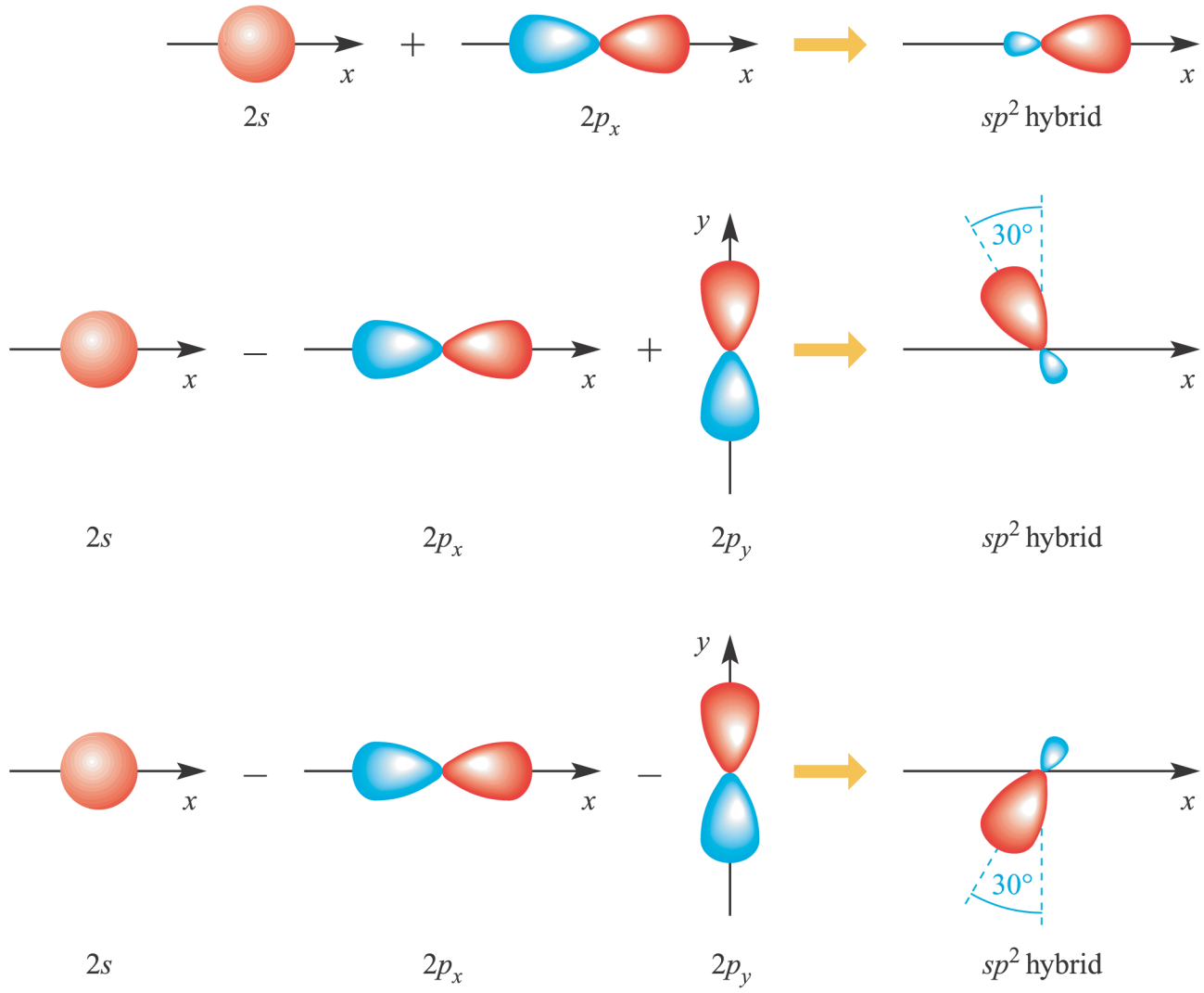
$A_1 + T_2$

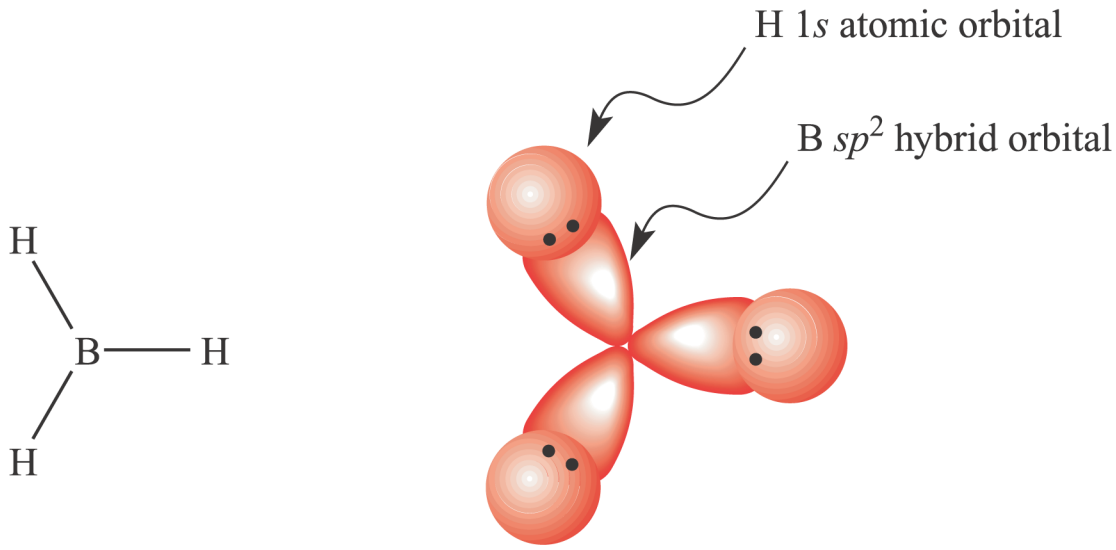
Tabella dei caratteri per il gruppo puntuale T_D

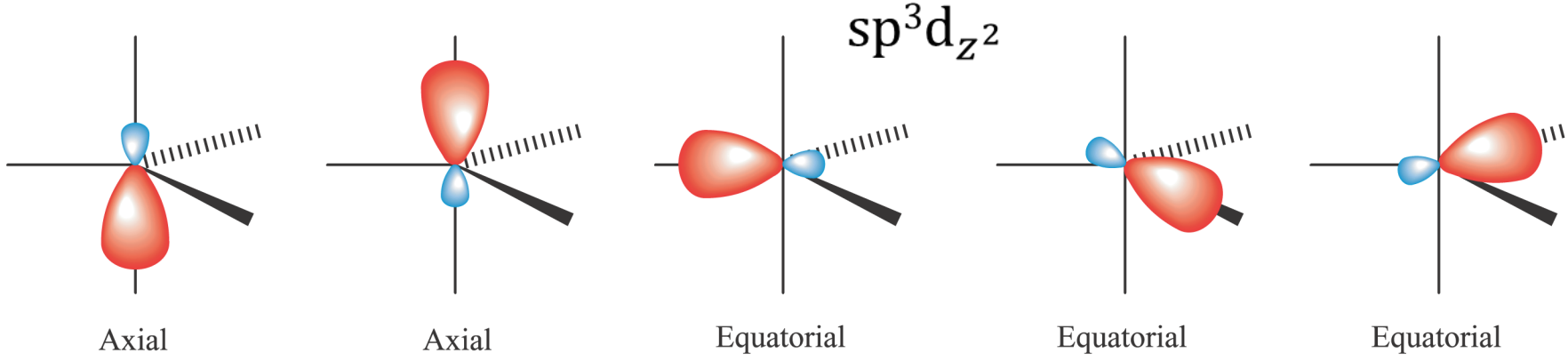
	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	linear, rotations	quadratic
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)


x
+
x
x
2s
2p_x
sp hybrid
(a)
x
–
x
x
2s
2p_x
sp hybrid
(b)

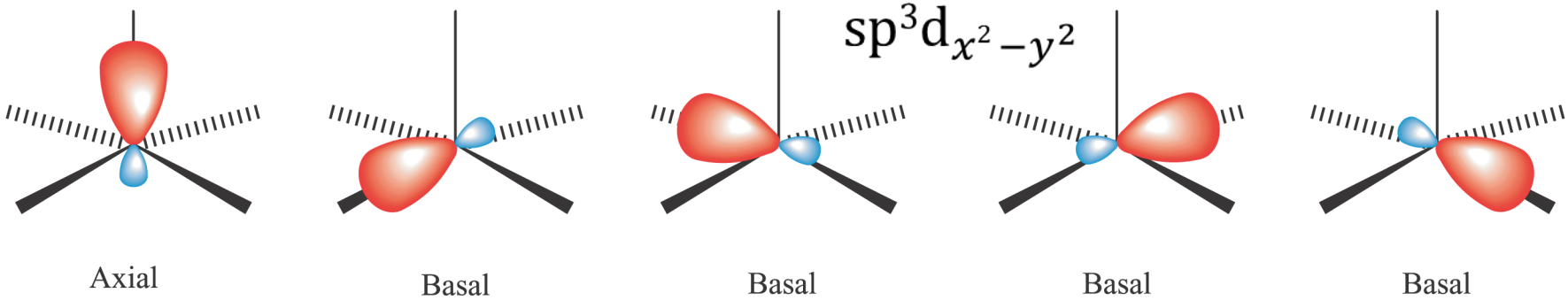

Energy
p_z
p_y
p_x
p_y
p_z
2p
2p
sp
2s
1s
1s
Valence orbitals and electrons
Core electrons
Be (Z = 4)
sp hybridization


x
+
x
x
2s
2p_x
sp^2 hybrid
y
30°
x
–
x
+
x
2s
2p_x
2p_y
sp^2 hybrid
y
30°
x
–
x
–
x
2s
2p_x
2p_y
sp^2 hybrid


H
B
H
H
H 1s atomic orbital
B sp2 hybrid orbital


$sp^3d_{z^2}$
Axial
Axial
Equatorial
Equatorial
Equatorial

(a)


$sp^3d_{x^2-y^2}$
Axial
Basal
Basal
Basal
Basal

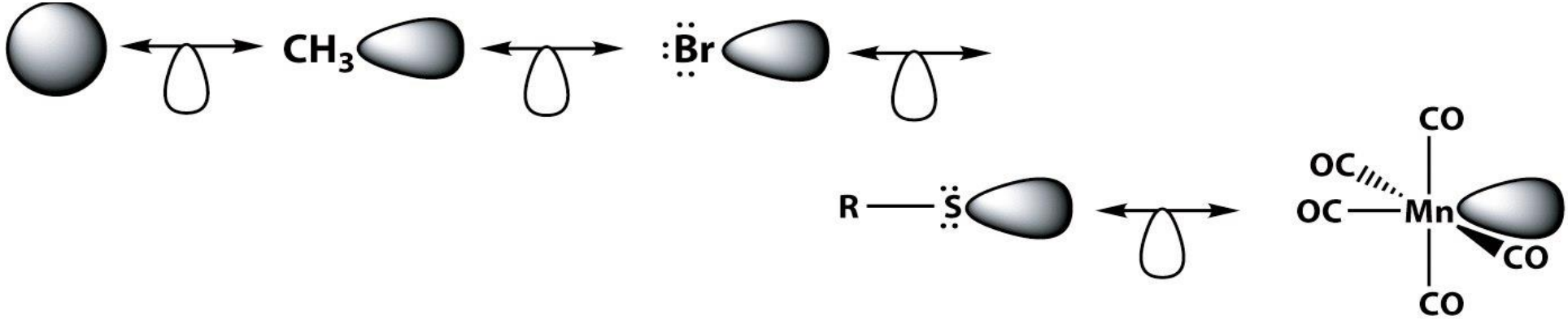
(b)

Sovrapposizione

$sp > sp^2 > sp^3 \gg p$

Molecola	Ibridizzazione	Energia legame C-H (kJ/mol)	Lunghezza legame C-H (pm)
Acetilene	sp	500	106.1
Etilene	sp^2	400	108.6
Metano	sp^3	410	109.3

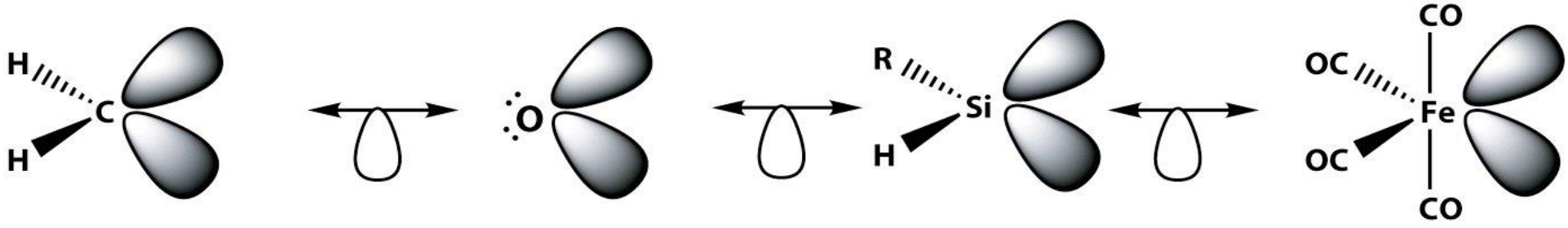
Serie di frammenti isolobali



I frammenti hanno:

- stessa simmetria
- energie simili
- stessa occupazione elettronica

Serie di frammenti isolobali



Serie di frammenti isolobali