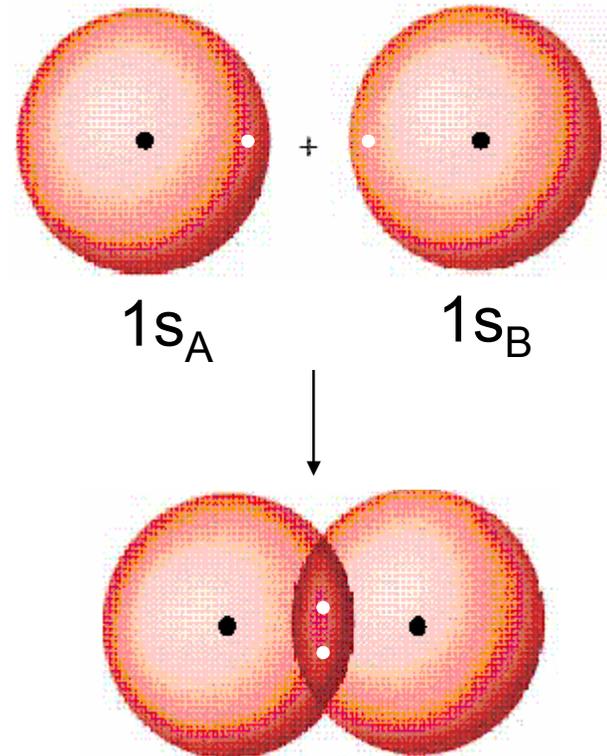


Teoria del legame di Valenza

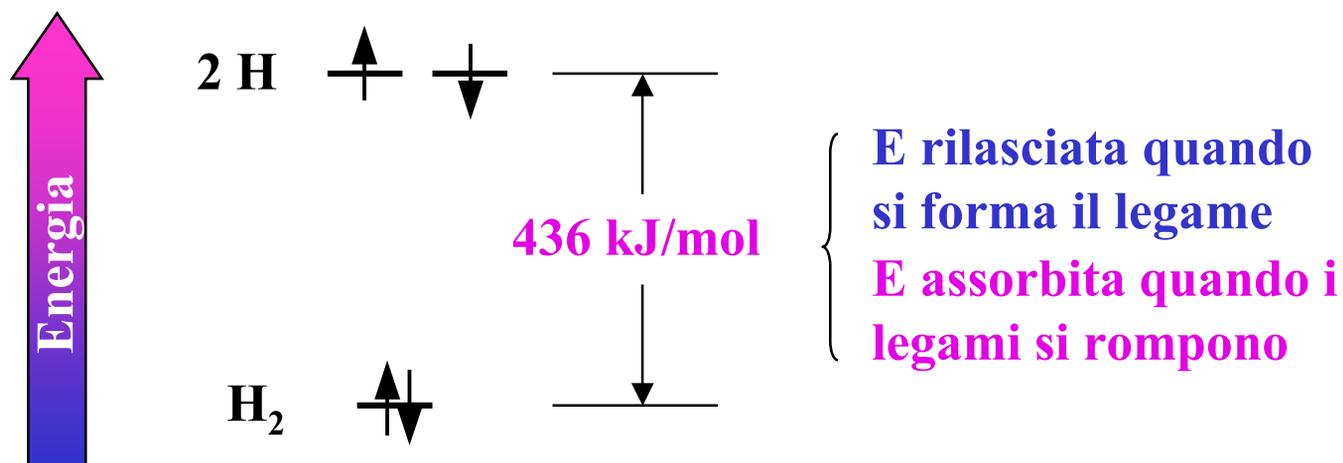
- I legami si formano per sovrapposizione di orbitali atomici occupati ciascuno da un elettrone.
- Gli elettroni sono *localizzati* e condivisi e attratti da entrambi i nuclei.
- Maggiore è la sovrapposizione tra gli orbitali, più forte è il legame.



Energia del legame

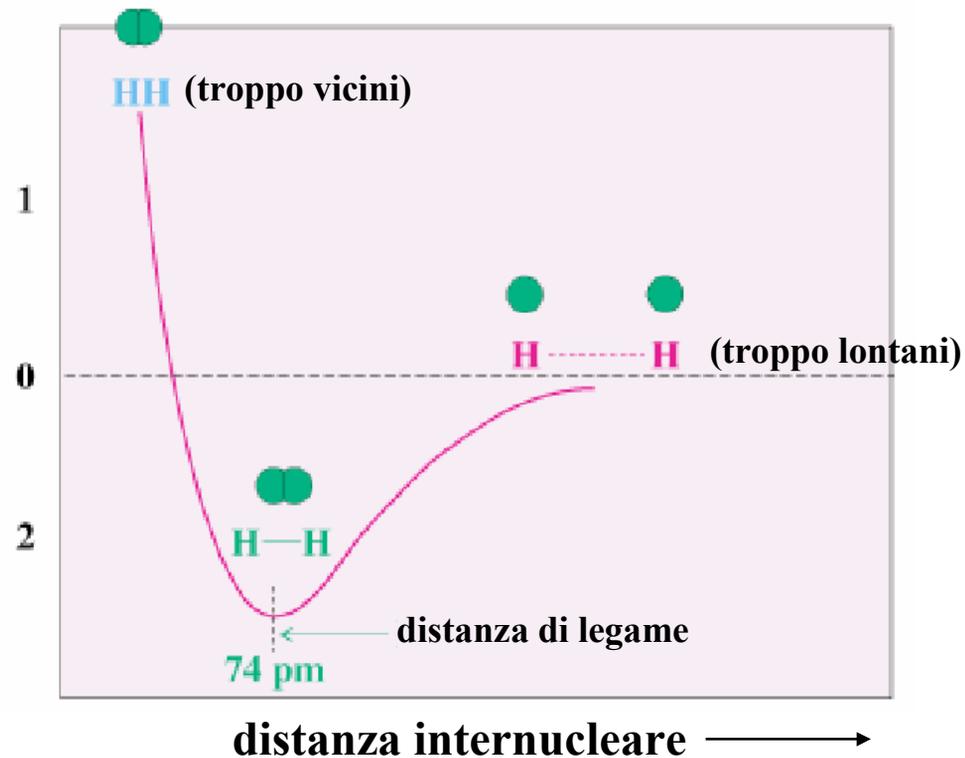
- La reazione $2 \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2$ rilascia 436 kJ/mol.
- Il prodotto ha un'energia minore dei due atomi di 436 kJ/mol: H–H ha una forza di legame di 436 kJ/mol.

(1 kJ = 0.2390 kcal; 1 kcal = 4.184 kJ)



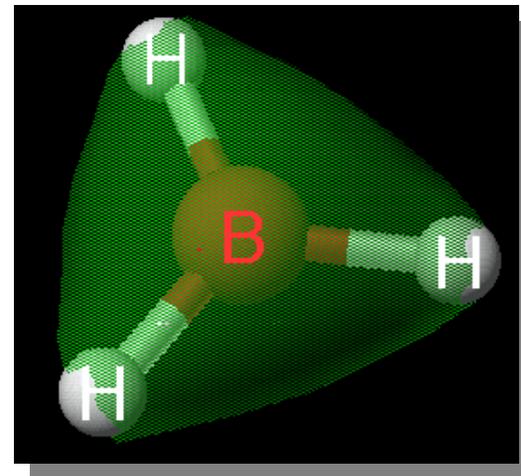
Lunghezza del legame

- È la distanza tra i nuclei che porta al massimo della stabilità.
- Se troppo vicini, si respingono perché entrambi carichi positivamente
- Se troppo lontani, il legame è debole.



Teoria Orbitale Molecolare

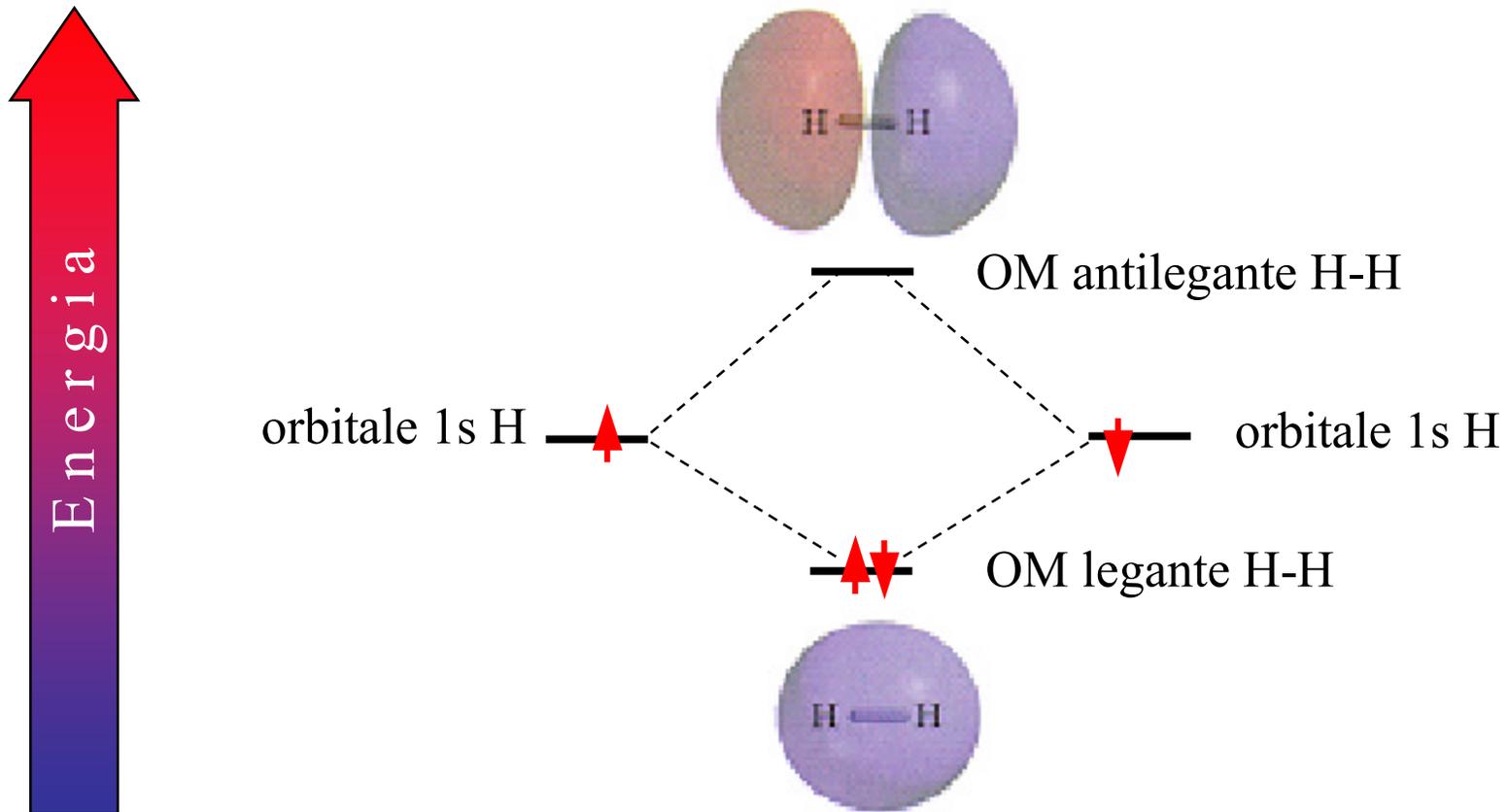
- Robert Mulliken (1896-1986)
- Gli elettroni di valenza sono *delocalizzati*.
- Gli elettroni di valenza sono in orbitali (chiamati orbitali molecolari) distribuiti sull'intera molecola.



Orbitali Molecolari

- Descrivono regioni di spazio in una molecola
 - di forma, grandezza e energia specifici
- Sono formati combinando orbitali atomici
 - quelli che hanno energia minore degli orbitali atomici di partenza sono “*di legame*”
 - quelli che hanno energia maggiore sono di “*antilegame*”.

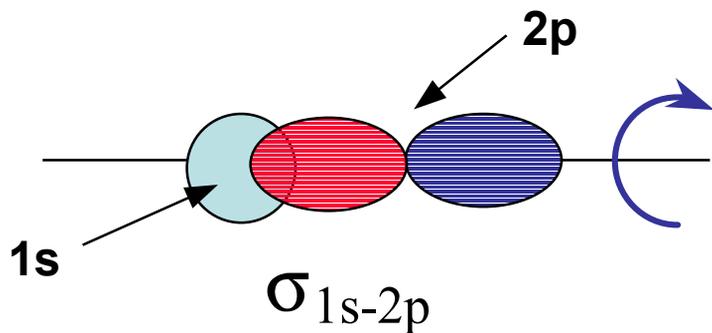
Orbitali Molecolari



Orbitali Molecolari

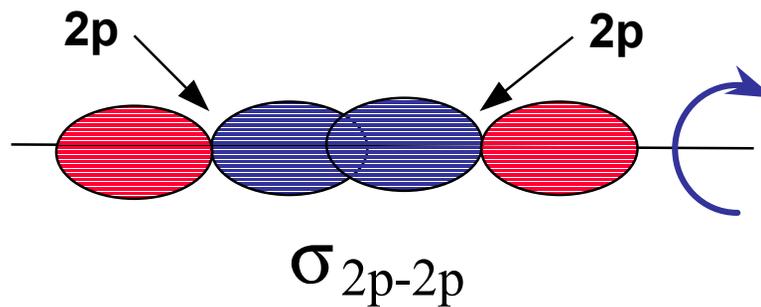
- Terminologia
 - stato fondamentale = a più bassa energia
 - stato eccitato = *non* a più bassa energia
 - σ = OM sigma legante
 - σ^* = OM sigma antilegante
 - π = OM pi legante
 - π^* = OM pi antilegante

Legami σ

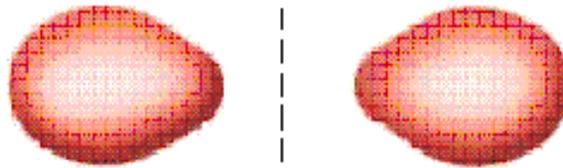


simmetrico rispetto
alla rotazione attorno
all'asse internucleare

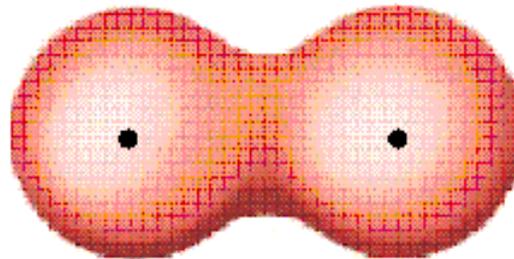
sovrapposizione
coda-coda



Orbitali Molecolari σ_{1s}



orbitale sigma
antilegante
(1 nodo)

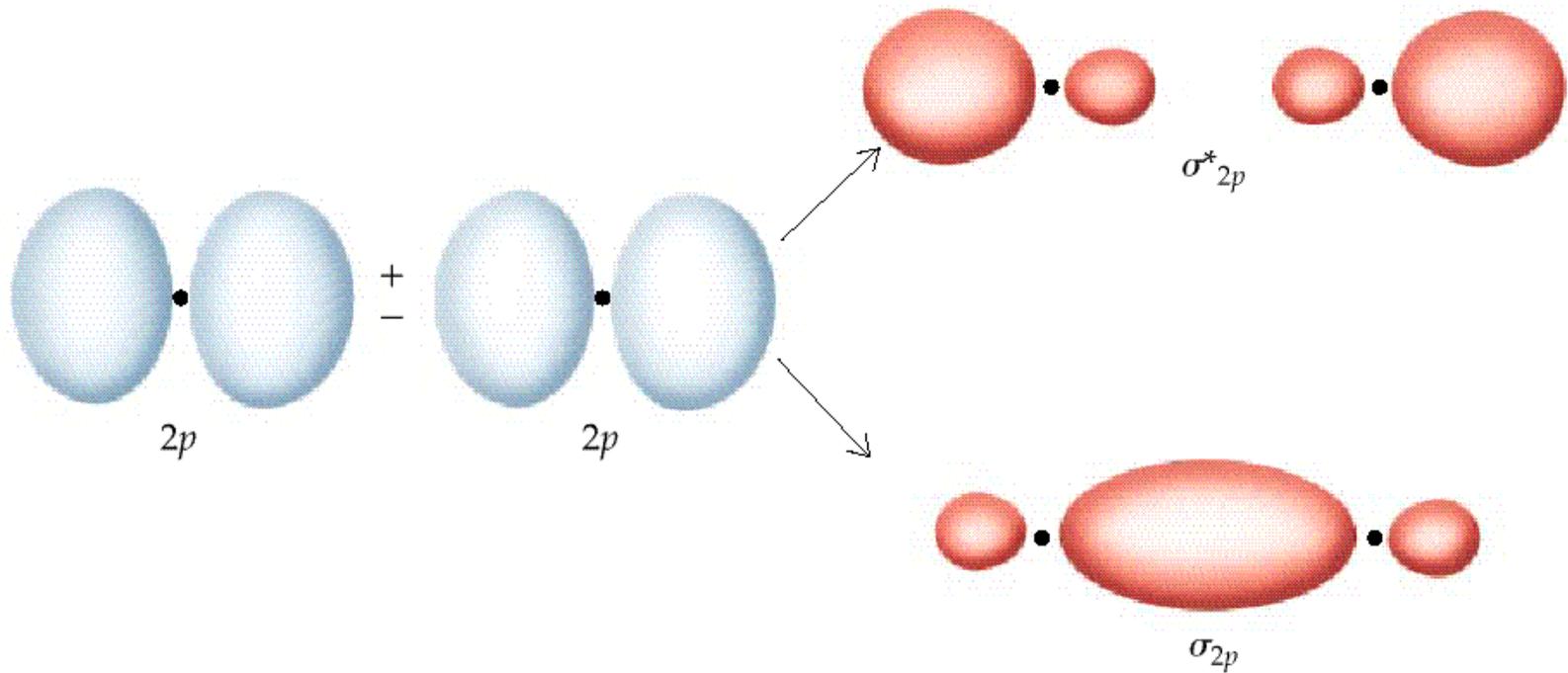


1s

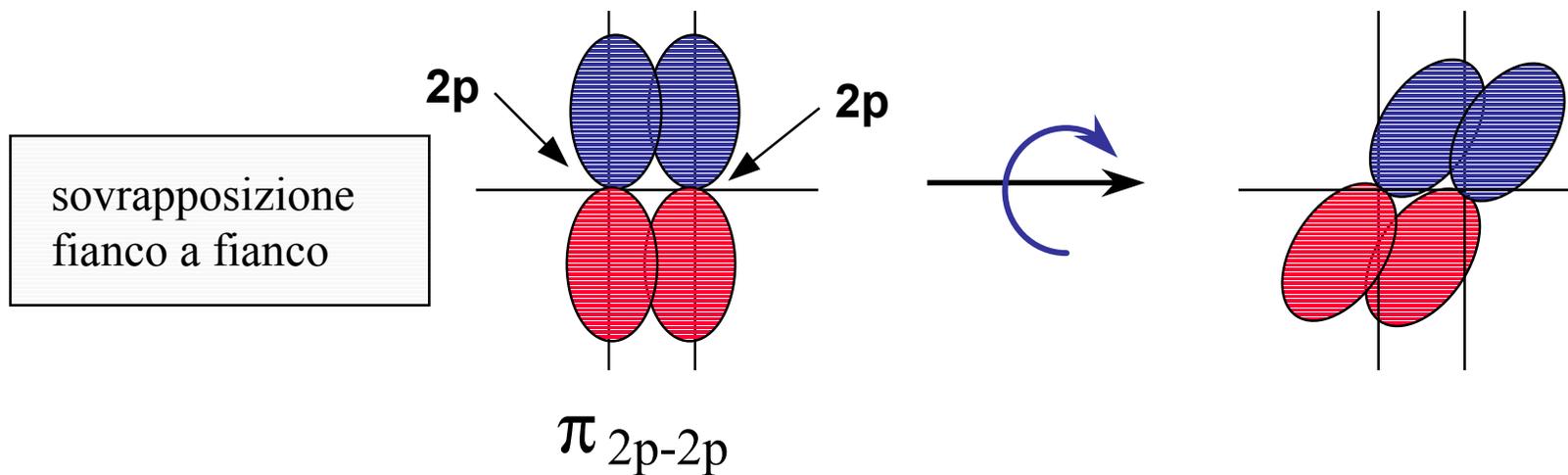
1s

orbitale sigma
legante

Orbitali Molecolari σ_{2p}

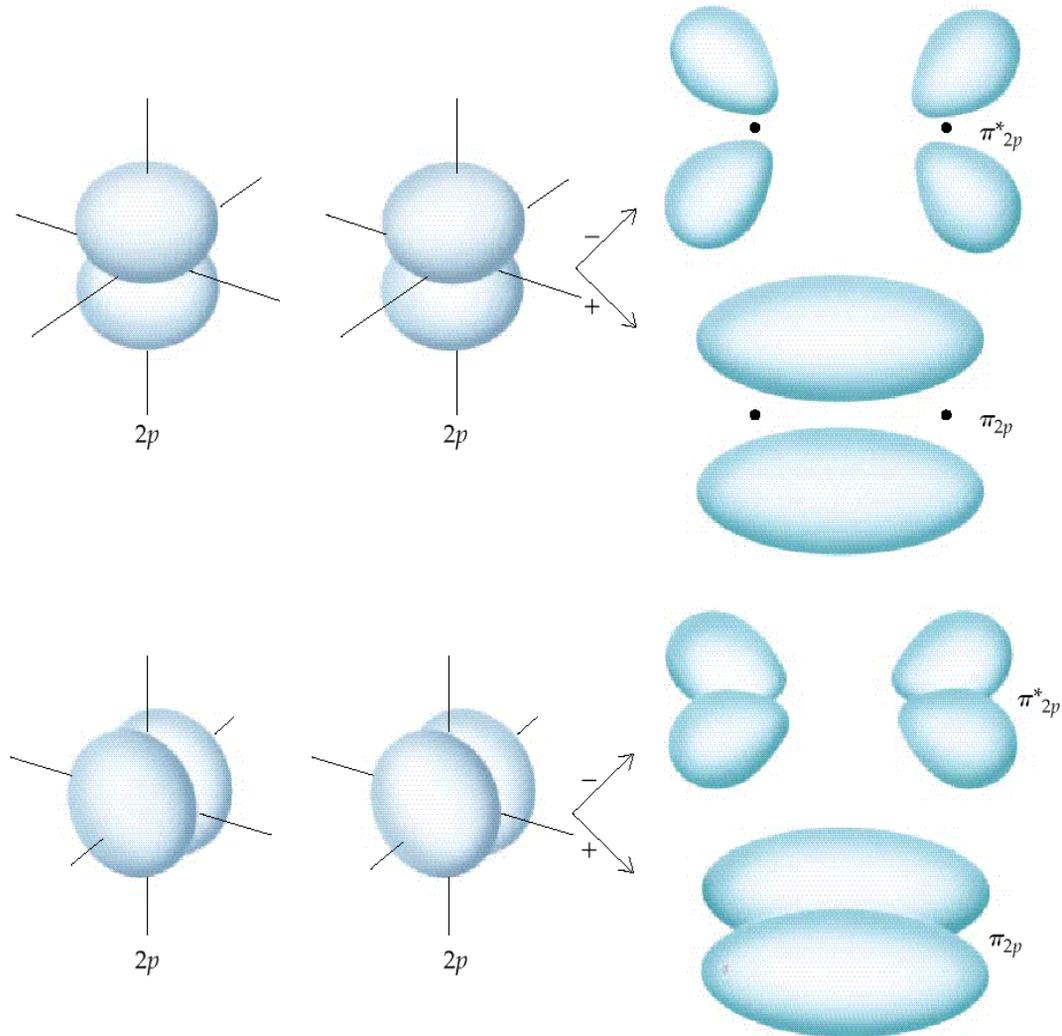


Legame π



non simmetrico rispetto
alla rotazione attorno
all'asse internucleare

Orbitali molecolari π

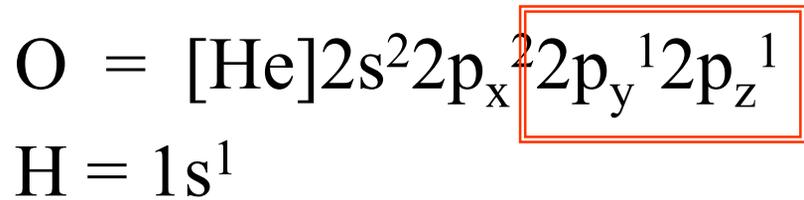


Forma delle molecole

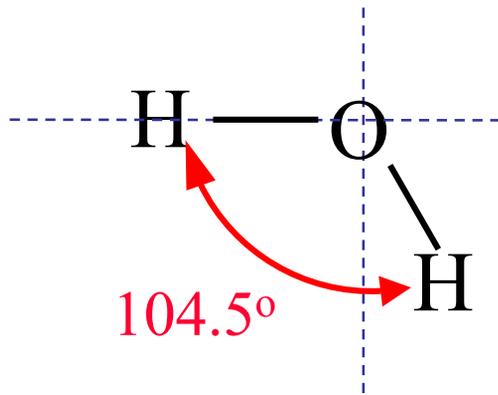
- Possiamo predire la forma delle molecole semplicemente combinando gli orbitali atomici disponibili su ciascun atomo?
- No

Risultati Sperimentali

H₂O

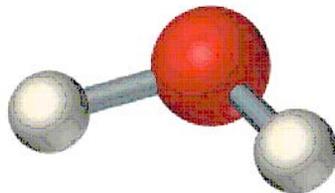


← 2 orbitali
semivuoti a 90°



l'effettivo angolo H-O-H
(misurato con la
diffrazione elettronica)
è di 104.5°

Non c'è accordo con
il modello atomico!



Teoria VSEPR

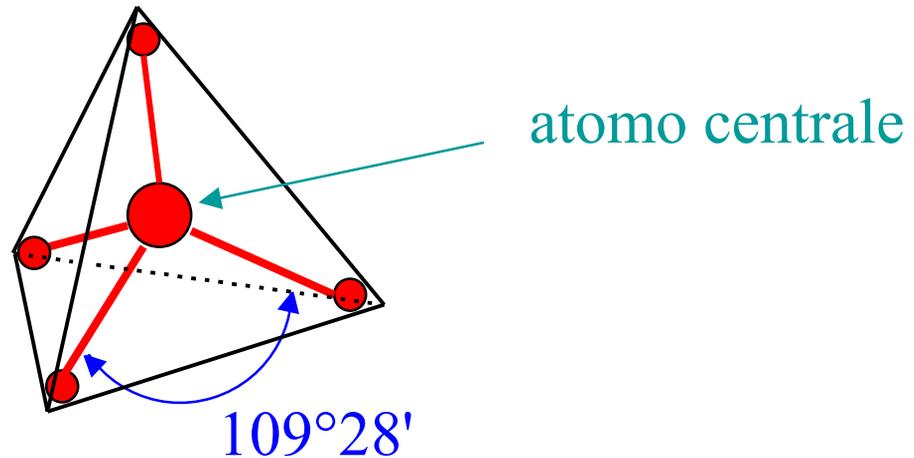
- Gli elettroni di *valenza* possono formare legami singoli, doppi, tripli o restare non condivisi.
- In ogni caso **le regioni di densità elettronica** attorno al nucleo devono stare il più distanti possibili per minimizzare le repulsioni.
- La necessità di minimizzare le repulsioni determina la *geometria* della molecola.

Geometria delle Molecole

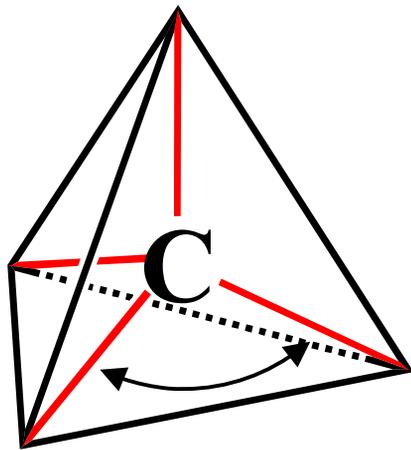
| | Geometria |
|--|----------------------|
| <ul style="list-style-type: none">• 4 regioni di densità elettronica attorno all'atomo | TETRAEDRICA |
| <ul style="list-style-type: none">• 3 regioni di densità elettronica attorno all'atomo | TRIGONALE PLANARE |
| <ul style="list-style-type: none">• 2 regioni di densità elettronica attorno all'atomo | LINEARE |

Geometria tetraedrica

- 4 linee che si irradiano da un atomo centrale formando angoli uguali descrivono un *tetraedro*.
- Gli angoli sono di $109^{\circ}28'$

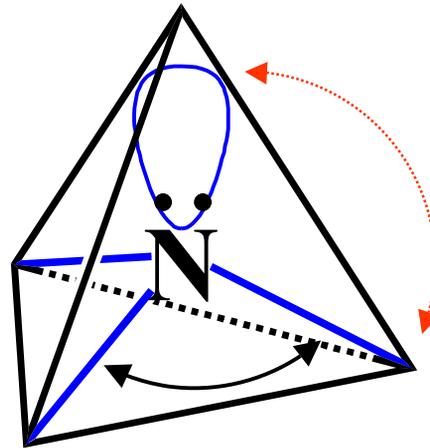


L'atomo centrale può essere C,
N, O, etc.

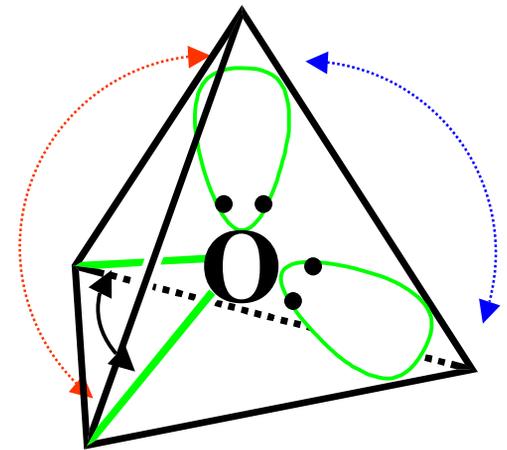


109.5°

C tetraedrico



107°

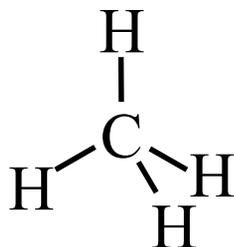


105°

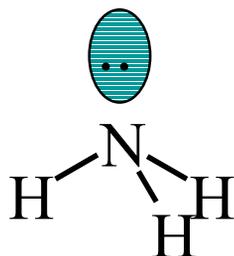
- La repulsione tra **coppia di legame e lone pair** è maggiore della repulsione tra coppie di legame e quindi l'angolo aumenta.
- La repulsione tra **lone pairs** è ancora maggiore.

Variazioni sul “tetraedrico”

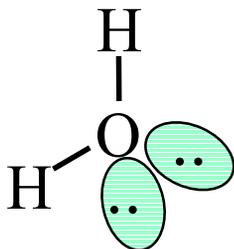
Tetraedrico



Piramidale

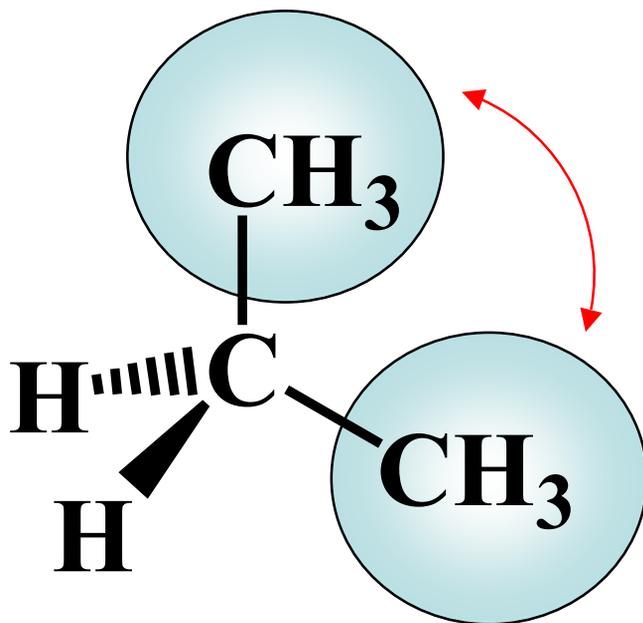


Angolare

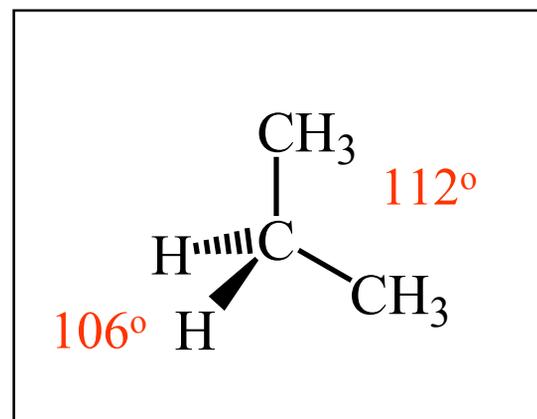


In chimica generale si fanno delle distinzioni. Sebbene le molecole abbiano forme differenti, gli orbitali usano un **arrangiamento tetraedrico (coppie incluse)**

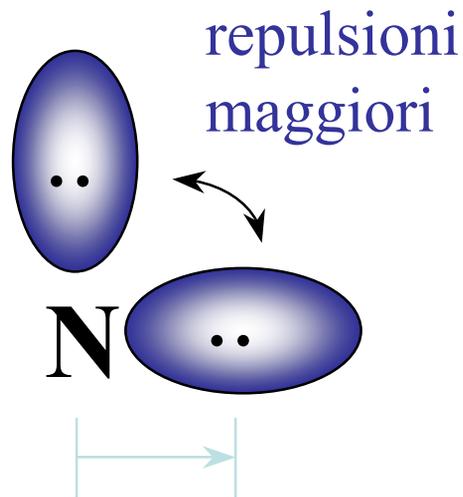
Repulsioni steriche



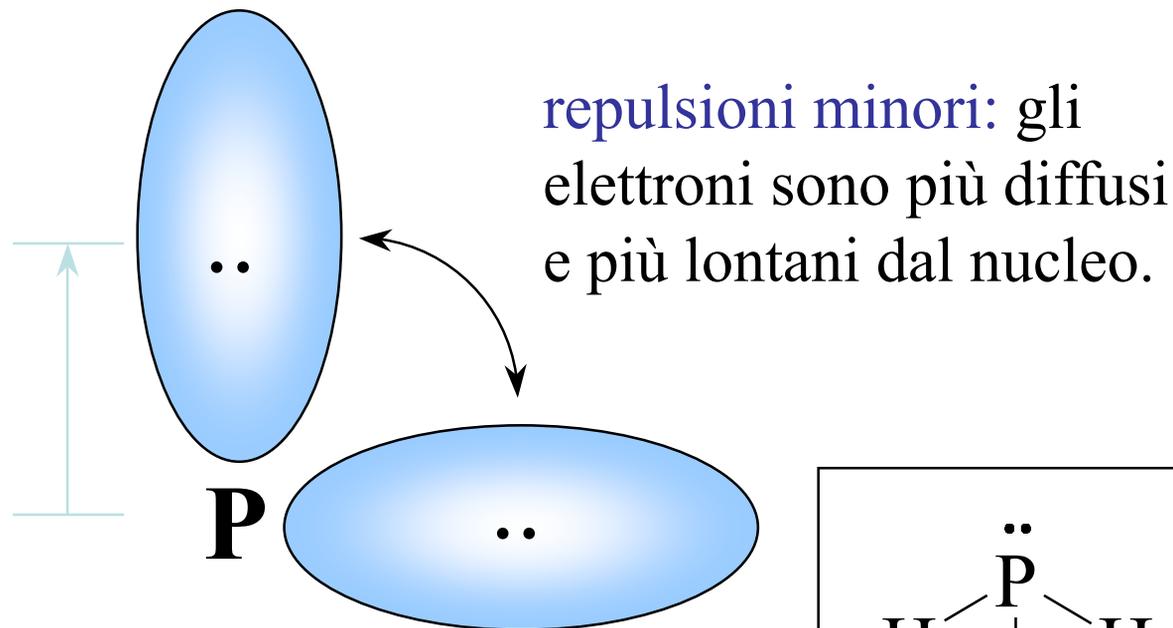
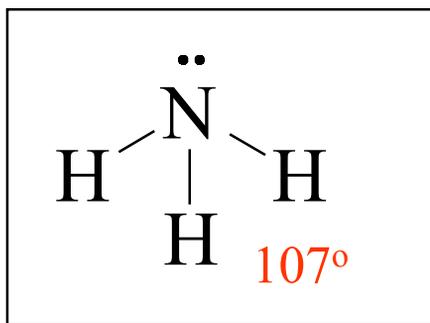
I gruppi CH₃ sono più voluminosi degli H, si respingono allargando l'angolo



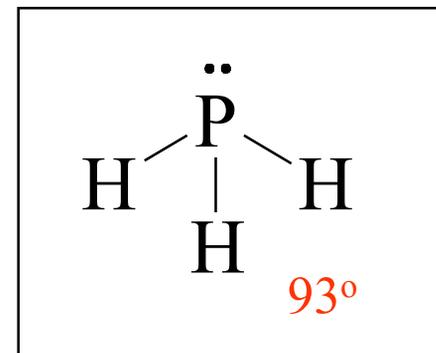
Elementi del 3° periodo non hanno tendenza a diventare tetraedrici



2° PERIODO



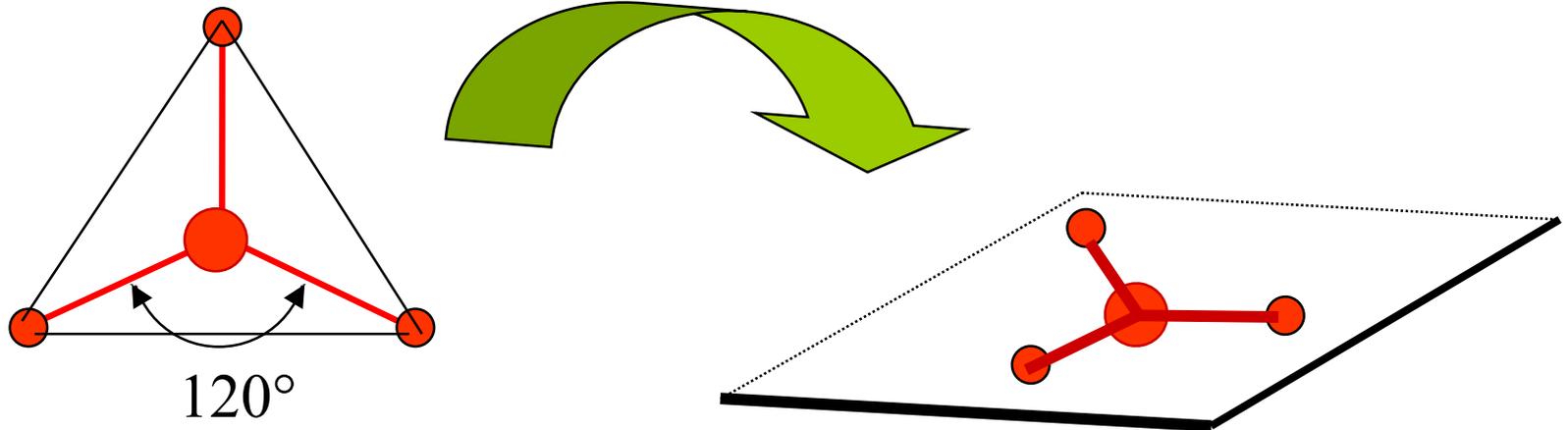
3° PERIODO



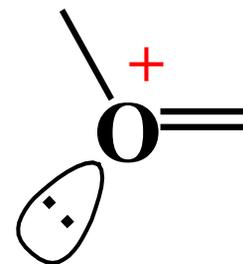
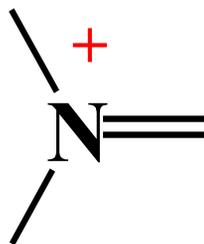
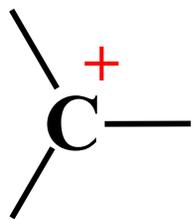
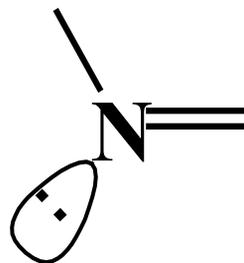
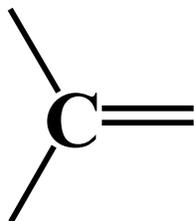
La coppia non condivisa sul P occupa molto più spazio di quella dell'azoto

Geometria trigonale planare

- 3 linee che si irradiano da un atomo centrale descrivono un **triangolo equilatero**, con angoli di **120°**.

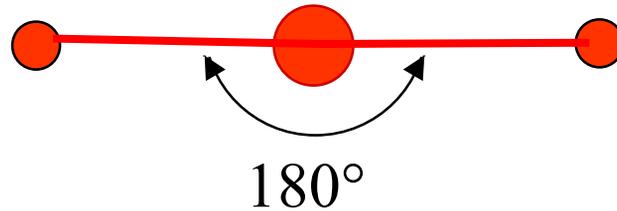


Atomi trigonali planari



Geometria lineare

- 2 linee che si irradiano da un atomo formando angoli uguali, stanno su una retta, con angoli di 180° .



In qual modo la molecola acquisisce
la geometria osservata?

IBRIDAZIONE

Orbitali ibridi

- Gli orbitali ibridi, **che sono un'astrazione**, consentono di prevedere correttamente la forma della molecola.
- Tre sono i tipi di orbitali ibridi:
 - sp^3 (1 orbitale s + 3 orbitali p)
 - sp^2 (1 orbitale s + 2 orbitali p)
 - sp (1 orbitale s + 1 orbitale p)