Limiti della teoria VSEPR

La teoria VSEPR è utile per descrivere la geometria della molecola, ma incompleta nel descrivere i legami.

- Come si giustificano le diverse distanze di legame?
- Che differenza c'è tra legami singoli e multipli e perchè gli elettroni coinvolti in questi ultimi non vengono considerati nel conto delle coppie strutturali?
- Che relazione c'è tra i legami previsti da Lewis e gli orbitali atomici?
- Come variano i livelli energetici degli orbitali quando si forma un legame?

Per dare risposte a queste domande è stata sviluppata le **teoria del legame di valenza**, che si basa su una descrizione quantomeccanica del legame.

La teoria del legame di valenza parte sempre dalla geometria, sperimentale o prevista dalla teoria VSEPR.

Teoria del legame di valenza

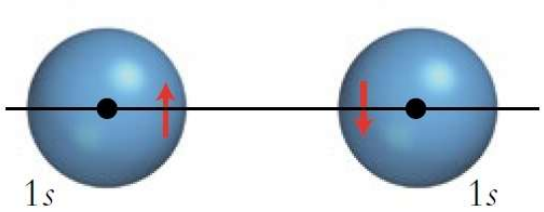
Nella molecola di H_2, ciascun atomo ha un singolo elettrone in un orbitale atomico 1s. **La teoria del legame di valenza descrive il legame come sovrapposizione di orbitali atomici semipieni.**

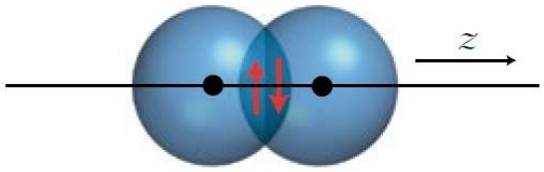
Sovrapponendo le funzioni d'onda, in ogni punto dello spazio si ha la somma algebrica dei loro valori.

Quando gli atomi si avvicinano, si creano forze attrattive (elettroni-nuclei) e forze repulsive (nucleo-nucleo ed elettrone-elettrone).

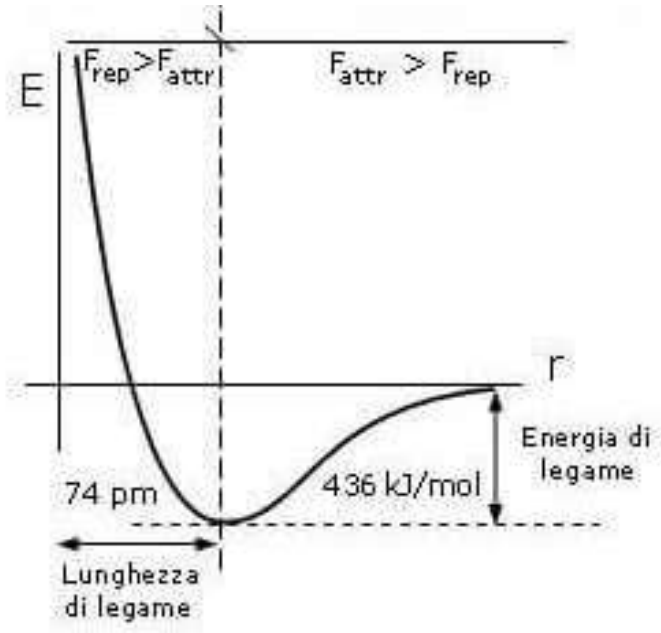
L'energia del sistema è minima quando le forze attrattive e le forze repulsive si bilanciano. Per H_2: distanza di legame = 0.74 Å.

Le forze elettrostatiche non bastano per descrivere il legame. E' necessario introdurre anche l'aspetto quantomeccanico.









Nella teoria del legame di valenza, perchè un legame tra due molecole si formi, devono essere soddisfatti alcuni requisiti:

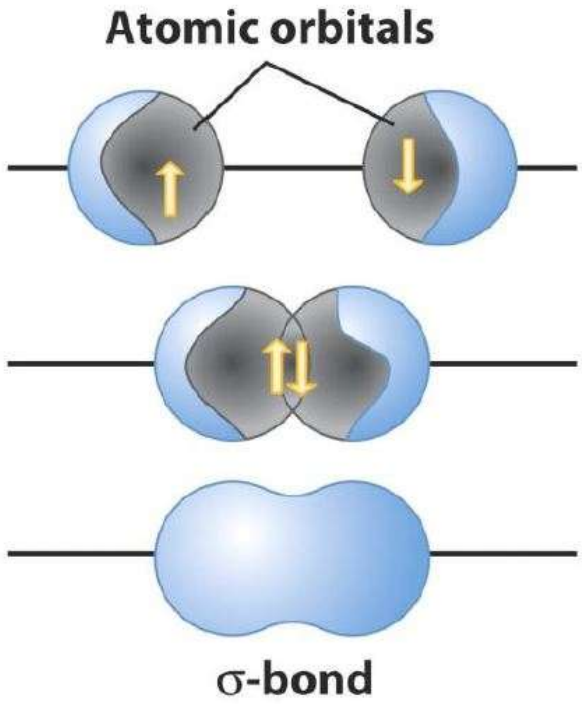
1. Il legame che si forma deve coinvolgere un orbitale su ciascun atomo**.**

2. Le energie degli orbitali atomici che si sovrappongono devono essere simili.

3. La geometria di legame deve essere tale da permettere una buona sovrapposizione tra le due funzioni d'onda.

Inoltre, gli elettroni che formano il legame devono avere spin opposto, rispettando il principio di esclusione di Pauli.

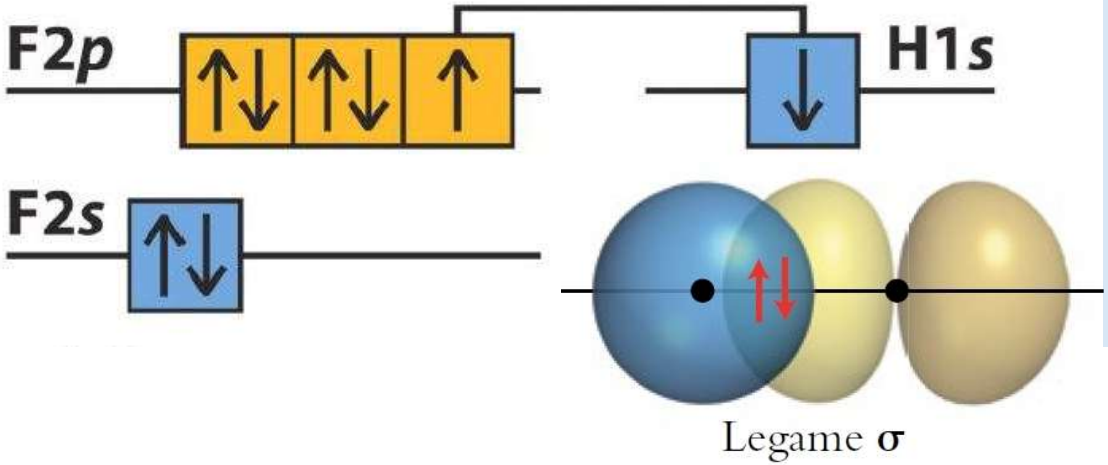
Esempio: H_2



Questo legame viene chiamato legame σ, ha simmetria cilindrica ed è caratterizzato da un massimo di densità elettronica sulla linea che congiunge i nuclei degli atomi coinvolti.

Il legame σ può formarsi anche tra un orbitale s e un orbitale p, oppure tra 2 orbitali p.

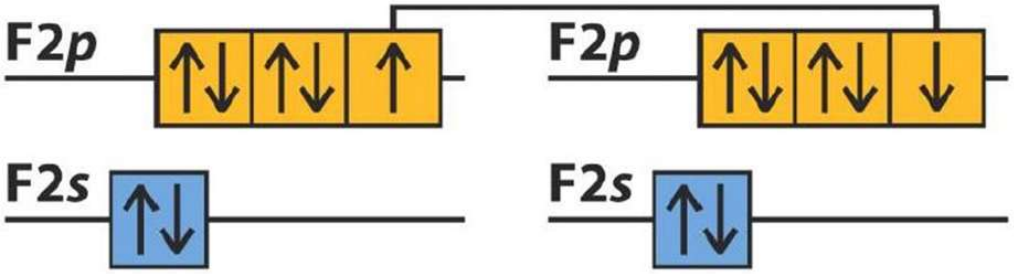
Esempio: HF

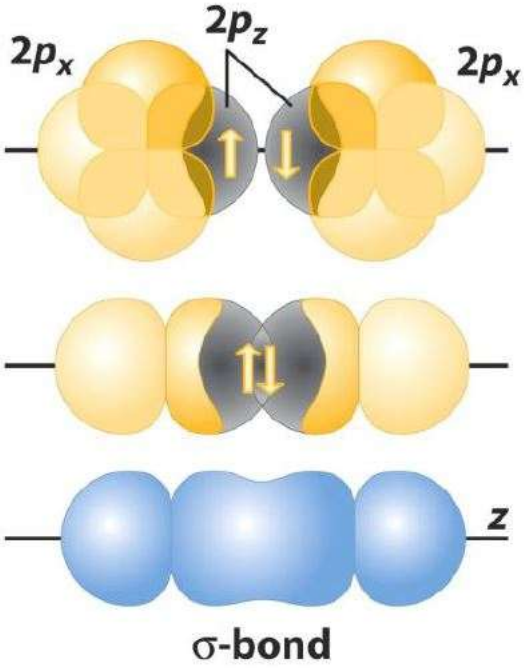


Legame σ

In questo caso l'orientazione con cui i due atomi si avvicinano è molto importante per avere massima sovrapposizione degli orbitali.

Esempio: F_2

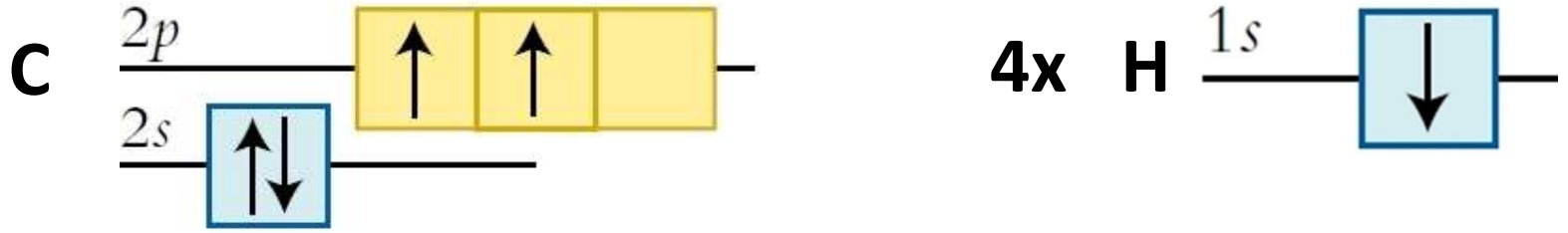




σ-bond

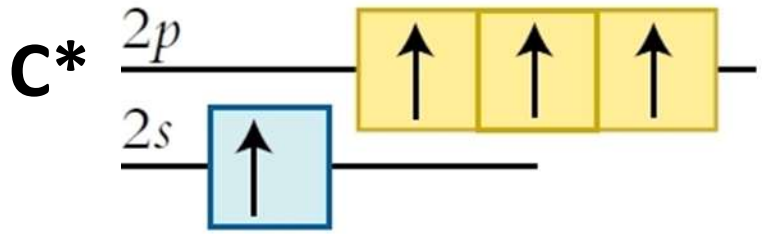
Consideriamo la molecola di metano, CH_4:

Per capire come gli orbitali atomici si sovrappongono è necessario analizzare prima di tutto che orbitali atomici sono presenti. Consideriamo solo il livello di valenza.



In base al numero di orbitali semi-pieni, potremmo prevedere che si formino 2 legami con altrettanti atomi di idrogeno, ma **questo non corrisponde a quello che si osserva nella molecola di metano.**

Per giustificare la formazione di 4 legami, si considera uno stato eccitato del carbonio (= uno stato in cui gli elettroni non occupano gli orbitali ad energia più bassa):

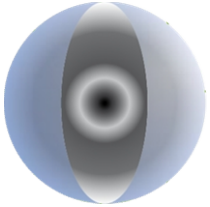


A questo punto, la formazione di 4 legami attraverso sovrapposizione degli orbitali atomici è giustificata perchè sono presenti 4 orbitali semi-pieni.

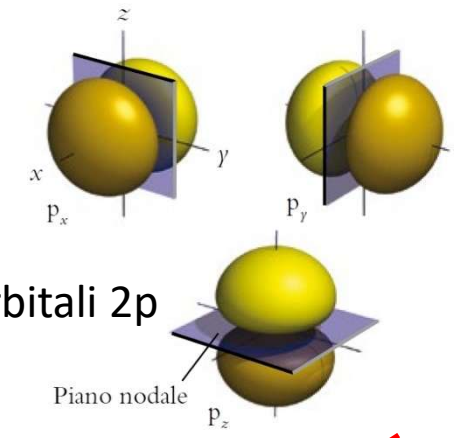
Consideriamo ora la geometria della molecola di metano, a partire dalla geometria degli orbitali atomici.

In base alla geometria degli orbitali atomici, ci si aspetta che 3 degli atomi di idrogeno formino legami con gli orbitali p del carbonio, a 90° uno dall'altro. L'ultimo atomo di idrogeno forma invece un legame sovrapponendo il proprio orbitale 1s con l'orbitale 2s del carbonio. In questo caso non c'è una direzione preferenziale.

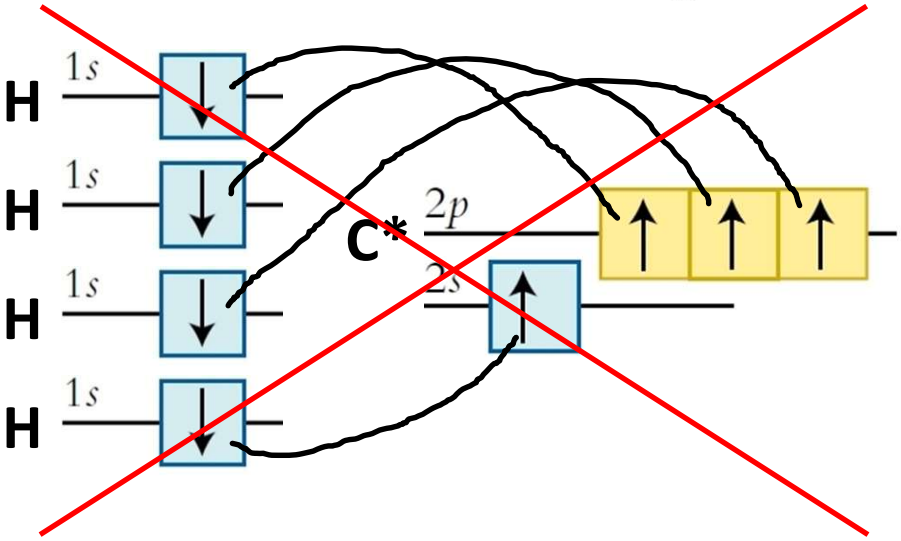
La molecola di metano dovrebbe quindi presentare angoli di legame di 90°.



Orbitale 2s



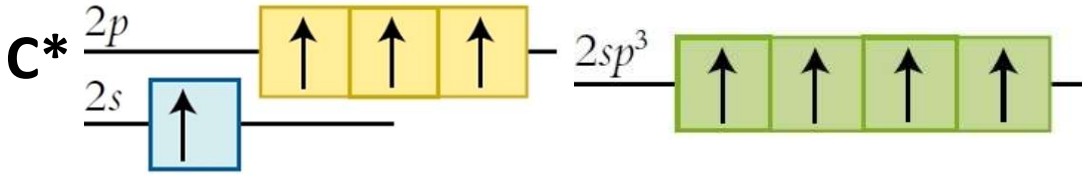
Orbitali 2p



La geometria della molecola ottenuta sperimentalmente (tetraedrica, come nella previsione della teoria VSEPR) non è in accordo con questa descrizione.

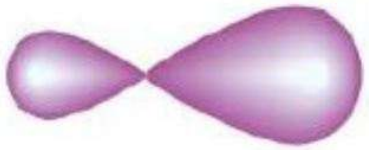
Ibridizzazione degli orbitali atomici

Per dare conto della geometria della molecola osservata sperimentalmente, la teoria del legame di valenza prevede che si formino **orbitali ibridi**, che sono una **combinazione lineare delle funzioni d'onda** degli orbitali atomici originali (o puri).

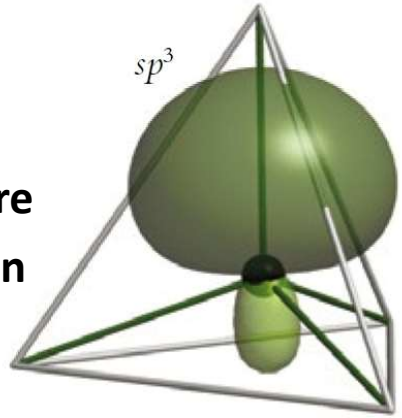


Al posto di 3 orbitali p e 1 orbitale s, il carbonio ha 4 orbitali ibridi degeneri che vengono chiamati con la sigla sp^3.

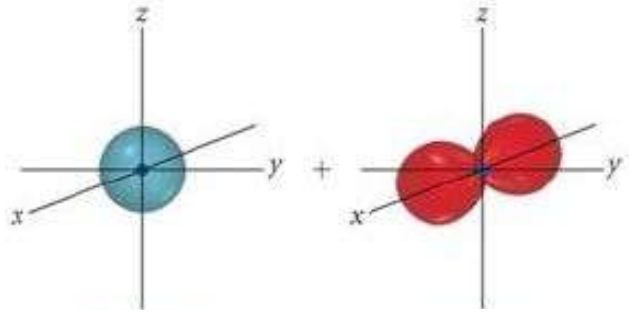
Il numero di orbitali ibridi che si forma è pari al numero totale di orbitali atomici puri che si combinano.



Gli orbitali ibridi sono a loro volta soluzioni dell'equazione di Schrödinger. Gli orbitali ibridi hanno un carattere intermedio tra quello degli orbitali originali e un'energia intermedia.

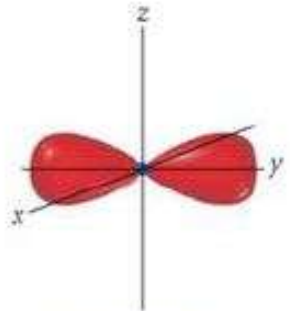


Gli orbitali ibridi sp^3 hanno il 25% di carattere s e il 75% di carattere p. Questi orbitali si dispongono nello spazio lungo le direzioni di un tetraedro, come previsto dalla teoria VSEPR per CH_4.

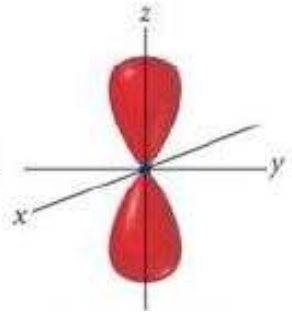


Orbitale s

Orbitale p_x



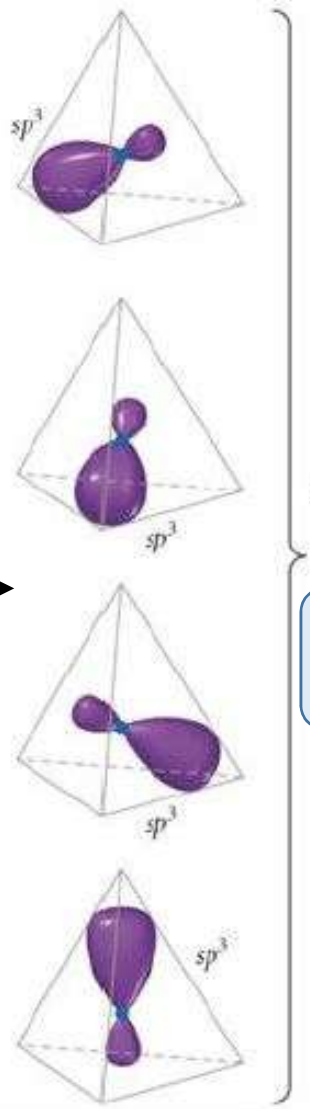
Orbitale p_y



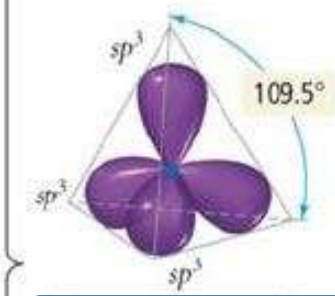
Orbitale p_z

Orbitali atomici non ibridizzati

Ibridazione



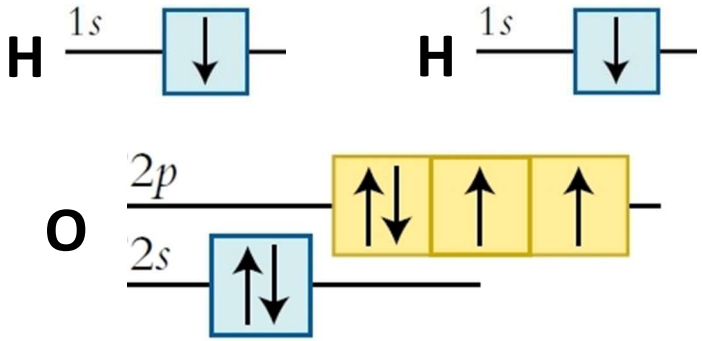
Orbitali ibridi sp^3 (mostrati separatamente)



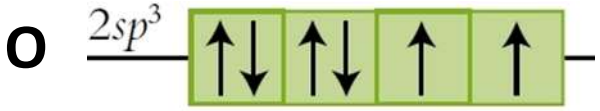
Orbitali ibridi sp^3 (mostrati assieme)

Esempio: H_2O

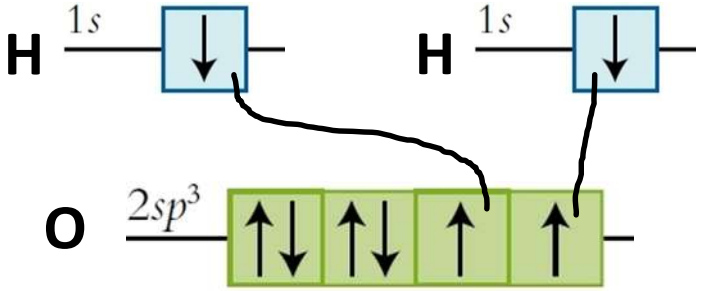
1. Consideriamo gli orbitali atomici



2. Consideriamo la geometria prevista dalla teoria VSEPR.
La molecola d'acqua ha una geometria angolata, con un angolo di poco minore a 109.5°.
La geometria della molecola suggerisce di considerare un'ibridazione di tipo sp^3 per gli orbitali dell'ossigeno.



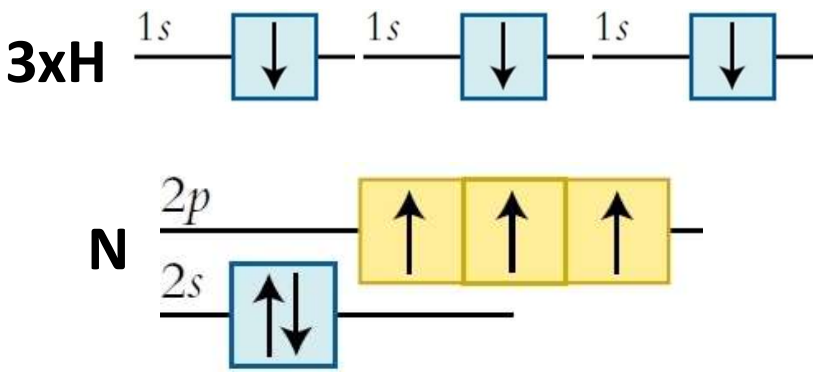
3. Formazione del legame di valenza



Questa descrizione della molecola è fatta *a posteriori*, ovvero conoscendo già sperimentalmente la geometria che la molecola ha.

Esempio: NH_3

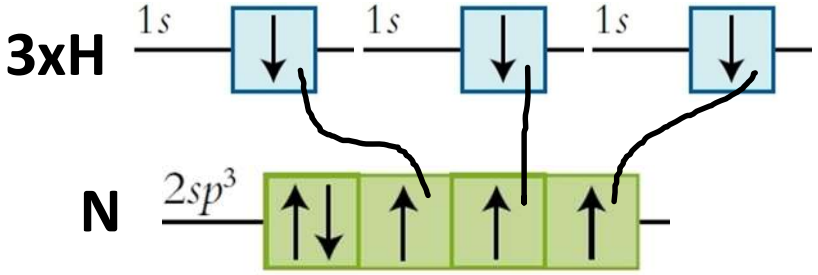
1. Consideriamo gli orbitali atomici



2. Consideriamo la geometria prevista dalla teoria VSEPR.
La molecola di ammoniaca ha una geometria piramidale trigonale, con un angolo di poco minore a 109.5°.
La geometria della molecola suggerisce di considerare un'ibridazione di tipo sp^3 per gli orbitali dell'azoto.



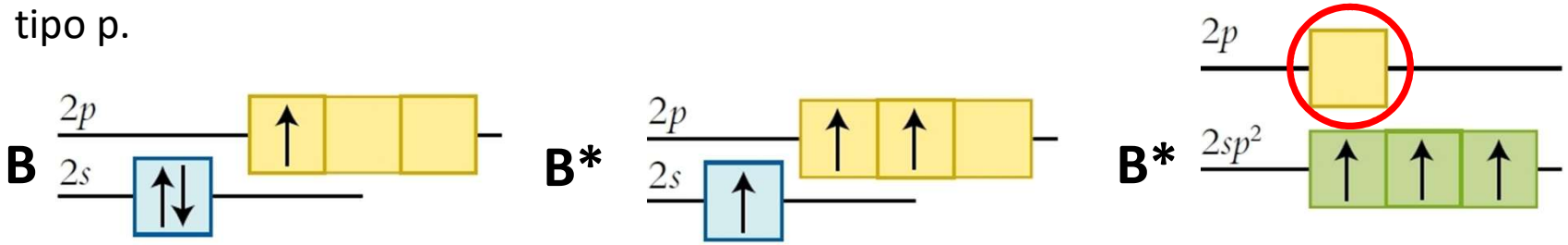
3. Formazione del legame di valenza



Gli orbitali ibridi possono essere occupati sia da coppie di legame che da coppie solitarie.

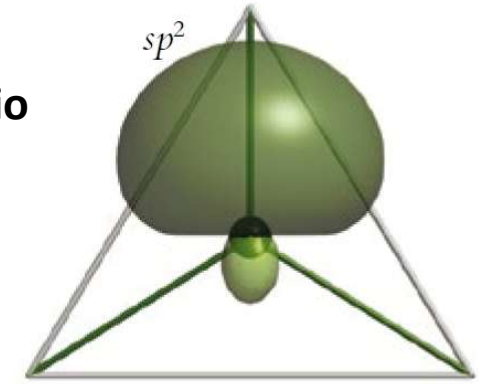
Orbitali ibridi sp^2

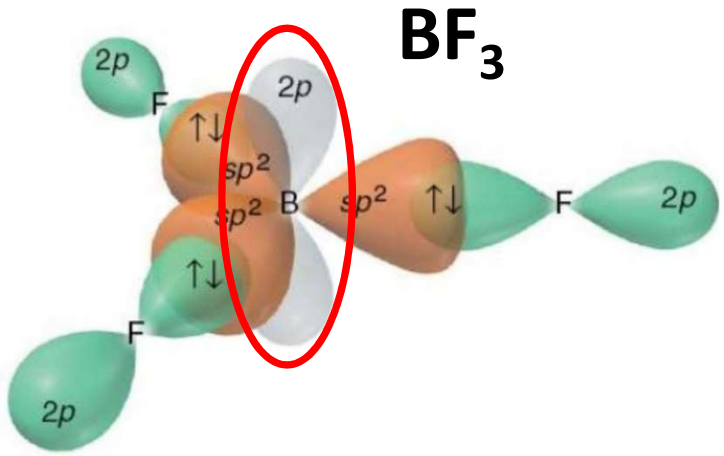
Nel caso di una molecola con una geometria trigonale planare, come ad esempio BF_3, la teoria del legame di valenza considera la formazione di un altro tipo di orbitali ibridi, che sono combinazione lineare di 1 orbitale di tipo s e 2 orbitali di tipo p.

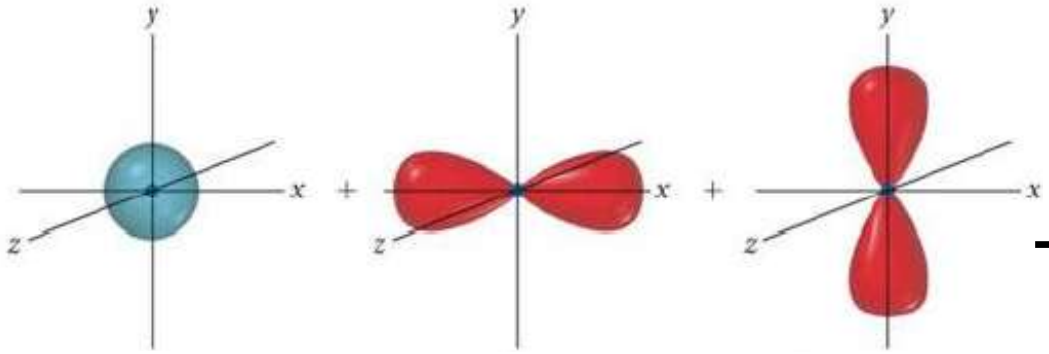


3 orbitali degeneri sp^2 si formano dalla combinazione di 3 orbitali atomici (1 s + 2 p).

Gli orbitali ibridi sp^2 si dispongono nello spazio lungo le direzioni di un triangolo planare.





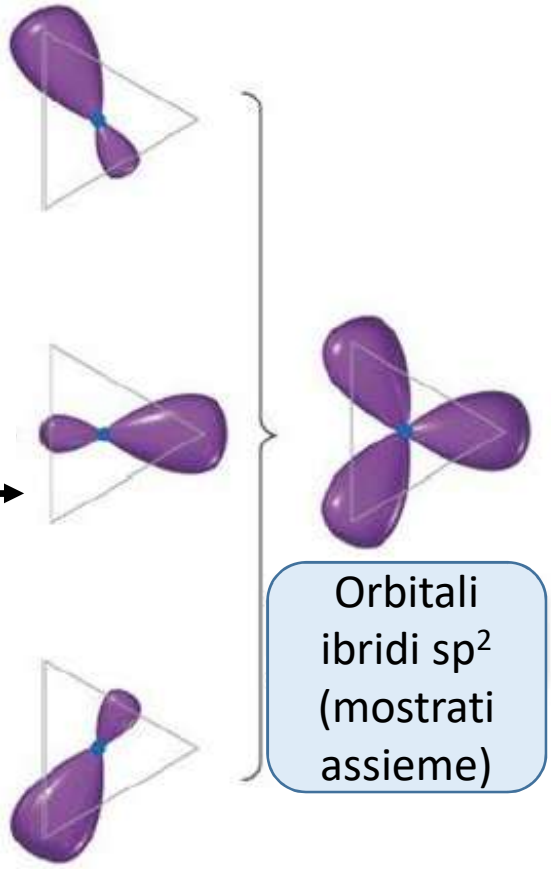


Orbitale s | Orbitale p_x | Orbitale p_y

Orbitali atomici non ibridizzati

In aggiunta: orbitale p perpendicolare al piano degli orbitali sp^2

Ibridazione

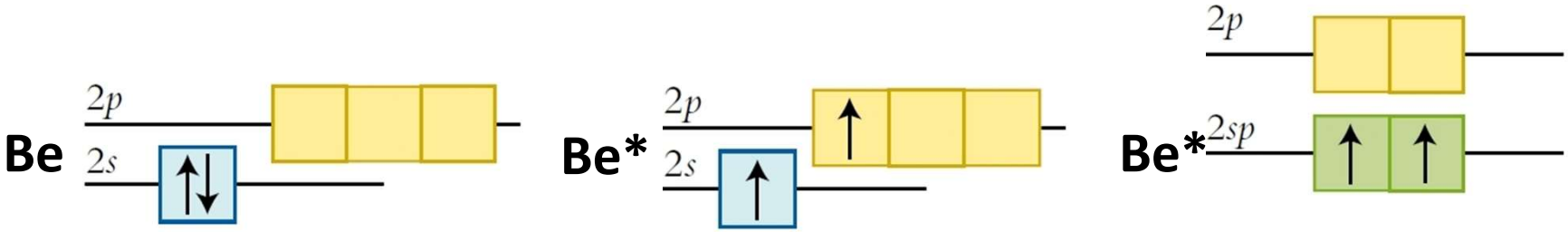


Orbitali ibridi sp^2 (mostrati assieme)

Orbitali ibridi sp^2 (mostrati separatamente)

Orbitali ibridi sp

Nel caso di una molecola con una geometria lineare, come ad esempio $BeCl_2$, la teoria del legame di valenza considera la formazione di orbitali ibridi che sono la combinazione di 1 orbitale di tipo s e 1 orbitale di tipo p.



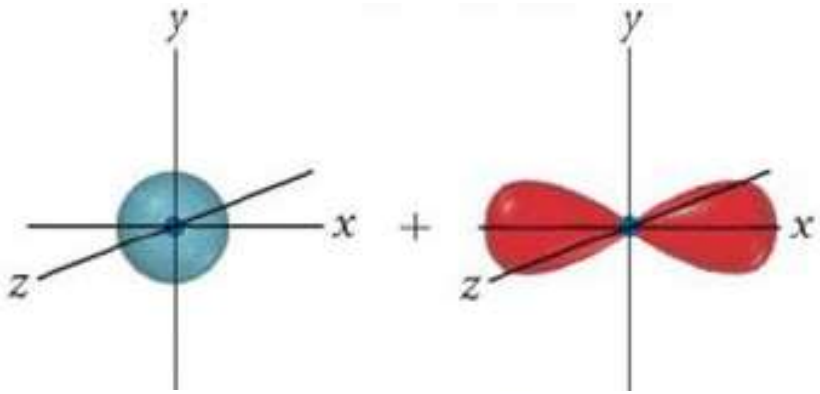
2 orbitali degeneri sp si formano dalla combinazione di 2 orbitali atomici (1 s + 1 p).



Gli orbitali ibridi sp si dispongono nello spazio in direzione lineare, con verso opposto l'uno rispetto all'altro.

$BeCl_2$



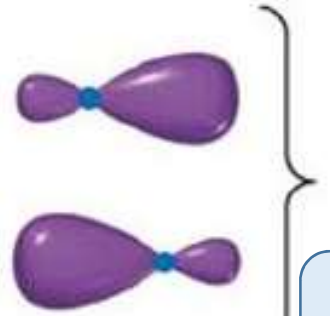


Orbitale s

Orbitale p_x

Orbitali atomici non ibridizzati

Ibridazione



Orbitali ibridi sp (mostrati separatamente)



Orbitali ibridi sp (mostrati assieme)

In aggiunta: 2 orbitali p perpendicolari alla direzione degli orbitali sp e perpendicolari tra loro

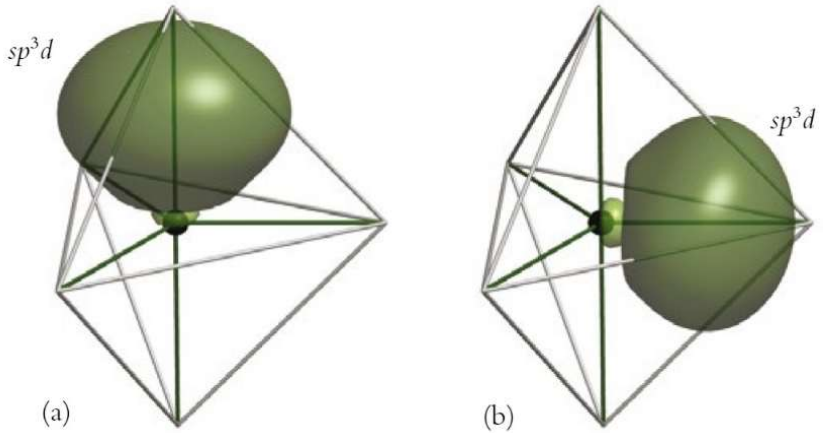
Orbitali ibridi sp^3d ed sp^3d^2

Nel caso delle geometrie bipiramidale trigonale e ottaedrica, la teoria VSEPR prevede un'espansione dell'ottetto utilizzando gli orbitali di tipo d a bassa energia (quando questi sono presenti). La teoria del legame di valenza, in questo caso, descrive la formazione di:

<u>Geometria bipiramidale trigonale</u>:

5 orbitali ibridi sp^3d

1 s + 3 p + 1 d = 5 sp^3d



Orbitali sp^3d

<u>Geometria ottaedrica</u>:

6 orbitali ibridi sp^3d^2

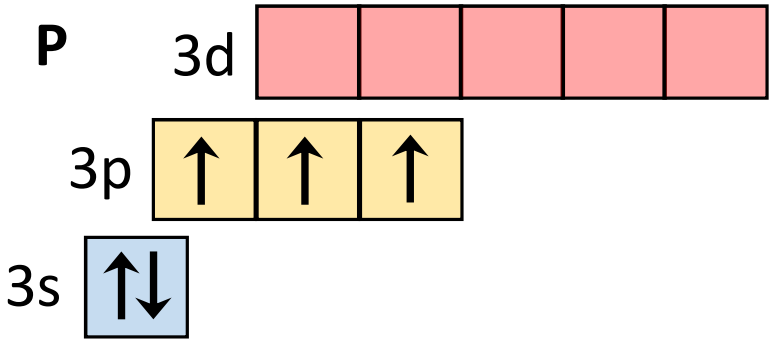
1 s + 3 p + 2 d = 6 sp^3d^2

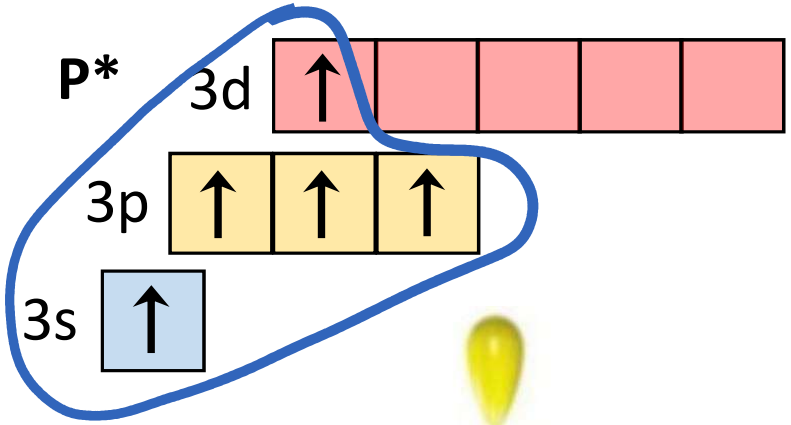


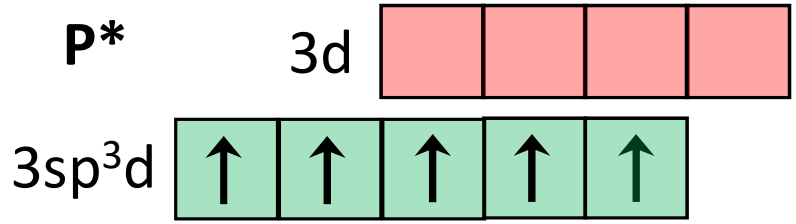
Orbitali sp^3d^2

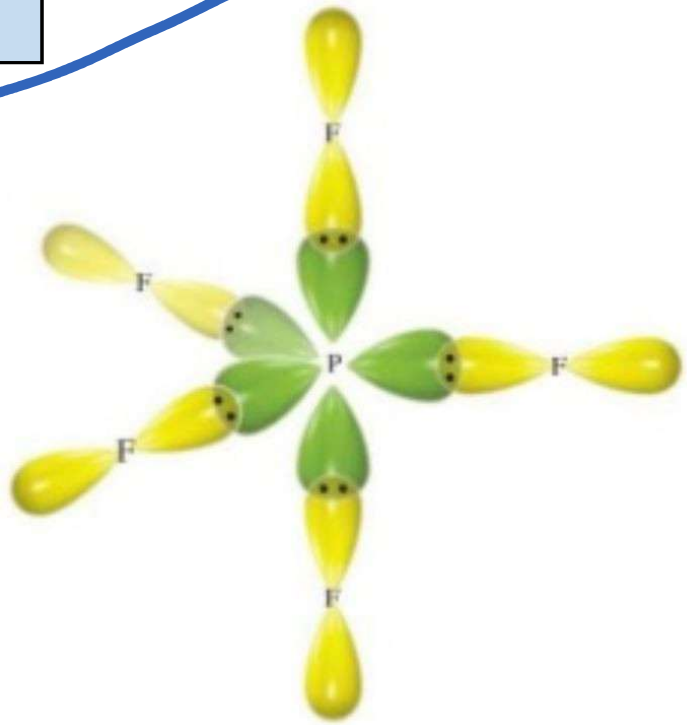
Esempio: PF_5

La teoria VSEPR prevede che questa molecola abbia una geometria bipiramidale trigonale. Nell'applicazione della teoria di valenza si prevede quindi la formazione di orbitali sp^3d.



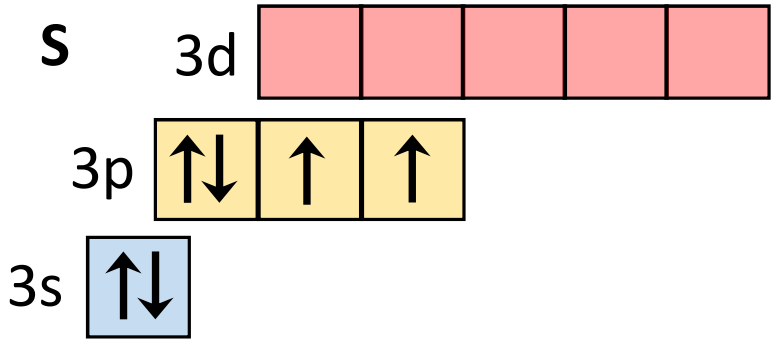


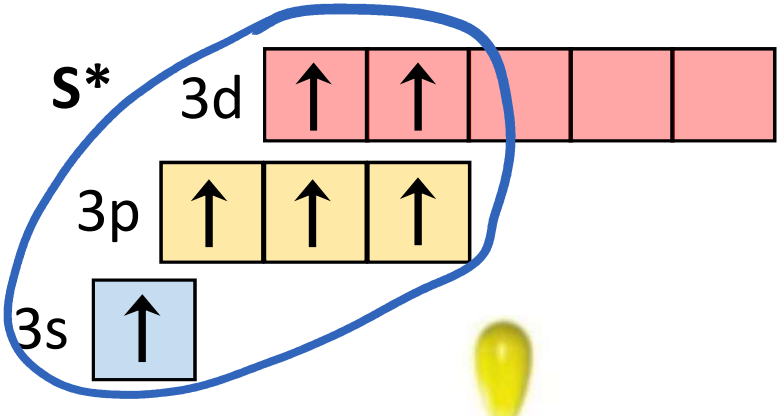


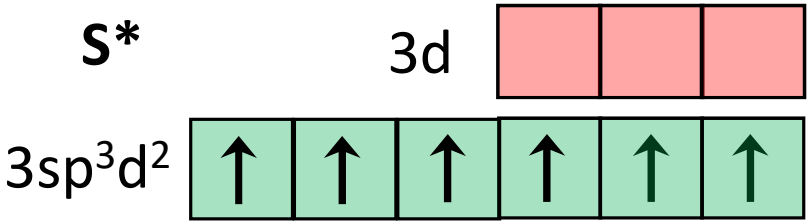


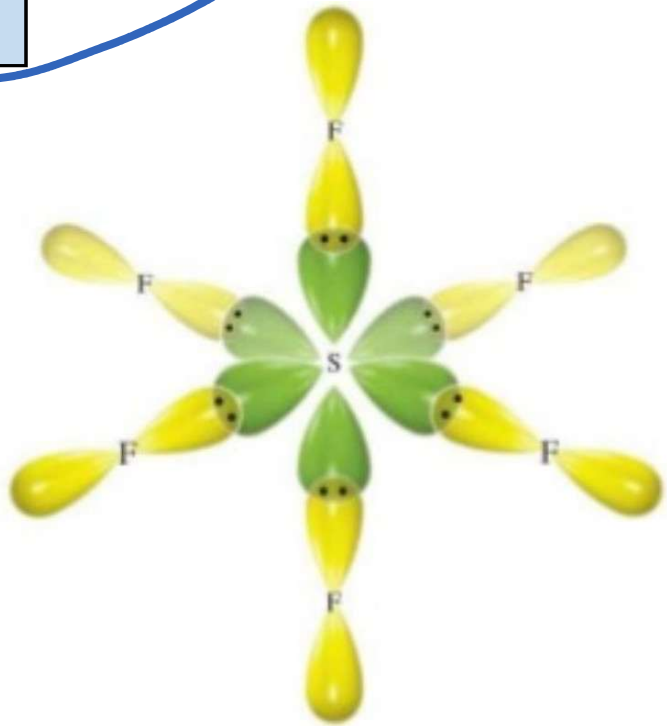
Esempio: SF_6

La teoria VSEPR prevede che questa molecola abbia una geometria ottaedrica. Nell'applicazione della teoria di valenza si prevede quindi la formazione di orbitali sp^3d^2.









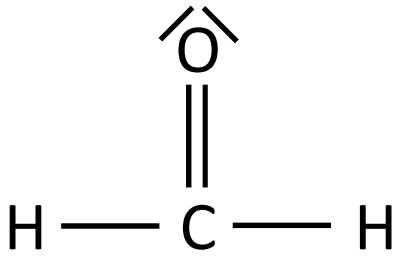
Legami multipli

Nella teoria del legame di valenza per la formazione di un legame deve esserci la sovrapposizione di orbitali atomici. Nel legame σ, tale sovrapposizione è lungo l'asse che congiunge i due nuclei, ma tra 2 atomi non è possibile avere più di un legame σ, perché in questo caso gli orbitali dovrebbero occupare esattamente lo stesso spazio.

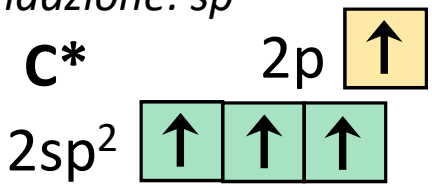
Nei legami doppi, il secondo legame è dato dalla sovrapposizione laterale di due orbitali di tipo p tra loro paralleli: il legame π. La sovrapposizione laterale è meno efficace rispetto a quella del legame σ, quindi i legami di tipo π sono meno forti dei legami σ. Un legame π si forma solo se è già presente un legame σ.

Nei legami tripli, sono presenti due coppie di orbitali di tipo p paralleli si formano due legami π, tra loro perpendicolari.

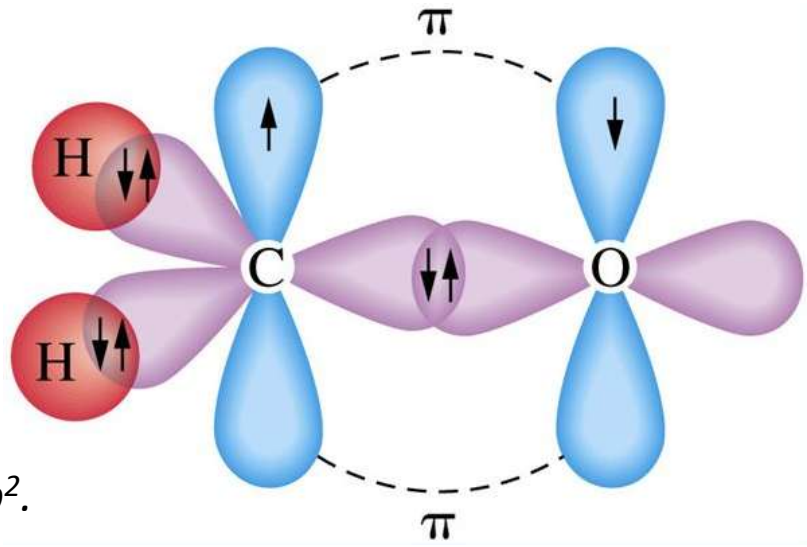
Ad esempio: CH_2O (formaldeide)



Geometria: trigonale planare.
Ibridazione: sp^2



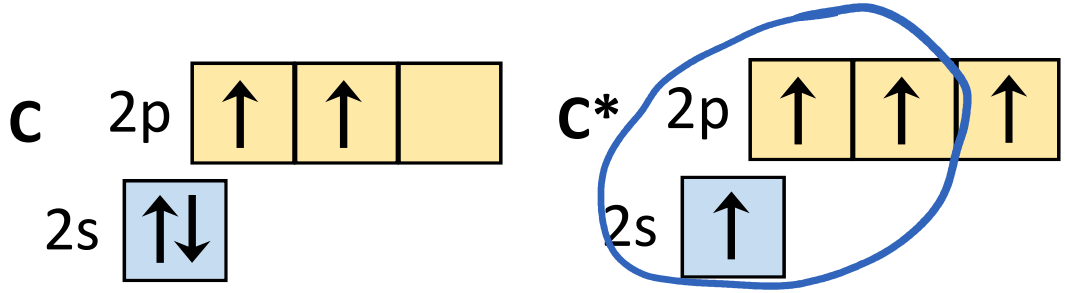
Rimane un orbitale p perpendicolare agli orbitali sp^2.

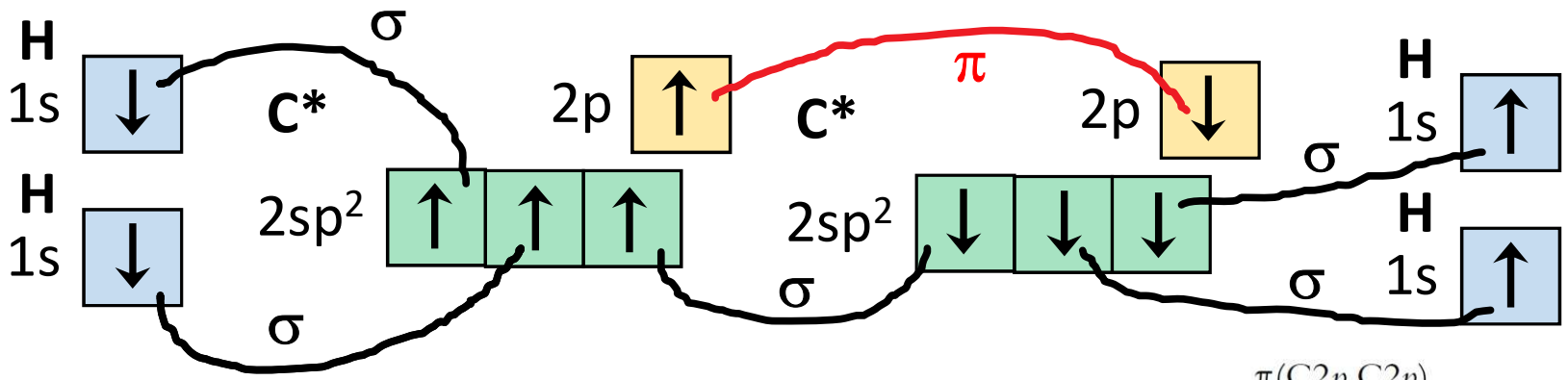


Esempio: C_2H_4

Geometria prevista attorno ad ogni atomo di C: planare trigonale.

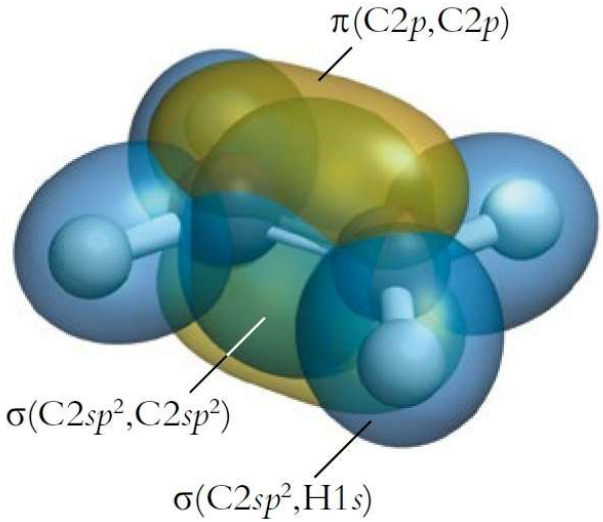
Ibridazione prevista: sp^2.





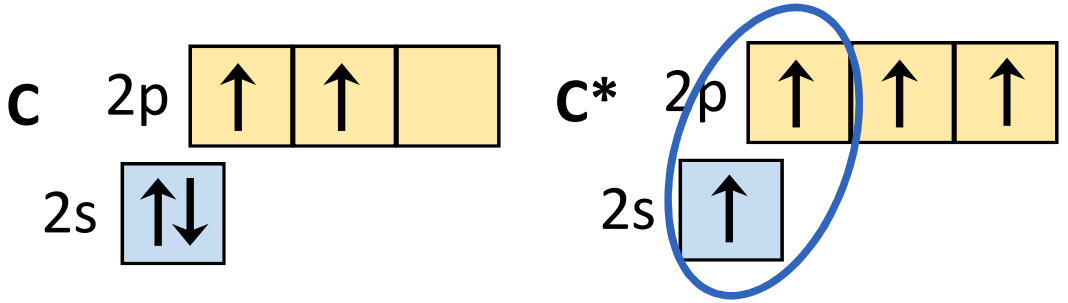
Nella molecola di etilene sono presenti 4 legami di tipo σ tra gli atomi di carbonio e gli atomi di idrogeno. Inoltre, gli atomi di carbonio sono tra loro legati da un legame doppio, costituito da un legame di tipo σ e uno di tipo π.

La presenza del legame π impedisce la rotazione attorno al legame C-C e rende la molecola planare.



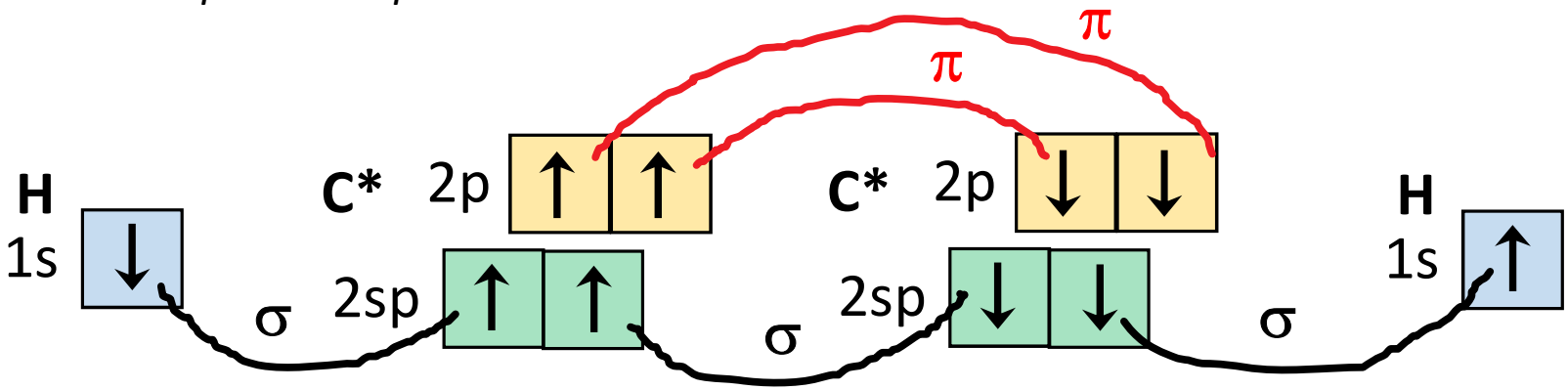
Esempio: C_2H_2

H — C ≡ C — H

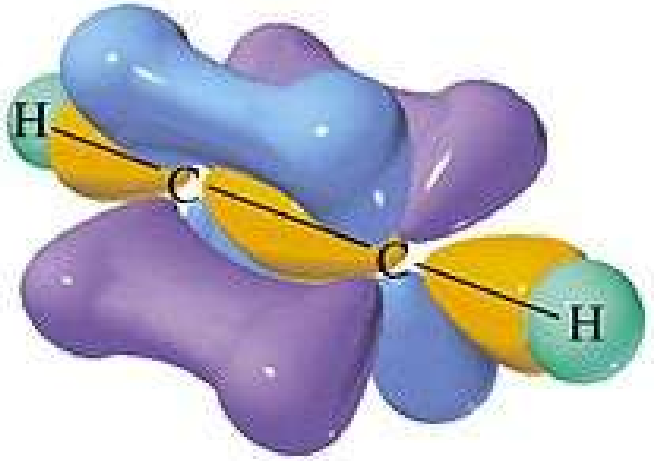


Geometria prevista: lineare.

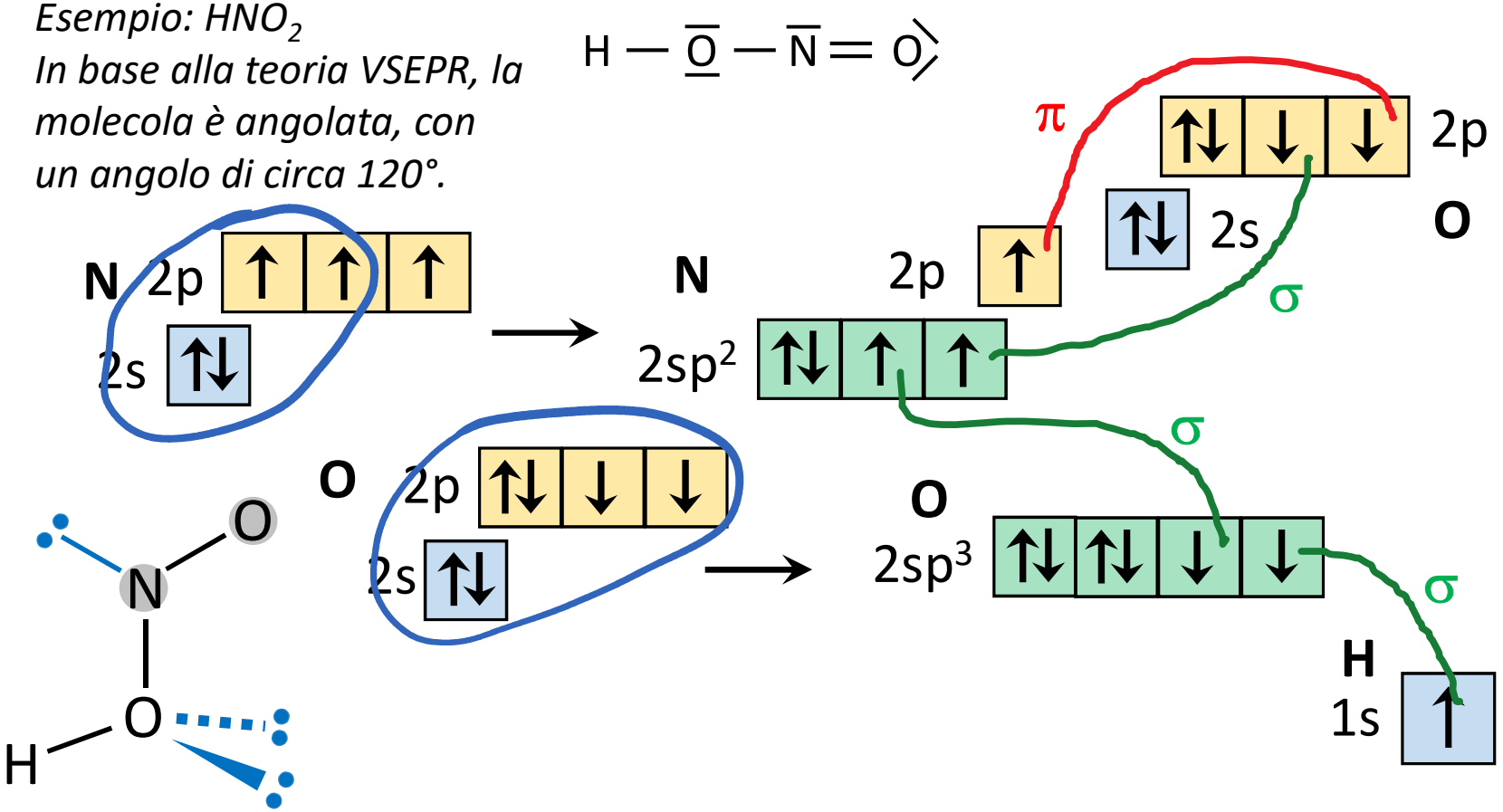
Ibridazione prevista: sp.



Nella molecola di acetilene sono presenti 2 legami di tipo σ tra gli atomi di carbonio e gli atomi di idrogeno. Inoltre, gli atomi di carbonio sono tra loro legati da un legame triplo, costituito da un legame di tipo σ e due di tipo π.



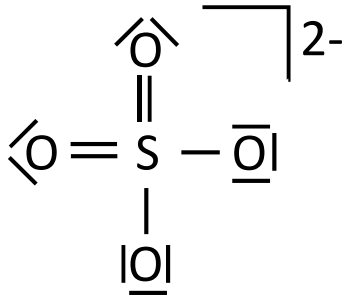
Esempio: HNO_2
In base alla teoria VSEPR, la molecola è angolata, con un angolo di circa 120°.

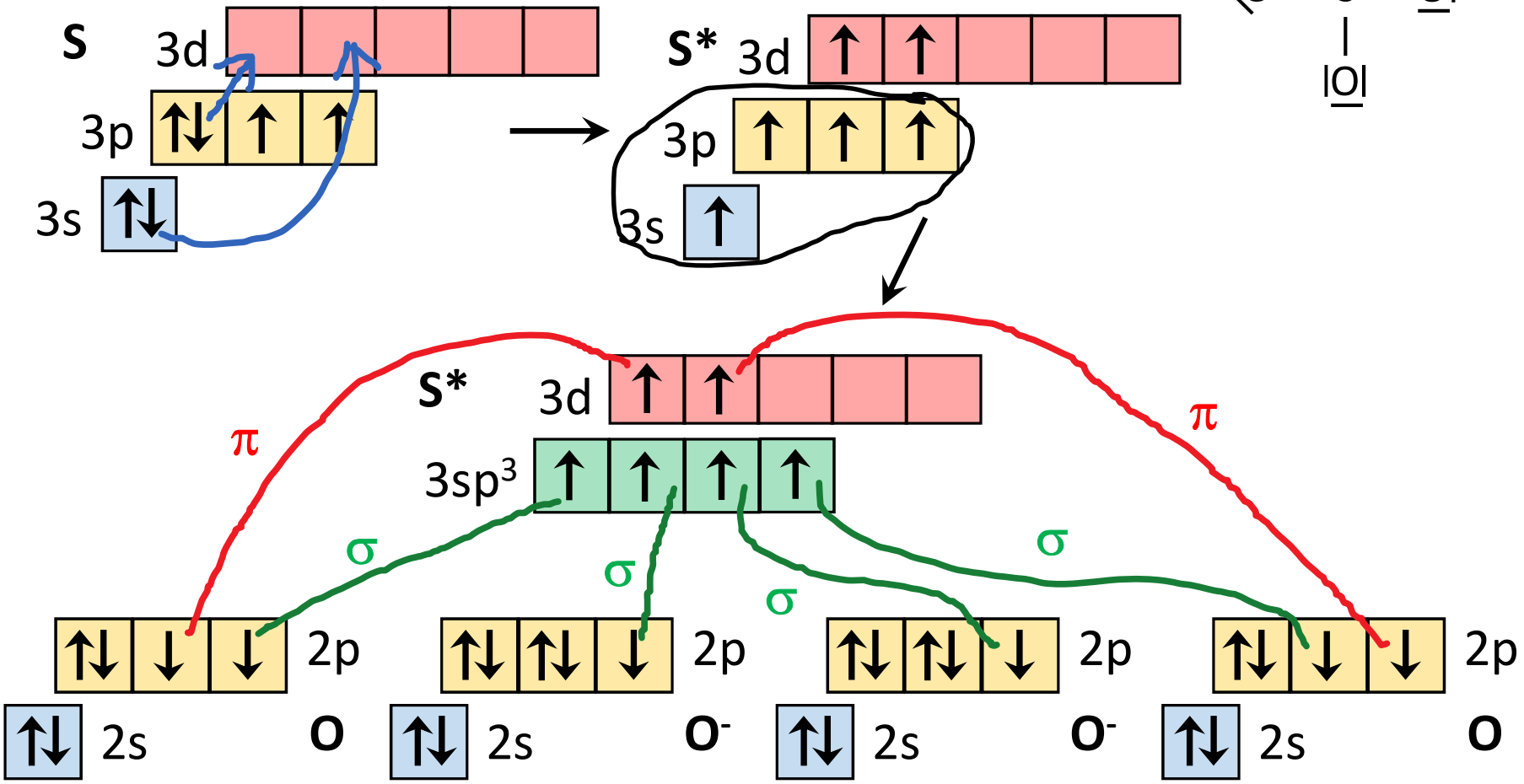


Nella molecola di acido nitrico si formano 2 legami σ tra gli atomi di ossigeno e l'atomo di azoto, che ha orbitali ibridizzati sp^2. Inoltre, si forma un ulteriore legame σ tra un atomo di ossigeno e l'atomo di idrogeno. Gli orbitali ibridizzati dell'atomo di N si trovano su un piano, a 120° l'uno dall'altro. In aggiunta, questo atomo possiede anche un orbitale p perpendicolare al piano, con cui forma un legame di tipo π con l'ossigeno terminale.

Esempio: SO_4^{2-}

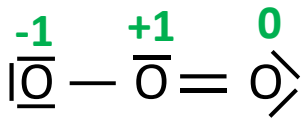
In base alla teoria VSEPR, lo ione è tetraedrico, con angoli di legame circa 109.5°.

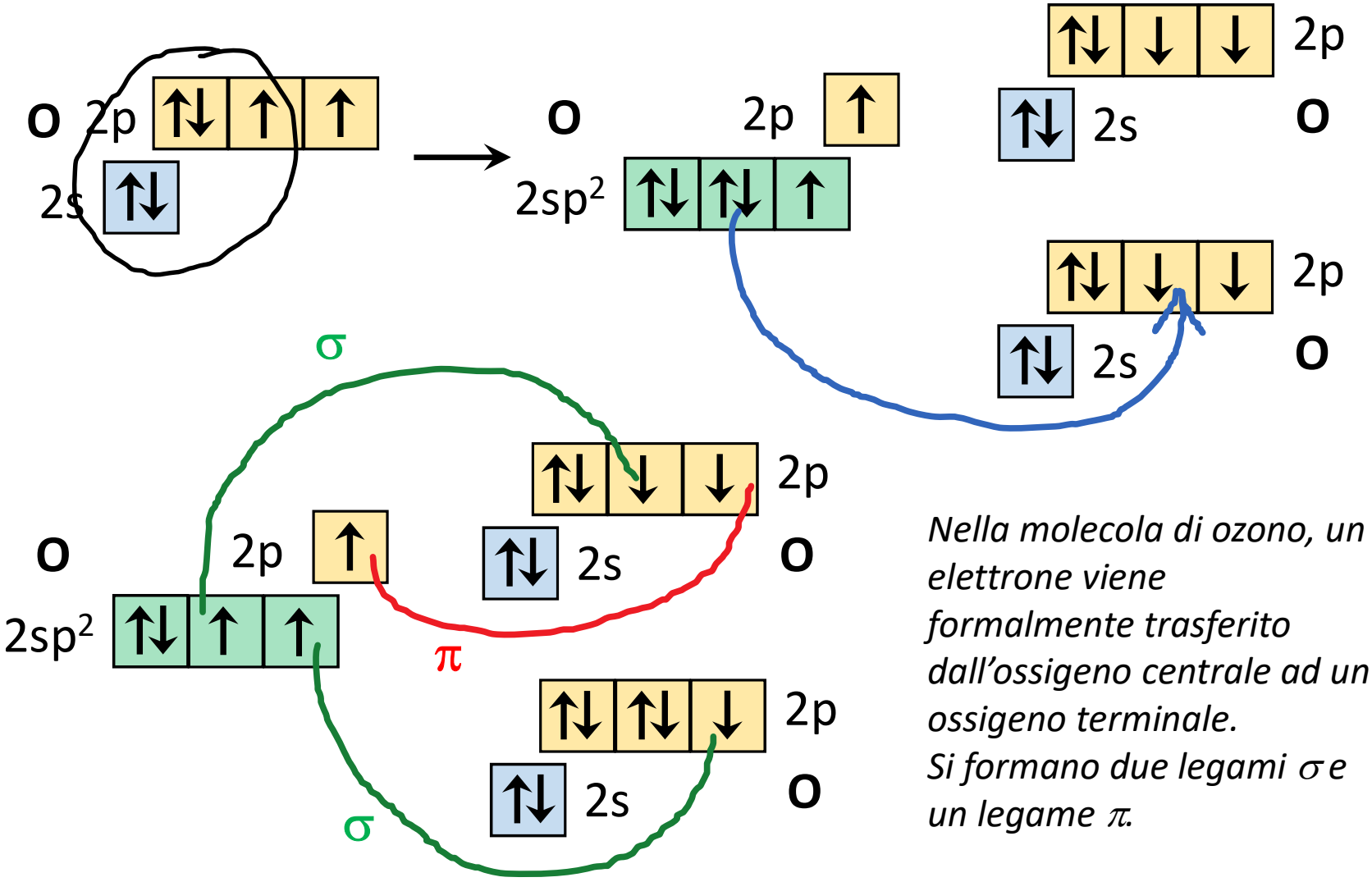




Lo ione ha 4 legami σ tra lo zolfo e ciascuno degli atomi di ossigeno. In aggiunta si formano 2 legami π con due ossigeni. Gli altri due ossigeni hanno un elettrone in più (carica formale -1).

Esempio: O_3
In base alla teoria VSEPR, la molecola è angolata, con un angolo di circa 120°.

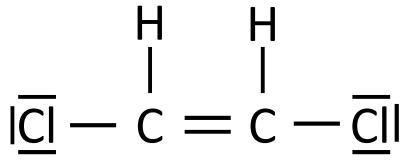




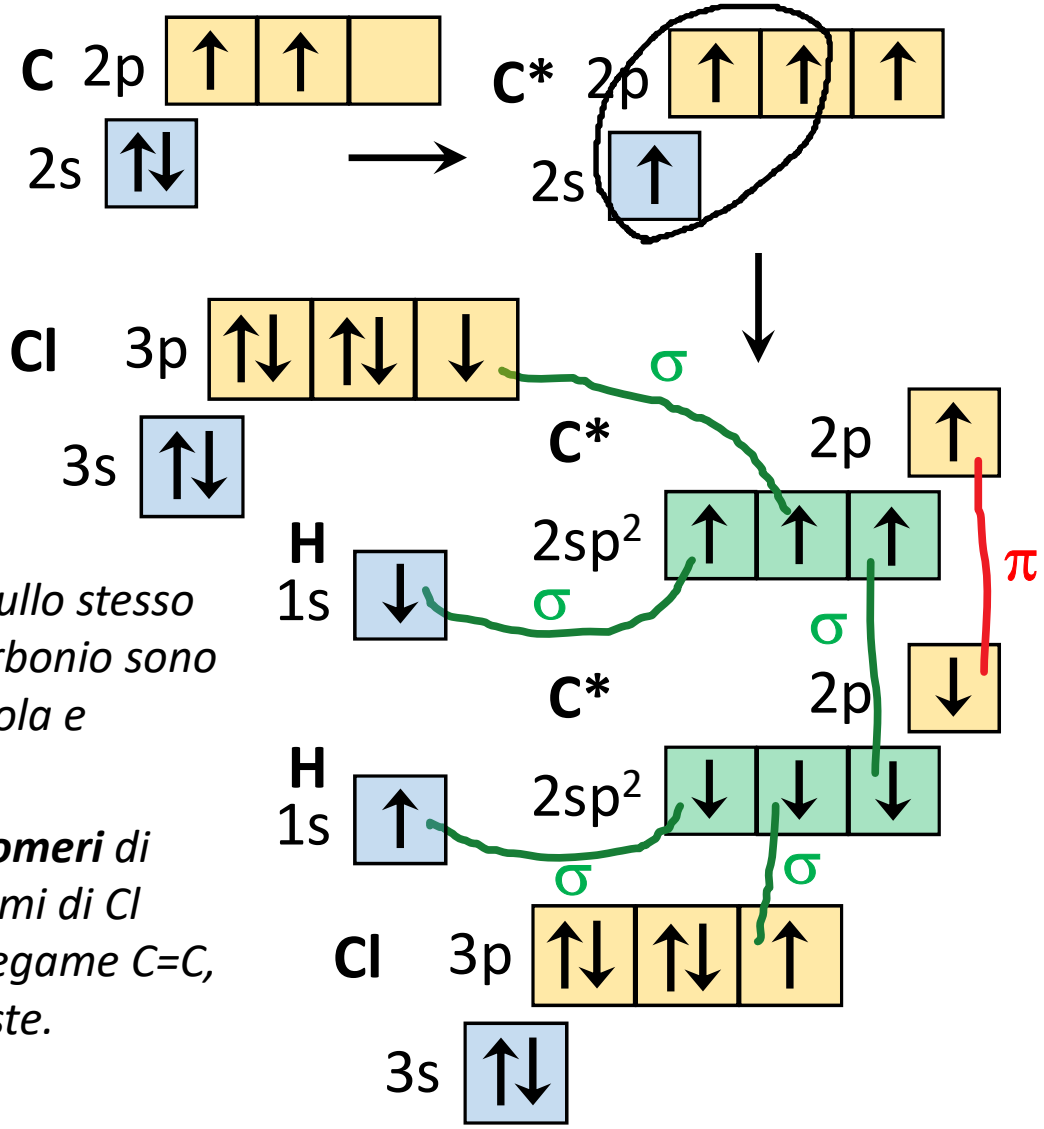
Nella molecola di ozono, un elettrone viene formalmente trasferito dall'ossigeno centrale ad un ossigeno terminale.
Si formano due legami σ e un legame π.

Esempio: $C_2H_2Cl_2$ 1,2-dicloroetene

In base alla teoria VSEPR, la molecola è planare, con una geometria trigonale attorno ai carboni e angoli di legame di circa 120°.



La teoria del legame di valenza prevede che in questa molecola siano presenti 4 legami di tipo σ tra atomi di C e atomi di Cl e di H. Inoltre è presente un legame doppio C=C, formato da σ e π.

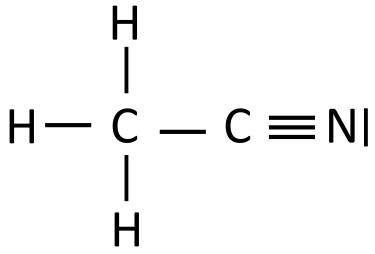


I atomi di C, Cl e H si trovano tutti sullo stesso piano. 2 orbitali p degli atomi di carbonio sono perpendicolari al piano della molecola e formano un legame π.

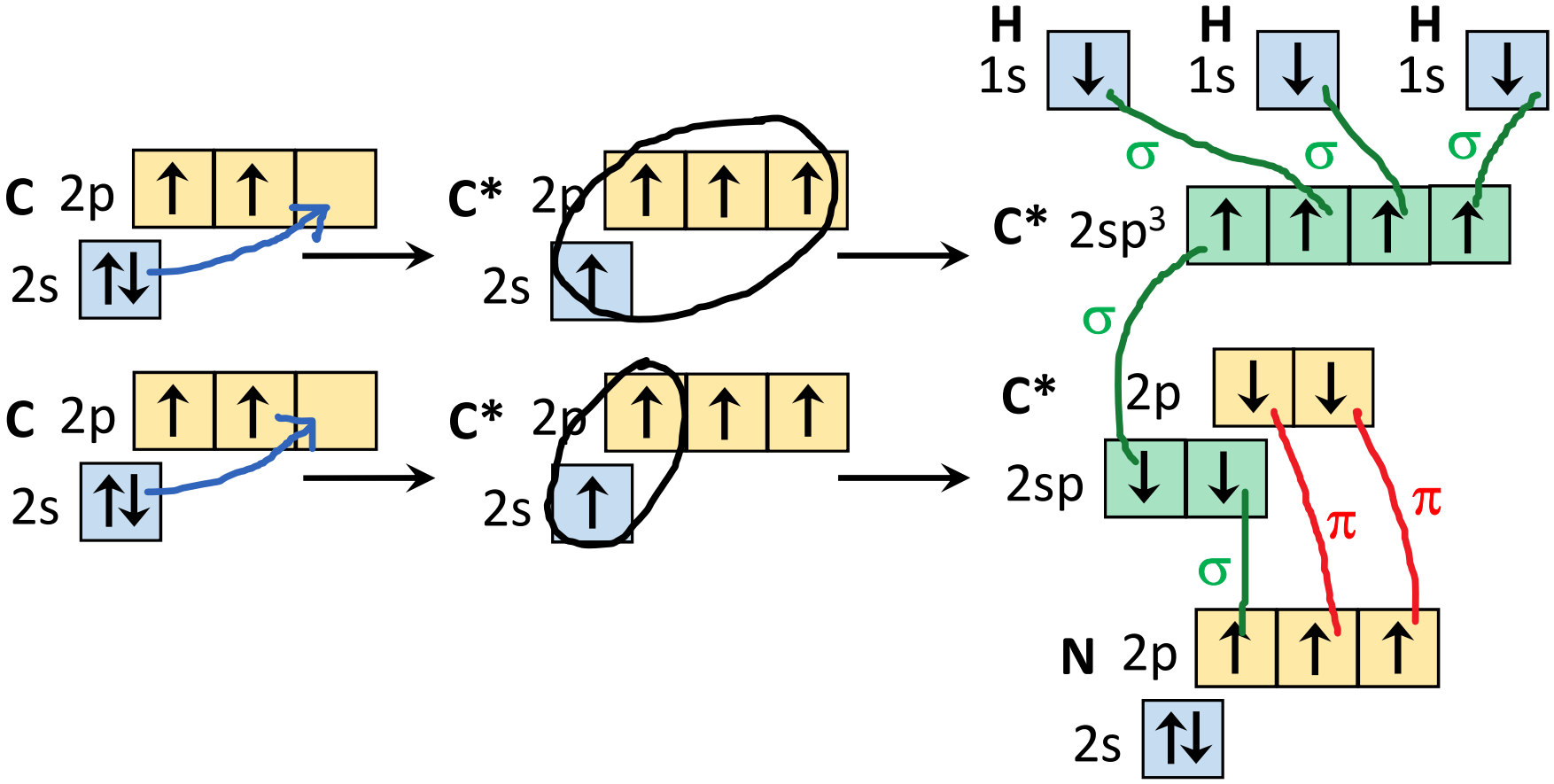
*A causa del legame π, esistono 2 **isomeri** di questa molecola: il **cis**, in cui gli atomi di Cl sono dalla stessa parte rispetto al legame C=C, e il **trans**, in cui sono da parti opposte.*

Esempio: CH_3CN (acetonitrile)

$Ne^- = 4 + (3 \times 1) + 4 + 5 = 16 \rightarrow$ 8 coppie



Il primo atomo di carbonio ha attorno a sè 4 coppie stutturali di legame, quindi una geometria tetraedrica. Il secondo atomo di carbonio ha 2 coppie strutturali, quindi una geometria lineare.



Esempio: C_6H_6 (benzene)

