

7.1 LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA INDICA CHE I LEGAMI SI FORMANO PER SOVRAPPOSIZIONE DEGLI ORBITALI

Le strutture di Lewis non ci dicono nulla sul *perché* i legami covalenti si formano, né di *come* gli elettroni sono condivisi fra gli atomi. La teoria VSEPR, per quanto accurata e utile per prevedere la geometria delle molecole, non è in grado di spiegare *perché* gli elettroni dei domini si dispongono nello spazio in modo da evitarsi reciprocamente.

Quindi, anche se questi semplici modelli sono di grande utilità, per comprendere a fondo il legame covalente e i fattori che determinano la geometria molecolare è necessario fare ricorso ad altre teorie.

7.1 LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA INDICA CHE I LEGAMI SI FORMANO PER SOVRAPPOSIZIONE DEGLI ORBITALI

Esistono fondamentalmente due teorie sul legame covalente che sono, per molti aspetti, complementari fra loro: la **teoria del legame di valenza** (o **teoria VB**, dall'inglese *Valence Bond*) e la **teoria dell'orbitale molecolare** (o **teoria MO**, dall'inglese *Molecular Orbital*). Queste differiscono principalmente per il modo con cui è costruito il modello teorico del legame covalente.

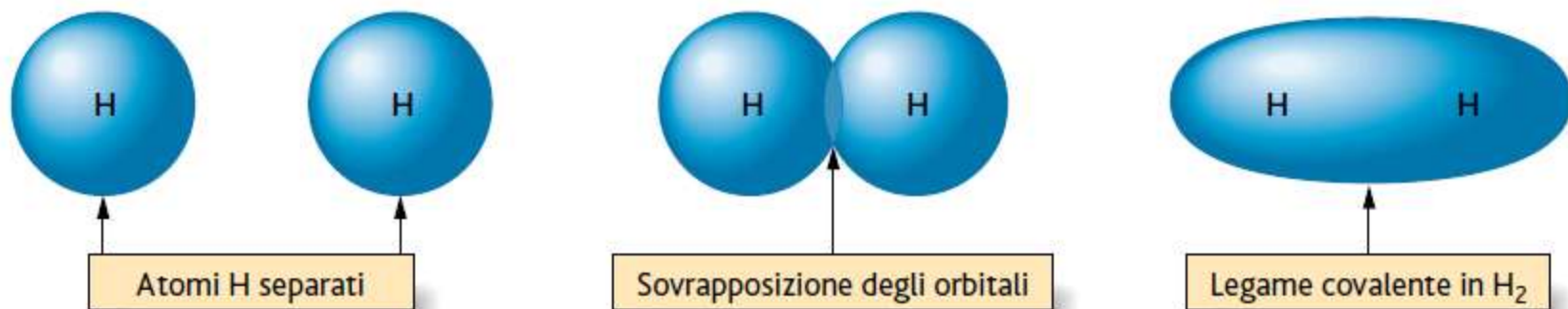
- La teoria del legame di valenza ipotizza singoli atomi, ciascuno con i suoi elettroni e orbitali che, unendosi, formano i legami covalenti delle molecole.
- Invece, la teoria dell'orbitale molecolare considera le molecole come un insieme di nuclei carichi positivamente, circondati da elettroni che occupano una serie di *orbitali molecolari*, proprio come gli elettroni di un atomo occupano gli *orbitali atomici*.

(In un certo senso, questa teoria interpreta l'atomo come un caso particolare di molecola, in cui è presente un solo centro positivo.)

7.1 LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA INDICA CHE I LEGAMI SI FORMANO PER SOVRAPPOSIZIONE DEGLI ORBITALI

Secondo la teoria VB, fra due atomi si forma un legame quando **una coppia di elettroni con spin appaiati** (o paralleli) viene condivisa per **sovrapposizione** di due orbitali atomici, uno per ciascuno dei due atomi legati. Il termine **sovrapposizione di orbitali** indica che i due orbitali condividono in parte lo stesso spazio.

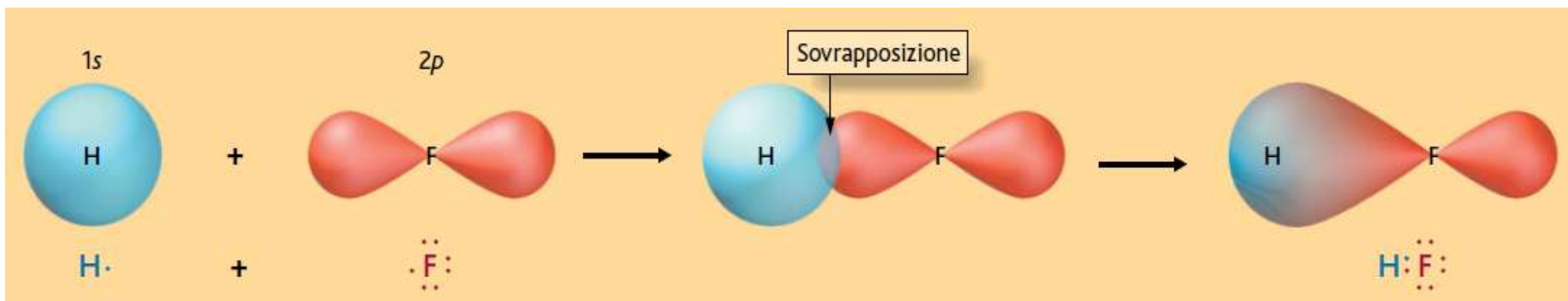
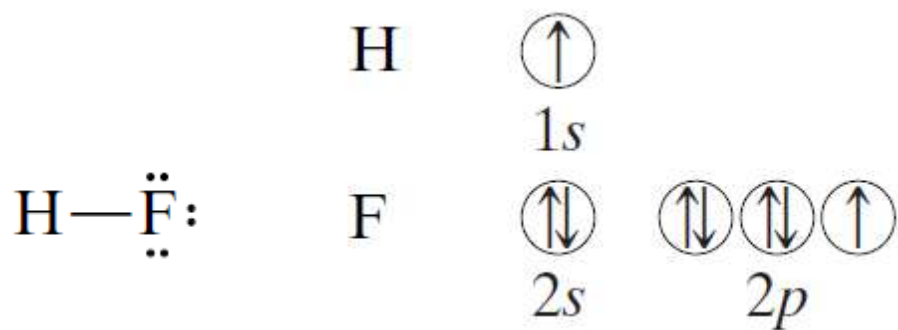
L'immagine illustra la formazione di una molecola di idrogeno secondo l'interpretazione fornita dalla teoria VB. Con l'avvicinamento dei due atomi di idrogeno, gli orbitali 1s si sovrappongono e la coppia elettronica si distribuisce in entrambi gli orbitali, portando alla formazione del legame H-H.



ZANICHELLI

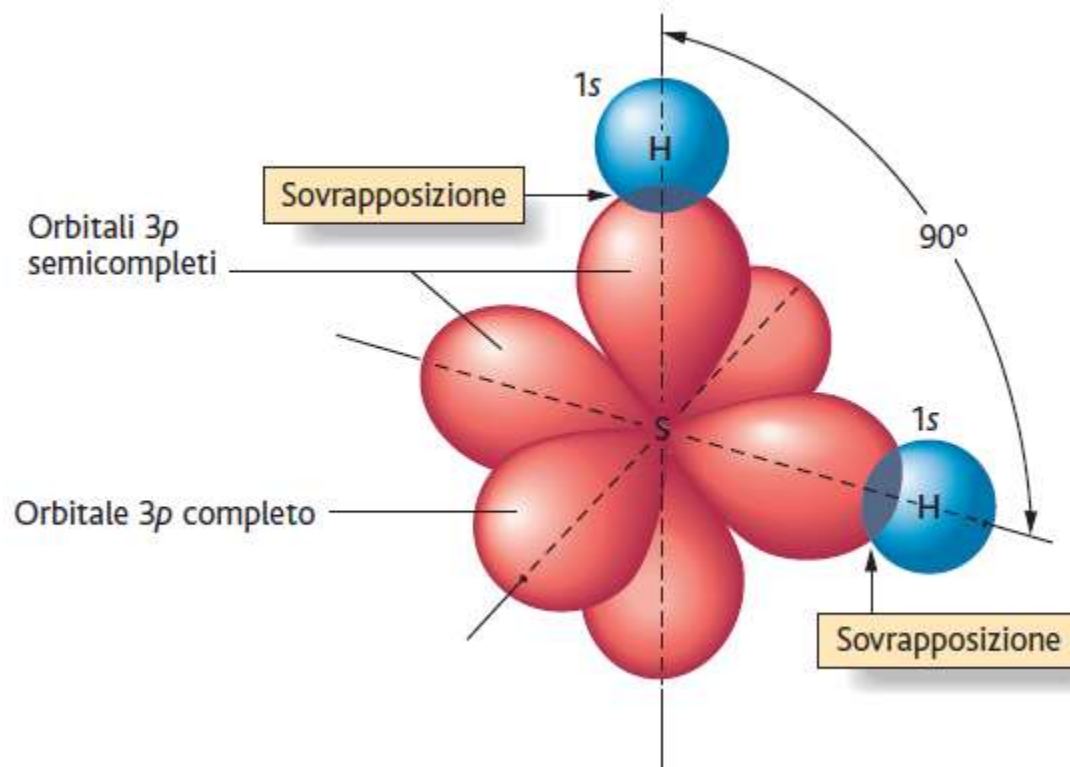
7.1 LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA INDICA CHE I LEGAMI SI FORMANO PER SOVRAPPOSIZIONE DEGLI ORBITALI

Il caso della molecola di HF è più complesso in quanto la sovrapposizione avviene tra l'orbitale s dell'idrogeno ed i p del fluoro come indicato nella figura:



7.1 LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA INDICA CHE I LEGAMI SI FORMANO PER SOVRAPPOSIZIONE DEGLI ORBITALI

Il caso della molecola di H_2S è ancora più complesso:



7.2 GLI ORBITALI IBRIDI CONSENTONO DI SPIEGARE LE GEOMETRIE MOLECOLARI OTTENUTE SPERIMENTALMENTE

L'approccio usato finora ha funzionato bene su alcune molecole semplici, la cui forma si spiega in modo soddisfacente con la sovrapposizione di orbitali atomici semplici.

Tuttavia, non è raro trovare molecole con forme e angoli di legame in disaccordo con quanto previsto dalla teoria. Per esempio, il metano, CH_4 , secondo la previsione (corretta) della teoria VSEPR ha la forma di un tetraedro, con angoli di legame di $109,5^\circ$.

Nessun orbitale atomico del carbonio è, però, orientato con quest'angolo rispetto agli altri. Quindi, per spiegare i legami esistenti in molecole più complesse, come CH_4 , dobbiamo comprendere in che modo gli orbitali atomici *di uno stesso atomo* interagiscono fra loro quando si formano i legami.

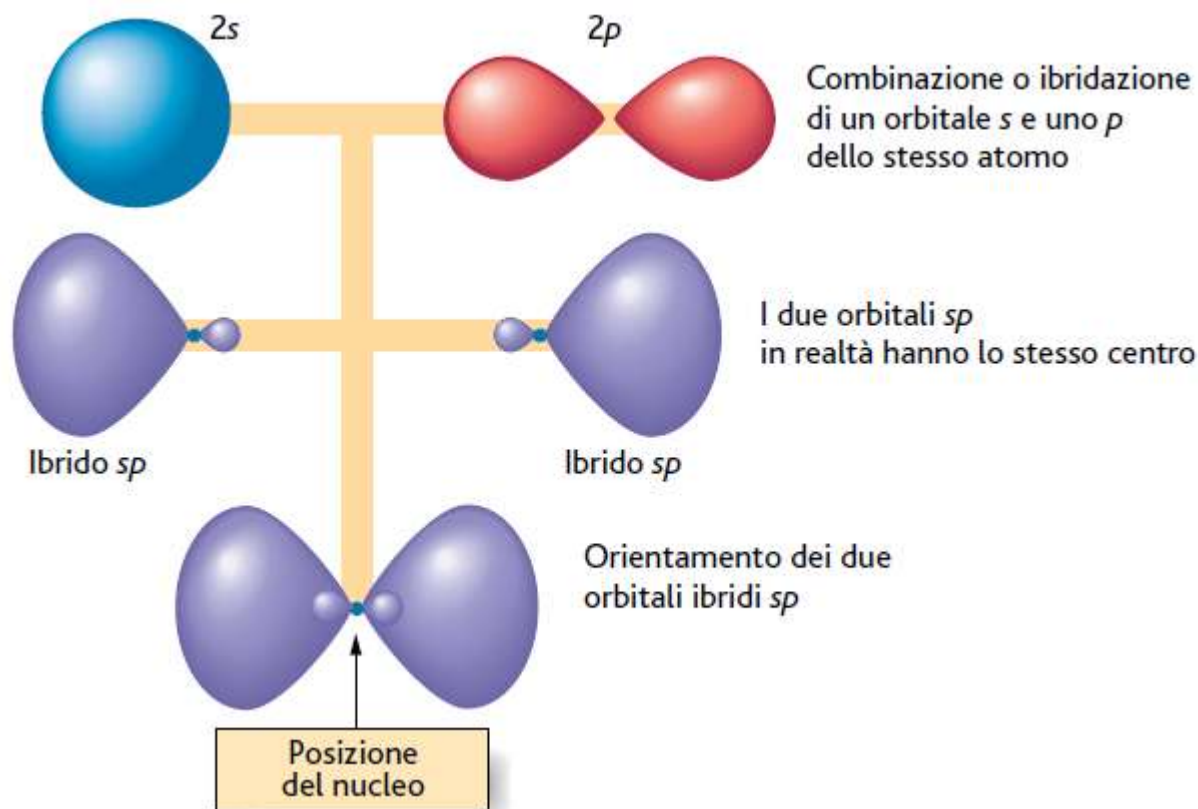
7.2 GLI ORBITALI IBRIDI CONSENTONO DI SPIEGARE LE GEOMETRIE MOLECOLARI OTTENUTE SPERIMENTALMENTE

Lo studio della meccanica ondulatoria permette di prevedere la formazione di **orbitali atomici ibridi** a partire da due o più orbitali atomici semplici (che vengono detti «puri», in contrapposizione al termine «ibridi»). Questi nuovi orbitali hanno forme e proprietà direzionali nuove e possono essere sovrapposti per generare strutture che presentano angoli di legami corretti.

Gli **orbitali atomici ibridi** sono nuovi orbitali che si formano per rimescolamento di due o più orbitali atomici semplici e possiedono forme e proprietà energetiche e direzionali nuove.

7.2 GLI ORBITALI IBRIDI CONSENTONO DI SPIEGARE LE GEOMETRIE MOLECOLARI OTTENUTE SPERIMENTALMENTE

Dalla combinazione di un orbitale s e uno p si ottengono due nuovi orbitali, detti **orbitali ibridi sp** . Il termine sp indica il tipo di orbitali atomici puri da cui gli ibridi si sono formati, in questo caso un orbitale s e uno p . La illustra la forma e le proprietà direzionali degli ibridi sp . Ciascuno degli orbitali ibridi presenta la stessa forma: ha un lobo più grande e un altro molto più piccolo.

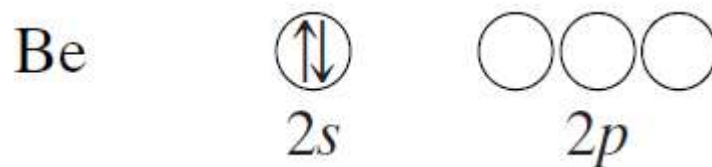


7.2 GLI ORBITALI IBRIDI CONSENTONO DI SPIEGARE LE GEOMETRIE MOLECOLARI OTTENUTE SPERIMENTALMENTE

Un altro aspetto è che i lobi maggiori dei due orbitali ibridi sp sono orientati in senso opposto, con un angolo esattamente di 180° .

Consideriamo un esempio specifico, la molecola lineare di idruro di berillio, BeH_2 , nello stato gassoso.

Il diagramma degli orbitali del livello di valenza del berillio è:



L'orbitale $2s$ è completo e i tre orbitali $2p$ sono vuoti. Perché si formino dei legami con angoli di 180° fra il berillio e i due atomi di idrogeno, sono necessarie due condizioni:

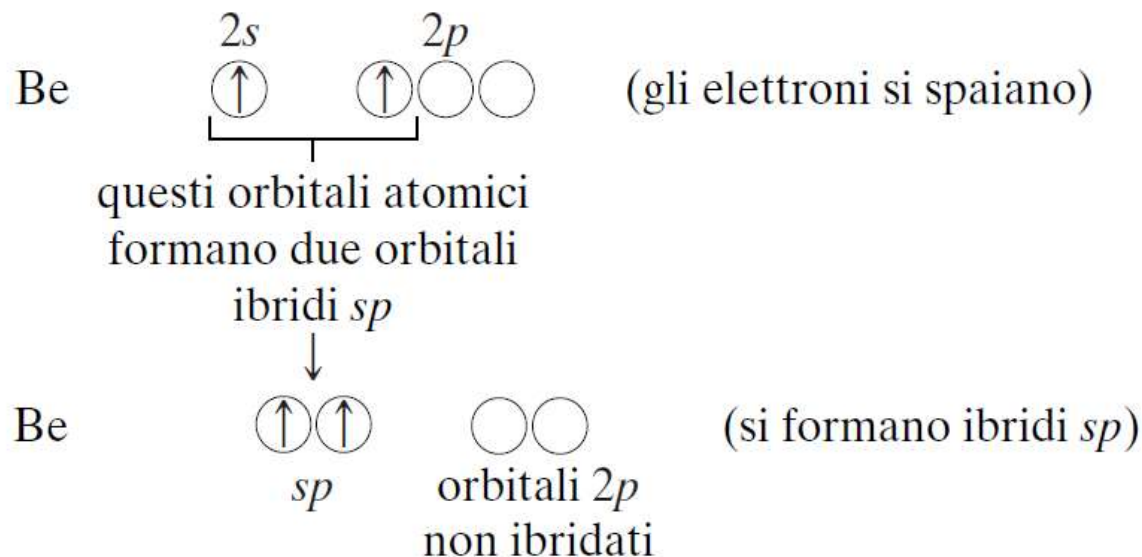
1. i due orbitali che il berillio impiega per formare i legami Be-H devono essere orientati in senso opposto;
2. ciascuno degli orbitali del berillio deve contenere un solo elettrone.

7.2 GLI ORBITALI IBRIDI CONSENTONO DI SPIEGARE LE GEOMETRIE MOLECOLARI OTTENUTE SPERIMENTALMENTE

La conseguenza è che, per formare i legami Be-H, gli elettroni del berillio devono spaiarsi e gli orbitali puri si devono ibridare.

Lo spostamento dell'elettrone dall'orbitale $2s$ al $2p$ richiede una certa quantità di energia, che viene però recuperata in quanto gli orbitali ibridi formano legami più forti.

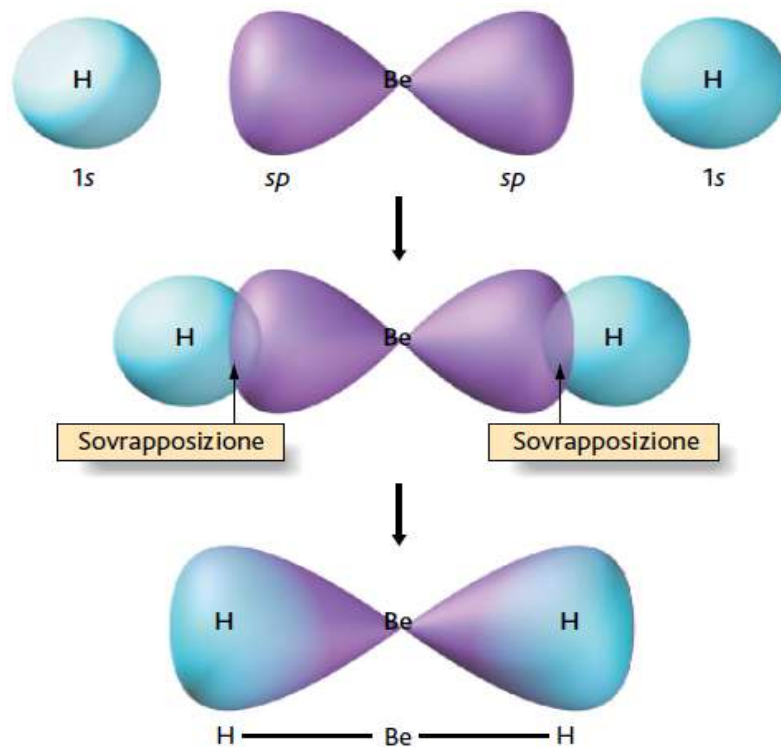
La combinazione (ibridazione) degli orbitali, intesa in genere come una sorta di mescolamento, porta alla formazione di due orbitali ***sp*** identici, della stessa energia, che possono facilmente ripartirsi i due elettroni:



7.2 GLI ORBITALI IBRIDI CONSENTONO DI SPIEGARE LE GEOMETRIE MOLECOLARI OTTENUTE SPERIMENTALMENTE

A questo punto, gli orbitali $1s$ degli atomi di idrogeno possono sovrapporsi con gli ibridi sp del berillio. Poiché i due orbitali ibridi del berillio hanno la stessa forma, i legami Be-H sono equivalenti e orientati in senso opposto lungo la stessa direttrice, per cui la molecola risulta lineare.

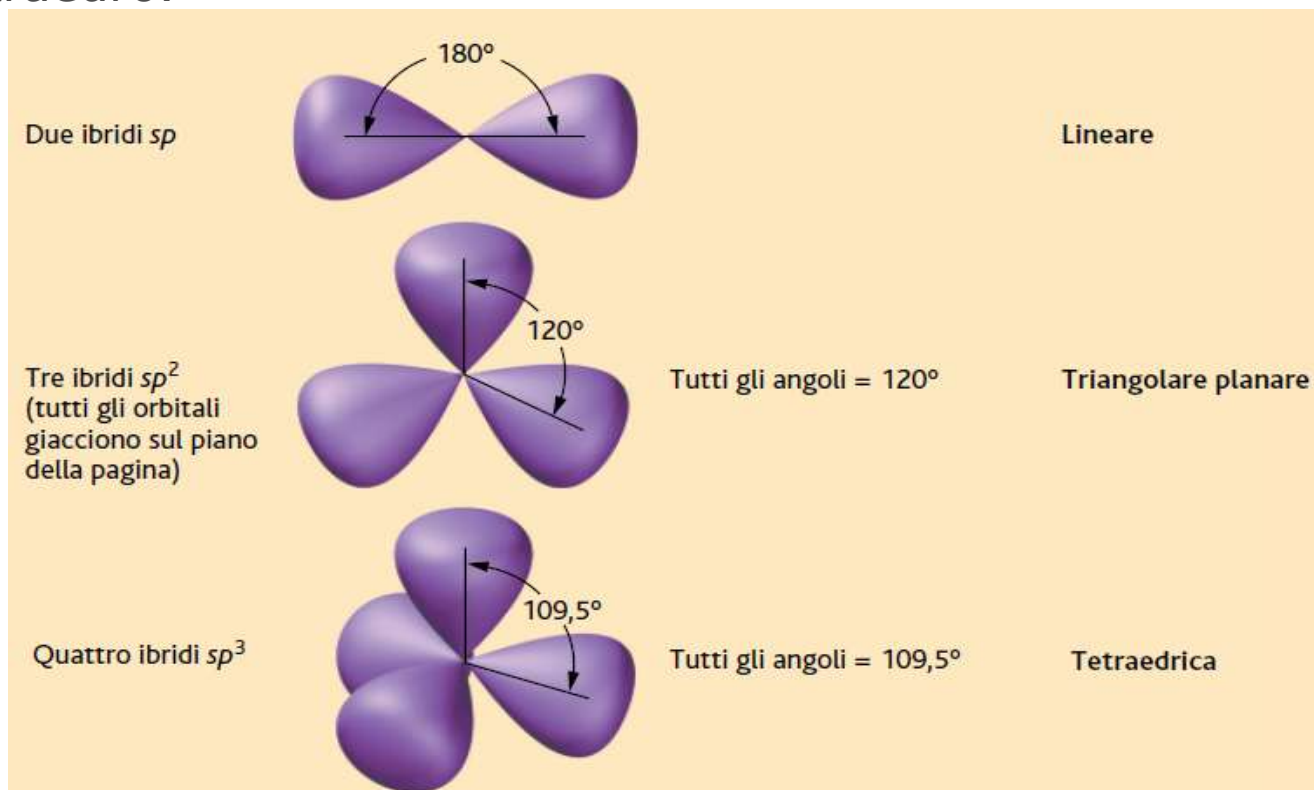
Be (in BeH_2) $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \circ \circ (le frecce colorate indicano gli elettroni di H)
sp orbitali $2p$
non ibridati



ZANICHELLI

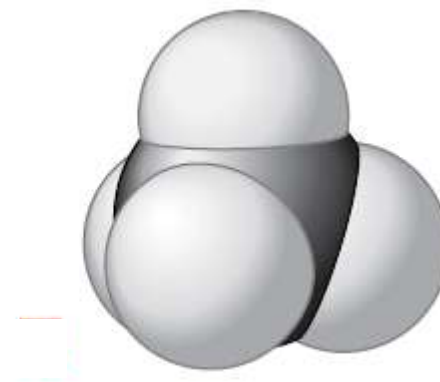
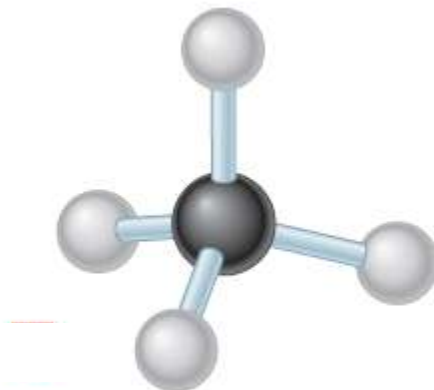
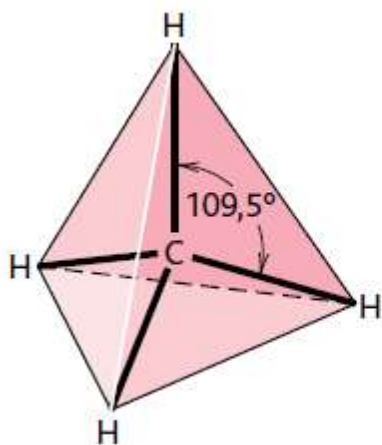
7.2 GLI ORBITALI IBRIDI CONSENTONO DI SPIEGARE LE GEOMETRIE MOLECOLARI OTTENUTE SPERIMENTALMENTE

Gli orbitali ibridi si formano anche per combinazione di un orbitale s con due o tre orbitali p . Se un orbitale s si combina con due orbitali p , si formano *tre orbitali ibridi sp^2* ; se, invece, l'orbitale s si combina con tre orbitali p , si formano *quattro orbitali ibridi sp^3* . I numeri 2 e 3 ad apice indicano il numero di orbitali p che si sono combinati. I tre ibridi sp^2 giacciono sullo stesso piano e sono diretti ai vertici di un triangolo equilatero; i quattro ibridi sp^3 sono invece diretti ai vertici di un tetraedro.



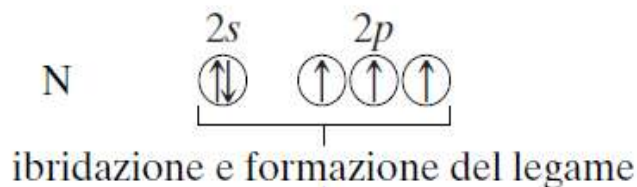
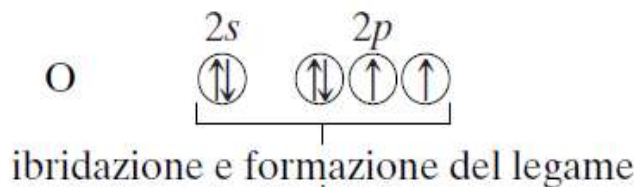
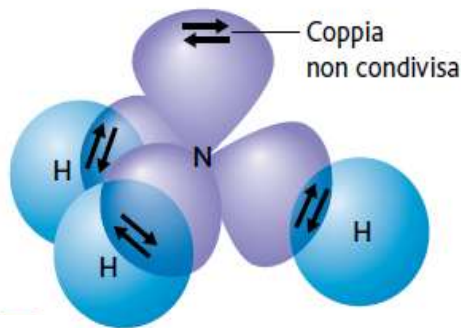
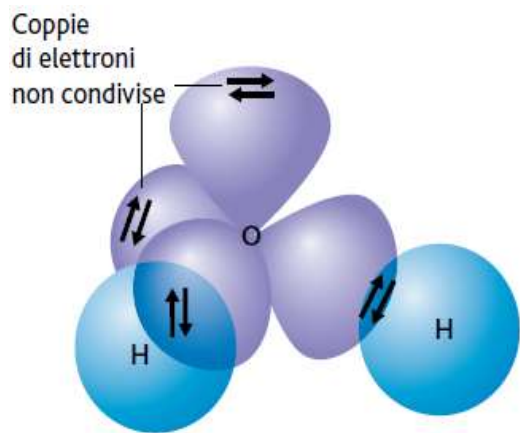
7.2 GLI ORBITALI IBRIDI CONSENTONO DI SPIEGARE LE GEOMETRIE MOLECOLARI OTTENUTE SPERIMENTALMENTE

Nel metano, il carbonio forma quattro legami singoli con altrettanti atomi di idrogeno tramite gli orbitali ibridi sp^3 . Il carbonio utilizza questo tipo di orbitali in tutti i composti in cui è legato con altri quattro atomi per mezzo di legami singoli. Questo fa sì che l'orientamento tetraedrico degli atomi intorno al carbonio sia una caratteristica strutturale fondamentale dei composti organici, tanto che i chimici organici si esprimono comunemente in termini di «carbonio tetraedrico».



7.2 GLI ORBITALI IBRIDI CONSENTONO DI SPIEGARE LE GEOMETRIE MOLECOLARI OTTENUTE SPERIMENTALMENTE

La teoria degli orbitali ibridi si può applicare anche alle molecole che hanno coppie di elettroni non condivise. Nell'ammoniaca, NH_3 , gli angoli di legame H-N-H sono di 107° e nell'acqua, H_2O , l'angolo H-O-H è di $104,5^\circ$. In entrambi i casi, gli angoli di legame sono abbastanza vicini ai valori attesi per una molecola in cui l'atomo centrale abbia ibridazione sp^3 .



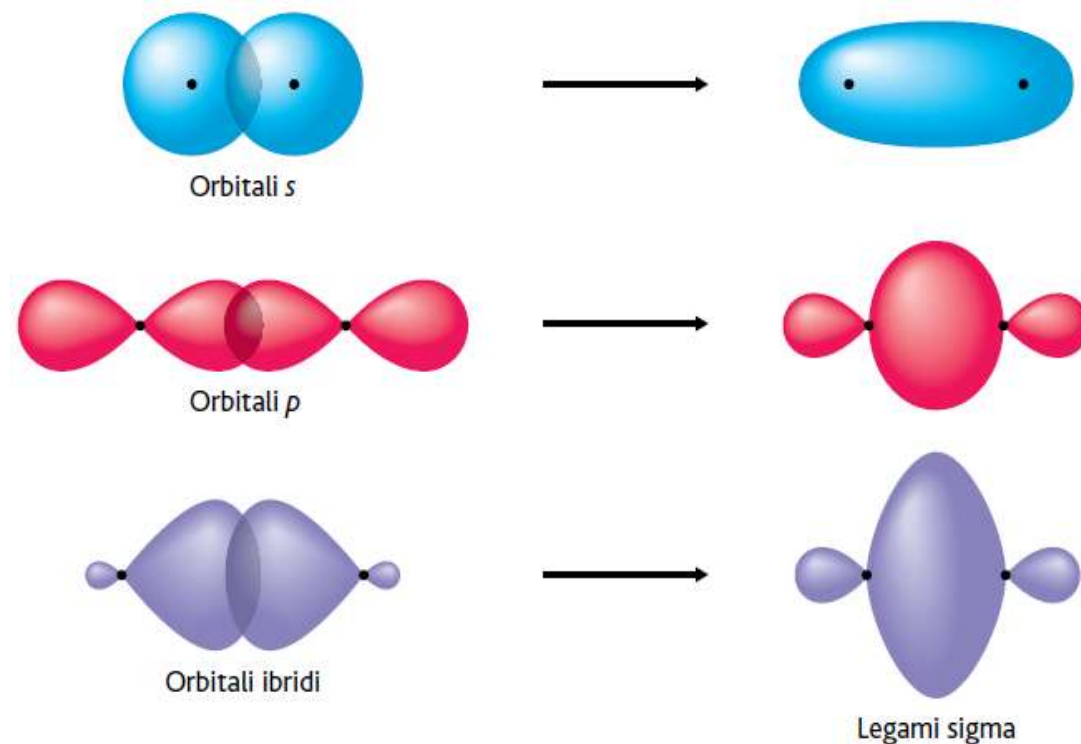
7.2 GLI ORBITALI IBRIDI CONSENTONO DI SPIEGARE LE GEOMETRIE MOLECOLARI OTTENUTE SPERIMENTALMENTE

Come già sappiamo alcune molecole possiedono atomi che, formando più di quattro legami, violano la regola dell'ottetto. In questi casi, per avere un numero sufficiente di orbitali semicompleti disponibili per il legame, l'atomo centrale non può limitarsi ai soli orbitali s e p ma deve necessariamente coinvolgere anche uno o due orbitali d per generare, rispettivamente, **orbitali ibridi sp^3d** e **sp^3d^2** .

7.3 GLI ORBITALI IBRIDI SPIEGANO ANCHE LA FORMAZIONE DEI LEGAMI MULTIPLI

Le sovrapposizioni degli orbitali, che abbiamo descritto finora, producono legami in cui la densità elettronica è concentrata soprattutto in una regione compresa *fra* i nuclei dei due atomi, lungo una linea immaginaria che unisce i loro centri.

I legami formati dalla sovrapposizione frontale di orbitali s , di orbitali p o di orbitali ibridi sono detti **legami sigma** (o **legami σ**).

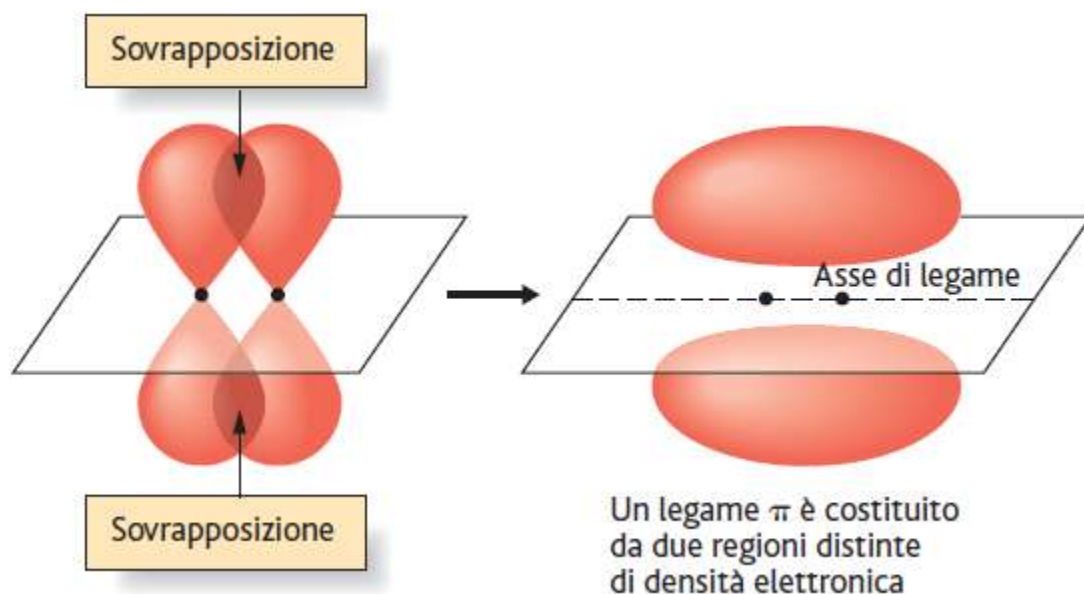


7.3 GLI ORBITALI IBRIDI SPIEGANO ANCHE LA FORMAZIONE DEI LEGAMI MULTIPLI

Nei legami sigma la densità elettronica è concentrata lungo l'asse che collega i nuclei dei due atomi legati.

La mostra, tuttavia, che gli orbitali p possono anche sovrapporsi in un altro modo.

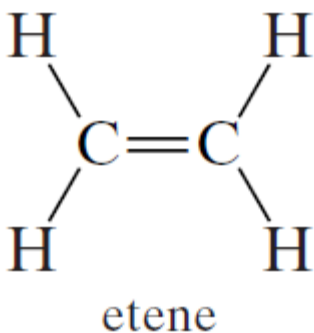
I legami che si formano per sovrapposizione laterale di orbitali si chiamano **legami pi greco** (o **legami π**).



7.3 GLI ORBITALI IBRIDI SPIEGANO ANCHE LA FORMAZIONE DEI LEGAMI MULTIPLI

In essi la densità elettronica è ripartita in due regioni distinte, situate da parti opposte rispetto alla linea immaginaria che congiunge i due nuclei. Il legame π , come l'orbitale p , è formato da due lobi, ognuno dei quali rappresenta metà del legame. Per formare un legame π occorrono dunque entrambe le parti.

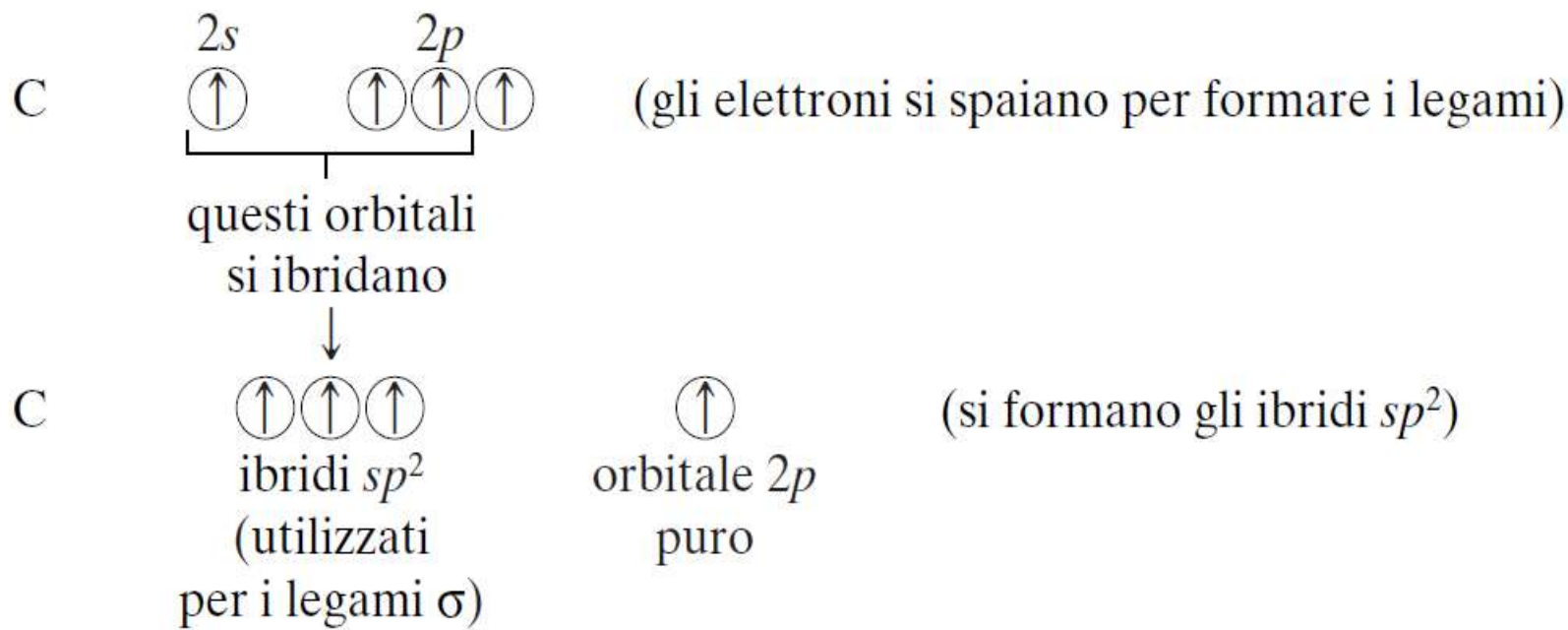
Il legame π consente agli atomi di condividere più coppie di elettroni. Per fare un esempio, consideriamo il composto etene, C_2H_4 , la cui struttura di Lewis è:



7.3 GLI ORBITALI IBRIDI SPIEGANO ANCHE LA FORMAZIONE DEI LEGAMI MULTIPLI

La molecola è planare; ciascun atomo di carbonio giace al centro di un triangolo ed è legato ad altri tre atomi (due atomi H e un atomo C). Come abbiamo già visto, questa struttura indica che il carbonio impiega orbitali ibridi sp^2 per formare i legami.

Cerchiamo di capire, adesso, come gli elettroni si distribuiscono negli orbitali del livello di valenza del carbonio, assumendo un'ibridazione sp^2 :



7.3 GLI ORBITALI IBRIDI SPIEGANO ANCHE LA FORMAZIONE DEI LEGAMI MULTIPLI

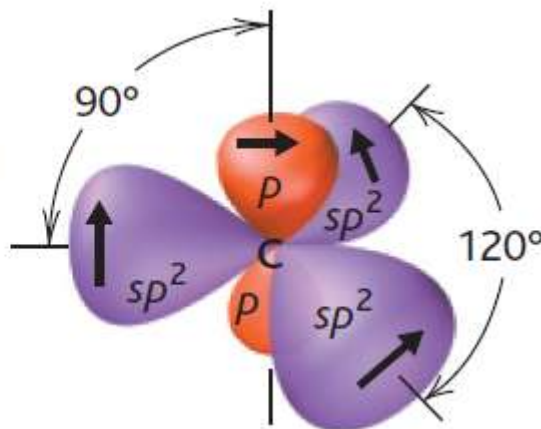
Osserviamo che l'atomo di carbonio presenta un elettrone spaiato in un orbitale $2p$ puro orientato perpendicolarmente rispetto al piano formato dagli ibridi sp^2 .

Abbiamo adesso tutti gli elementi per comprendere appieno la struttura della molecola.

La formazione dei legami π determina la struttura di base della molecola. Ciascun atomo di carbonio impiega due dei suoi orbitali ibridi sp^2 per formare legami π con gli atomi di idrogeno. Il terzo ibrido sp^2 viene invece utilizzato per formare un legame π con l'altro atomo di carbonio, che rappresenta uno dei due legami presenti nel doppio legame.

Infine, i rimanenti orbitali p puri, uno per ciascun atomo di carbonio, si sovrappongono lateralmente per formare un legame σ , il secondo dei due legami del doppio legame.

I tre orbitali ibridi sp^2 e l'orbitale p puro presenti in ciascun atomo di carbonio dell'etene

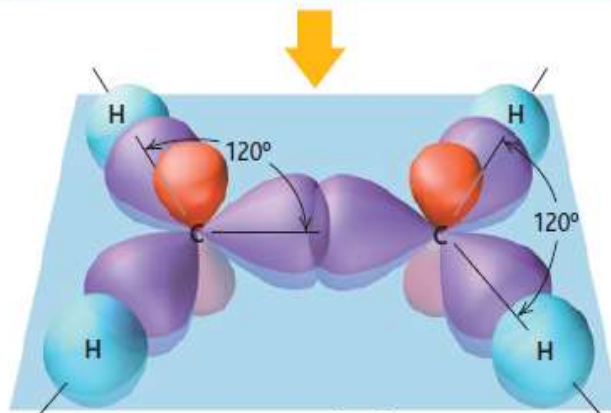
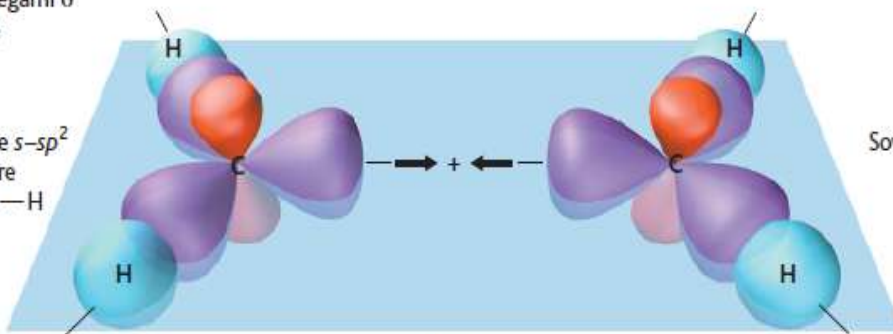


7.3 GLI ORBITALI IBRIDI SPIEGANO ANCHE LA FORMAZIONE DEI LEGAMI MULTIPLI

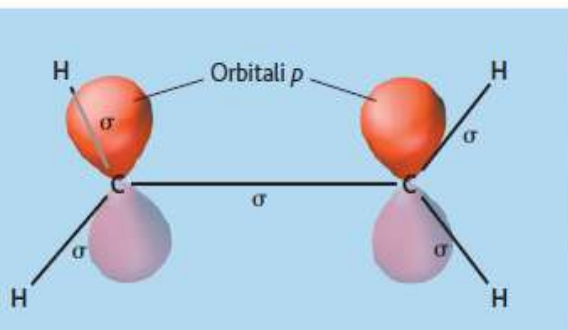
Formazione dei legami σ nell'etene

Sovrapposizione $s-sp^2$ per formare i legami σ C—H

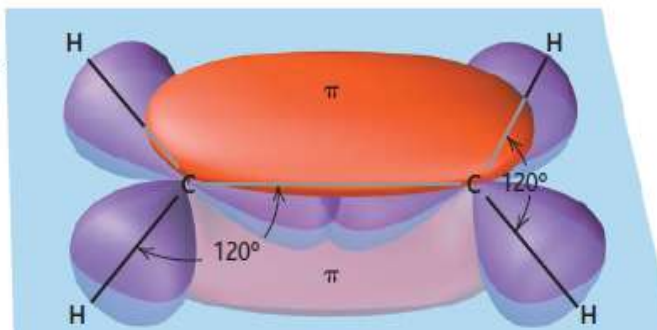
Sovrapposizione $s-sp^2$ per formare i legami σ C—H



Sovrapposizione sp^2-sp^2 per formare i legami σ C—C



Formazione del legame π nell'etene

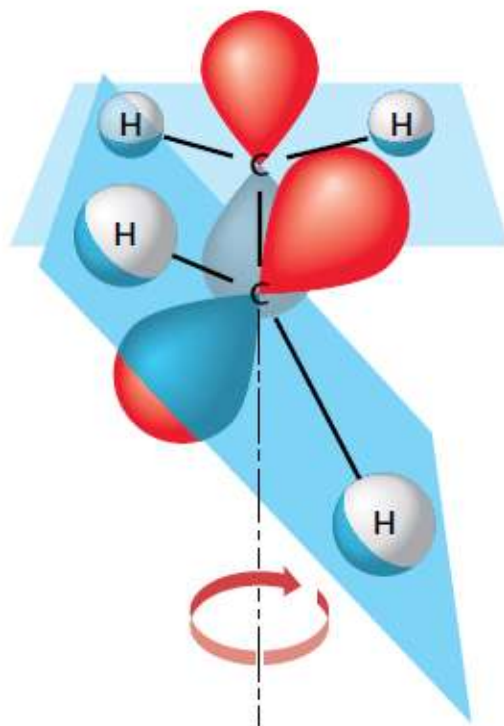


Graficamente il metano può essere rappresentato così:

ZANICHELLI

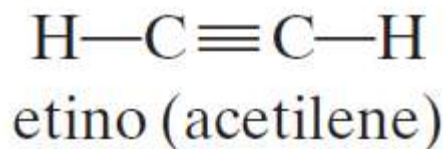
7.3 GLI ORBITALI IBRIDI SPIEGANO ANCHE LA FORMAZIONE DEI LEGAMI MULTIPLI

Questa configurazione spiega anche una delle proprietà più importanti dei doppi legami: è impedita la rotazione di una parte della molecola intorno all'asse del doppio legame. Quando un gruppo CH_2 ruota rispetto all'altro intorno al legame carbonio-carbonio, gli orbitali p puri non risultano più perfettamente allineati e non sono quindi in grado di sovrapporsi lateralmente in modo ottimale. La rotazione intorno al doppio legame implica dunque la rottura del legame π , un evento molto dispendioso dal punto di vista energetico, a temperatura ambiente, che quindi non avviene.



7.3 GLI ORBITALI IBRIDI SPIEGANO ANCHE LA FORMAZIONE DEI LEGAMI MULTIPLI

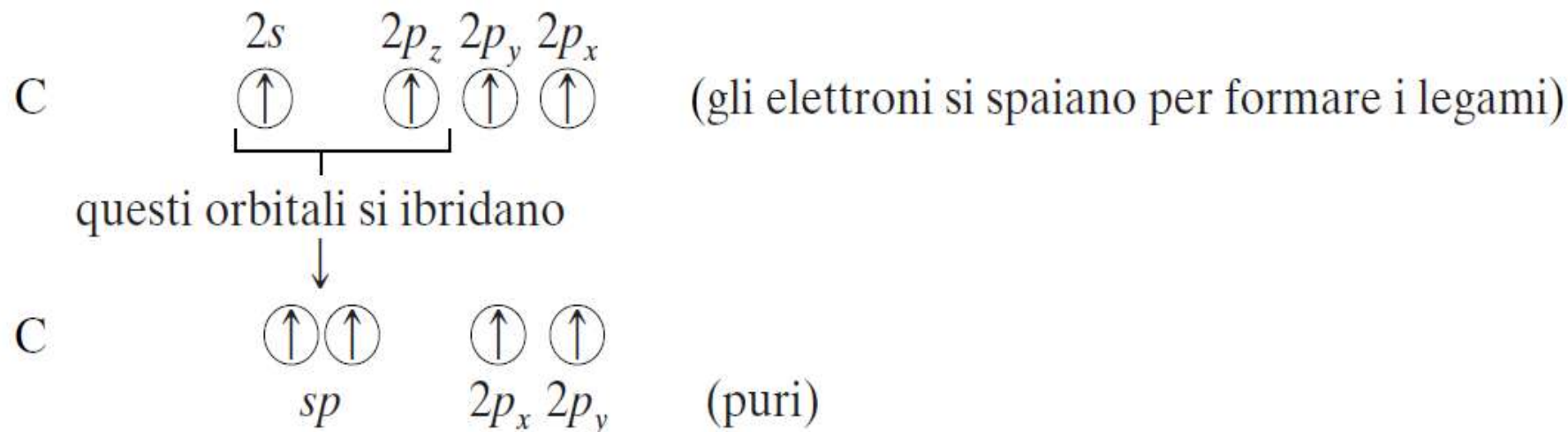
Prendiamo adesso in esame una molecola che contiene un triplo legame. Un esempio è dato dall'etino, noto anche come acetilene, C_2H_2 (gas usato come combustibile nei cannelli per saldatura):



Nella molecola lineare dell'acetilene, ciascun atomo di carbonio ha bisogno di due orbitali ibridi per formare un legame σ con un atomo di idrogeno e uno con l'altro atomo di carbonio. Ciò si ottiene dalla combinazione dell'orbitale $2s$ con uno degli orbitali $2p$, con formazione di ibridi sp .

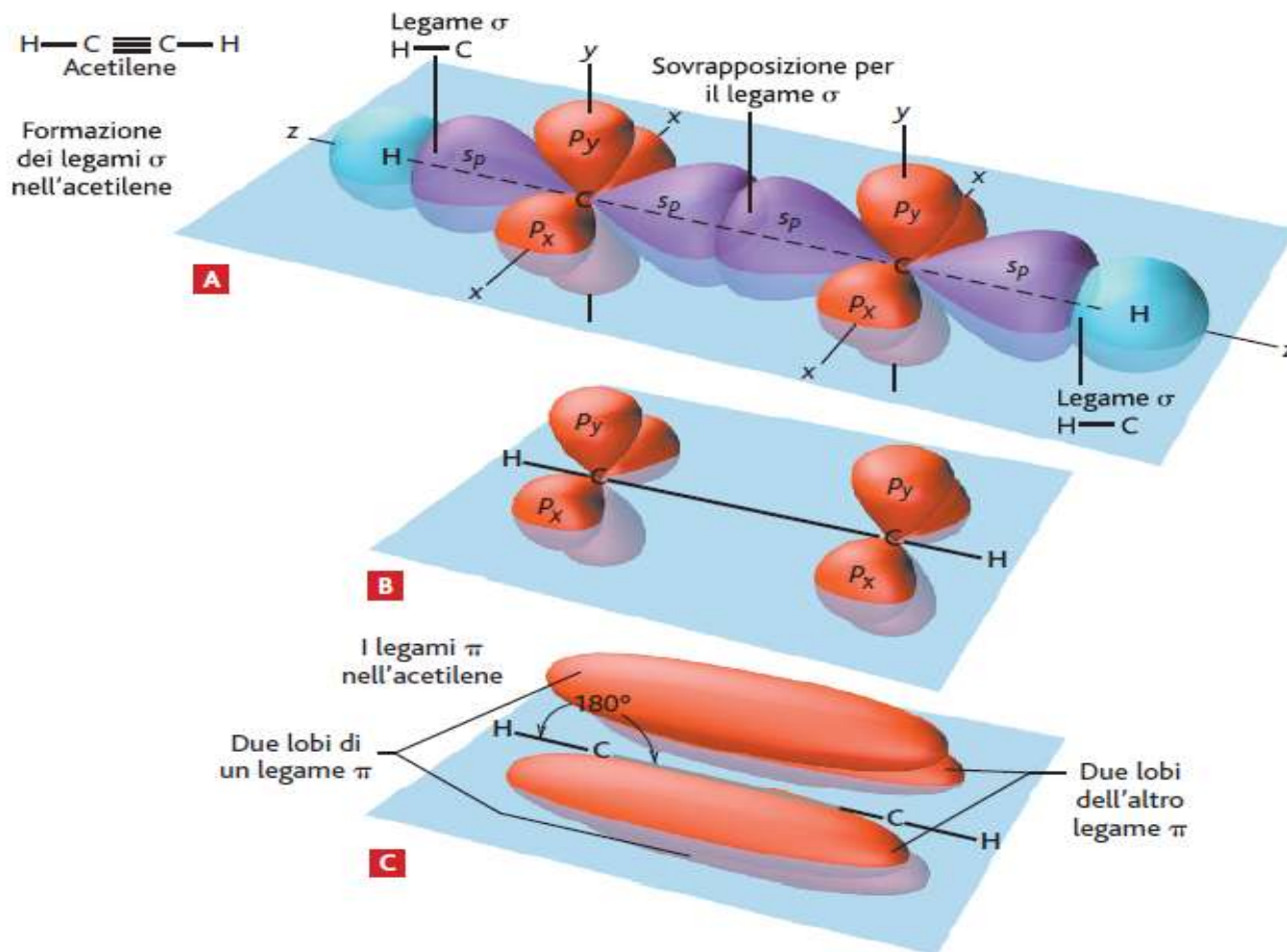
7.3 GLI ORBITALI IBRIDI SPIEGANO ANCHE LA FORMAZIONE DEI LEGAMI MULTIPLI

Per visualizzare meglio il legame, dobbiamo immaginare un sistema di coordinate xyz centrato su ciascun atomo di carbonio, supponendo che sia l'orbitale $2p_z$ a essere mescolato per formare gli orbitali ibridi:



7.3 GLI ORBITALI IBRIDI SPIEGANO ANCHE LA FORMAZIONE DEI LEGAMI MULTIPLI

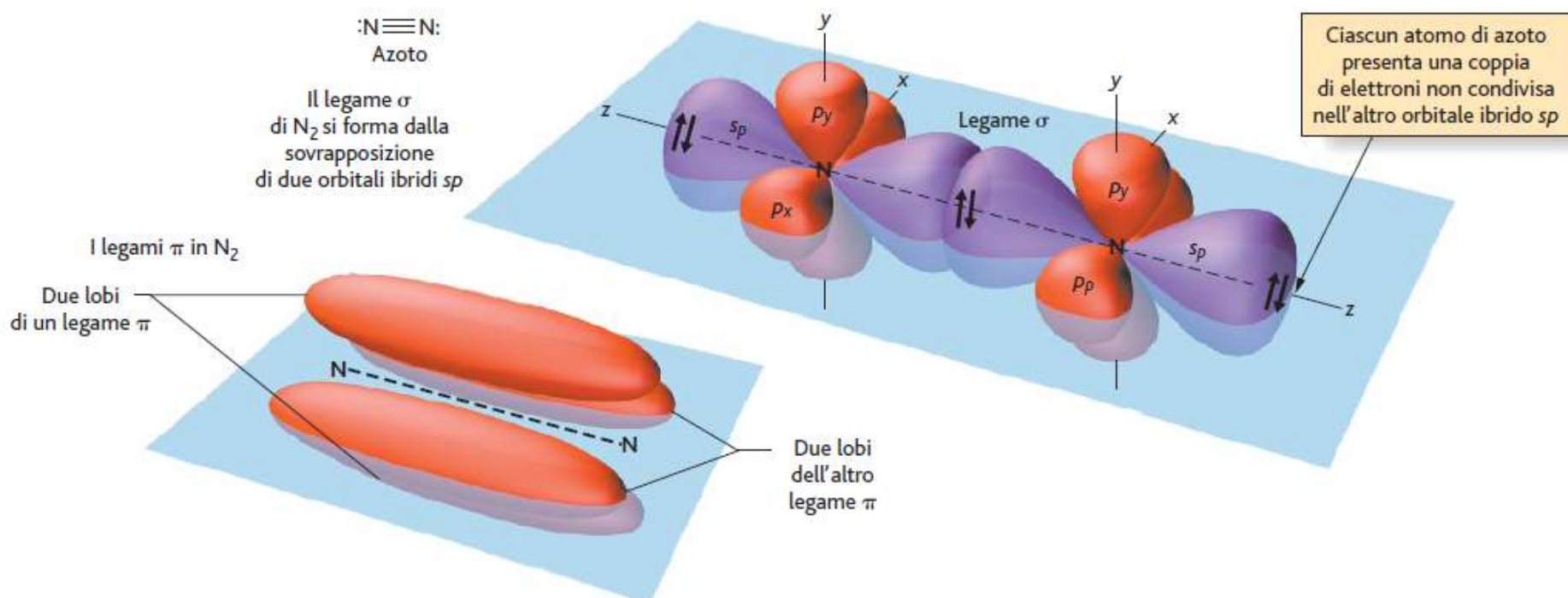
Gli orbitali sp sono orientati in senso opposto e formano i legami. Gli orbitali $2p_x$ e $2p_y$ puri sono perpendicolari all'asse del legame C-C e si sovrappongono lateralmente con quelli dell'altro atomo di carbonio per formare due legami π distinti che circondano il legame C-C.



7.3 GLI ORBITALI IBRIDI SPIEGANO ANCHE LA FORMAZIONE DEI LEGAMI MULTIPLI

L'impiego di orbitali ibridi sp per la formazione del legame ci consente di interpretare la disposizione lineare di tutti e quattro gli atomi nella molecola.

Analogamente, possiamo spiegare la formazione dei tripli legami in altre molecole. Ecco, ad esempio, la molecola di azoto (N_2).



7.4 LA TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE FORNISCE UN'ALTRA INTERPRETAZIONE DEL LEGAME

La teoria dell'orbitale molecolare si basa sull'idea che una molecola non sia troppo diversa da un atomo, soprattutto per un importante motivo: in entrambi i casi, si hanno livelli energetici corrispondenti ai vari orbitali che gli elettroni possono occupare.

Negli atomi, gli orbitali sono chiamati *orbitali atomici*, nelle molecole sono detti ***orbitali molecolari*** (o anche, in forma abbreviata, MO).

Prendiamo come esempio una molecola semplice: H₂.

Quando si forma la molecola, i *due* orbitali 1s si combinano per dare origine a *due* orbitali molecolari.