

www.unidocs.it

www.unidocs.it

www.



www.unidocs.it

www.unidocs.it



www.unidocs.it

www.unidocs.it



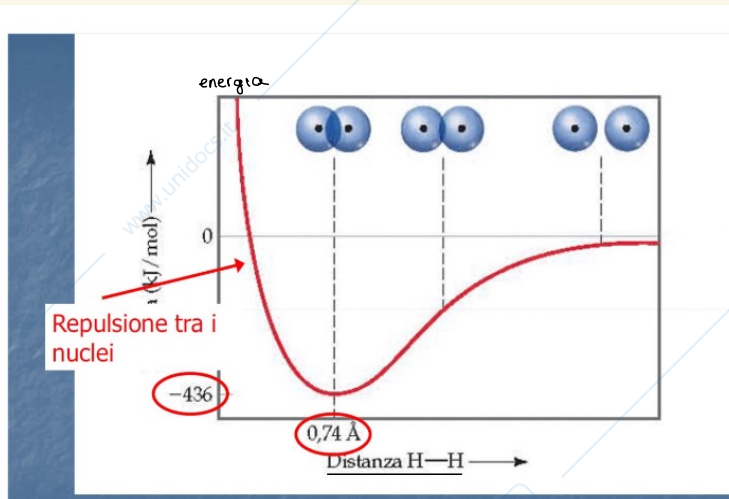
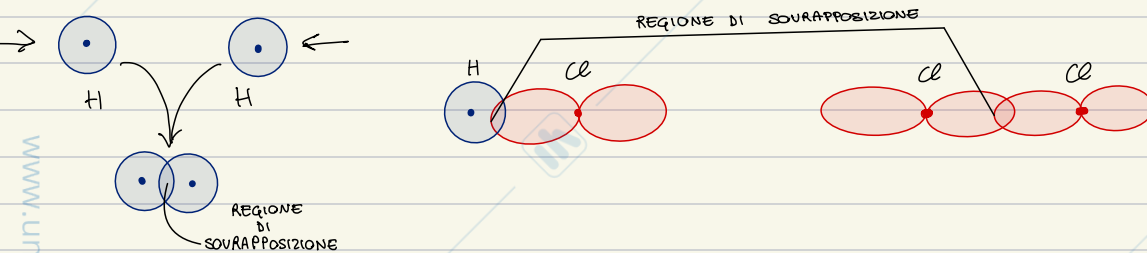
www.unidocs.it

www.unidocs.it

TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

La sovrapposizione (combinazione) di due orbitali atomici di atomi diversi genera un nuovo orbitale (molecolare)

Anche gli orbitali molecolari possono contenere. Solo due elettroni e con spin opposti



Più li avvicinano più l'energia si abbassa, perché nell'avvicinarsi l'atomo A attrarrà L'elettrone dell'atomo B. Perché se li avvicino troppo i protoni si respingeranno. Due atomi si legano solamente se c'è un vantaggio energetico

Per le molecole poliatomiche, se c'è solamente la sovrapposizione non sempre porta ad un legame. Un elemento come il Be (berillio), che ha due elettroni in un orbitale s, non dovrebbe poter formare legami perché l'orbitale è già pieno. E' possibile promuovere un elettrone da un orbitale pieno (s) ad un orbitale vuoto (p) per renderli entrambi disponibili alla formazione di legami, ma gli orbitali hanno un'orientazione nello spazio

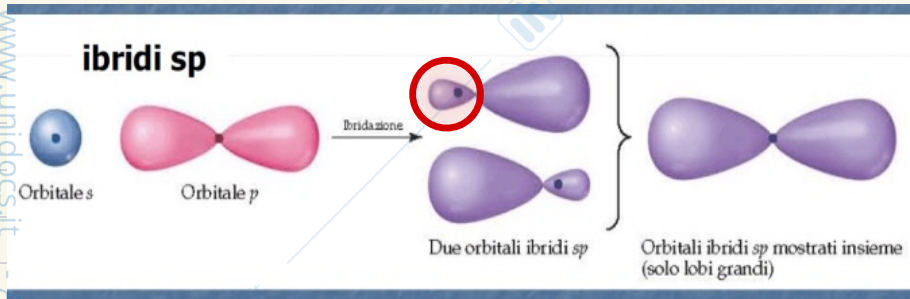
nello spazio che vincolerebbe le molecole ad avere un angolo di 90 gradi per usarli.

ORBITALI IBRIDI

Numero di orbitali ibridi deve corrispondere al numero di orbitali da cui siamo partiti

La combinazione lineare di due orbitali atomi ci genera un nuovo orbitale ibrido

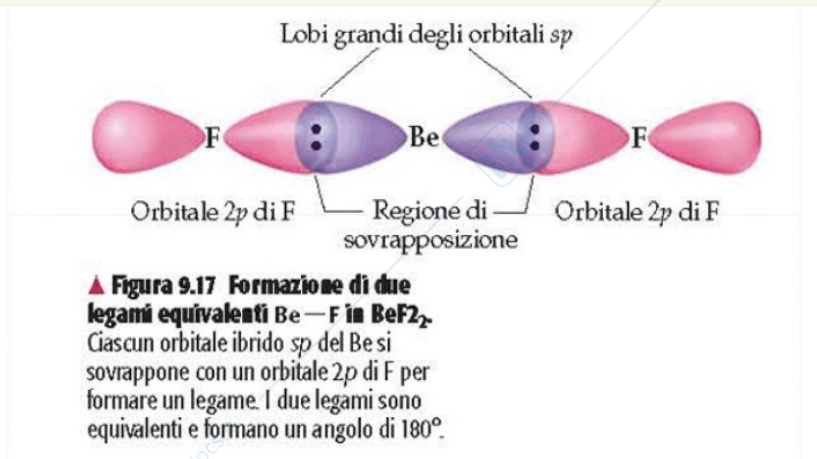
→ ibridazione degli orbitali



Perché ho sommato le funzioni d'onda prima di averle elevate al quadrato

Il lobo piccolo non ha nessuna influenza nella quasi totalità dei casi. L'energia di un orbitale ibrido sp è intermedia tra quella di un orbitale s e quella di uno p

Usando gli ibridi sp il Be può formare due legami equivalenti e a 180 gradi, come osservato sperimentalmente



Combinando l'orbitale s con due orbitali p si ottengono tre orbitali disposti nel piano e a 120 gradi tra loro (sp^2). Immaginiamo di mescolarne solamente due (asse a e x), andando a fare somma punto a punto, ecc..., devo ottenere tre orbitali ibridi di forma diversa partendo da tre orbitali atomici. Si adagiano quindi sui vertici di un triangolo equilatero, ci potrà mettere 6 orbitali (trigonale planare)

L'ultimo caso è sp^3 che nasce dall'incrocio tra un orbitale s e tre p (asse x, y, z), ottengo 4 orbitali liberi (tetraedro) quindi tutte le molecole rappresentate da un atomo centrale e quattro lobi (so forma una molecola d'acqua perché è l'ossigeno che si ibrida sp^3)



TABELLA 9.4 • Insieme geometrici caratteristici dell'insieme di orbitali ibridi.

Insieme di orbitali atomici	Insieme di orbitali ibridi	Geometria	Esempi
s, p	Due sp	Lineare (180°)	BeF ₂ , HgCl ₂
s, p, p	Tre sp ²	Trigonale planare (120°)	BF ₃ , SO ₂
s, p, p, p	Quattro sp ³	Tetraedrica (109,5°)	CH ₄ , NH ₃ , H ₂ O, NH ₄ ⁺
s, p, p, p, d	Cinque sp ³ d	Trigonale bipiramidale (90°, 120°)	PF ₅ , SF ₄ , BrF ₅
s, p, p, p, d, d	Six sp ³ d ²	Ottadrica (90°)	SF ₆ , ClF ₃ , XeF ₄ , PF ₆ ⁻

Per descrivere una struttura trigonale bipiramidale ho bisogno di 5 orbitali: devo usare un orbitale d

→ ibridi sp^3d

Per una geometria ottaedrica ho bisogno di 6 orbitali

→ ibridi sp^3d^2

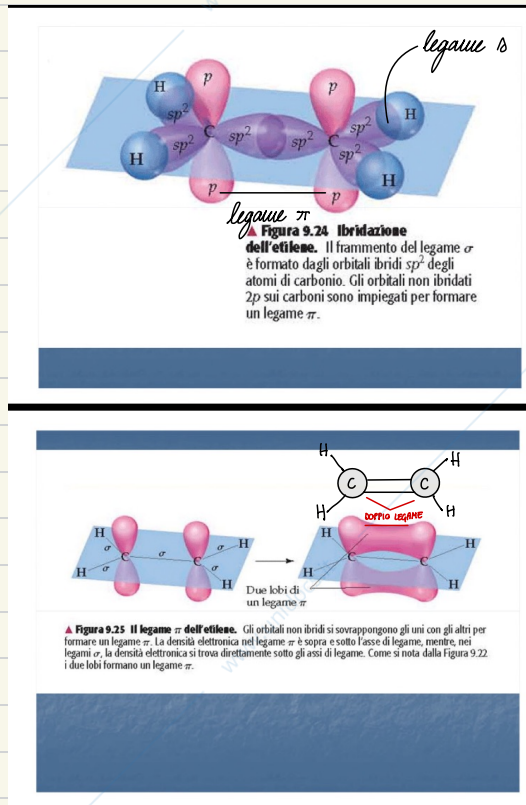
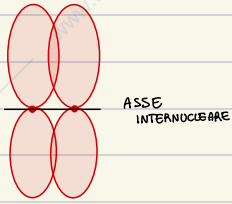
O3: ibridazione dell'ossigeno che

c'è dentro, struttura di lewis,

intorno elettronico, polarità?

DOPPI LEGAMI (legami pigreco)

Legame lato-lato, due intersezioni



ORBITALI MOLECOLARI

L'approccio del legame di valenza è immediato, ma non riesce a spiegare molte caratteristiche delle molecole, inclusi gli spettri

elettronici (assorbimento di raggi UV). Il modello degli orbitali molecolari sfrutta il tipo di combinazioni lineari che abbiamo visto per gli ibridi,

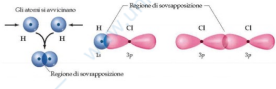
ma lo estende ad atomi differenti. Il fatto che ci sia un nodo implica che la densità elettronica sia ancora minore che se i due orbitali non si

mescolassero. La repulsione tra i nuclei sarà quindi maggiore. Sigma star serve per indicare che il legame sigma è un antilegame (si alzerà

in energia con la stessa energia con cui abbiamo stabilizzato la molecola antilegante).

DOMANDA ESAME!!!

Modello del legame di valenza



Legame = **sovrapposizione** di orbitali atomici

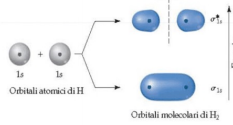
Elettroni localizzati sul legame tra 2 atomi

Perfezionata tramite il concetto di ibridazione

Spiega bene lunghezze di legame, angoli e differenza tra legame σ e π

Non riesce a spiegare paramagnetismo di O_2 o assorbimento di radiazione UV

Modello degli orbitali molecolari



Combinazione lineare di orbitali atomici

$$\Psi_{H_2} = c_1 \Psi_{1s} + c_2 \Psi_{1s}$$

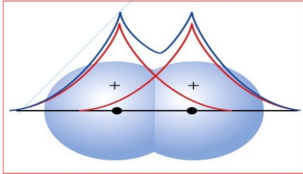
Elettroni posizionati in **orbitali molecolari** *non sono + e - positivi o negativi*

Presenza di orbitali **leganti** e **antileganti**

Permette di ricavare ordine di legame e spiegare tutte le altre proprietà molecolari

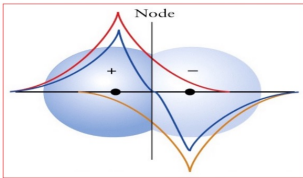
$$\Psi = \Psi_{A1s} + \Psi_{B1s}$$

Orbitale legante



$$\Psi = \Psi_{A1s} - \Psi_{B1s}$$

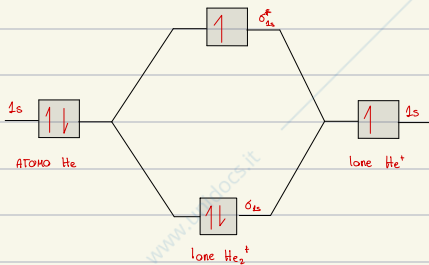
Orbitale antilegante



Se è antilegante allora vuol dire che è distruttiva quindi positiva e negativa, si crea quindi un nodo

RIEMPIMENTO DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

Le regole non cambiano, si possono mettere solamente due elettroni per ogni quadratino. La molecola He_2 non può esistere, ma lo ione He_2^+ sì, perché l'effetto di un solo elettore in un orbitale di antilegame non compensa l'effetto positivo di due elettroni in quello di legame

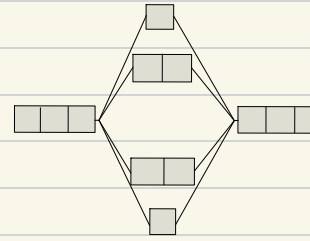
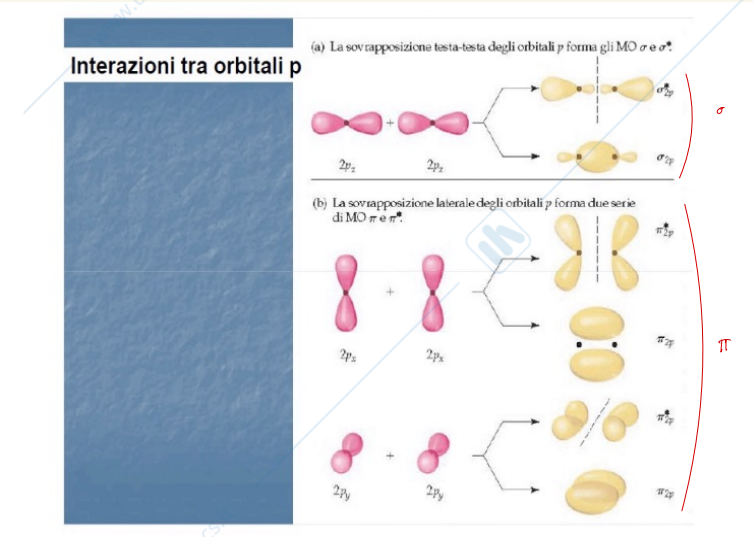


Si può andare a determinare l'ordine di legame (definito come la metà degli elettroni in orbitali di legame meno la metà degli elettroni in orbitali di antilegame). Questo è in accordo con il fatto che un legame è costituito da due elettroni

$$He_2^+ = \frac{1}{2} (2 - 1) = \frac{1}{2}$$

INTERAZIONI TRA ORBITALI P

La base fondamentale per il trattamento degli orbitali p è sulla la loro forma (3 bilioni appoggiati sul piano)



PARAMAGNETISMO: se i due elettroni sono spaiati allora generano un campo elettromagnetico, se invece hanno elettroni accoppiati si chiamano diamagnetiche

(Importante: come scrivere un atomo in scala, slide 37 di 42, lezione 11)