

## Legame covalente: la teoria del legame di valenza

La teoria di Lewis, un legame è costituito da una coppia di elettroni (postulata prima della meccanica quantistica), considera gli elettroni di valenza degli atomi che formano i legami, ma prescinde dal fatto che tali elettroni sono descritti da orbitali atomici. La teoria del legame di valenza (VB) integra il modello di Lewis nell'ambito della meccanica quantistica, mettendo in relazione il legame fra due atomi con gli orbitali atomici che descrivono gli elettroni implicati nel legame stesso.

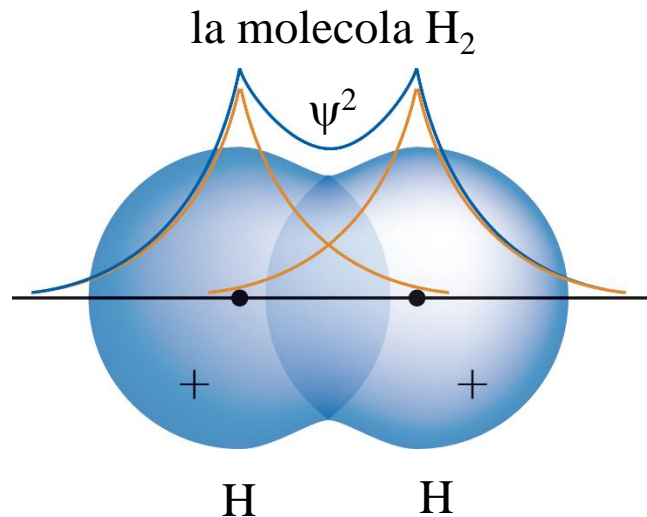
**Il legame fra due atomi si realizza mediante sovrapposizione di due opportuni orbitali atomici, uno per ciascun atomo e che contengono un elettrone ciascuno.**

Nell'orbitale di legame che si viene a formare con massima densità elettronica nella regione tra i nuclei, si vengono così a trovare due elettroni con spin antiparallelo.

Ciò che nel formalismo di Lewis è descritto come «**condivisione**» di coppia di elettroni, nella teoria del legame di valenza diventa «**sovrapposizione**» di opportuni orbitali atomici. La conseguenza è un aumento di densità elettronica tra i nuclei degli atomi che si legano, con conseguente abbassamento dell'energia del sistema.

## Legame covalente: la teoria del legame di valenza

La forza del legame è determinata dalla diminuzione dell'energia potenziale degli elettroni nella molecola rispetto all'energia potenziale dei due elettroni negli atomi isolati. La diminuzione di energia potenziale è tanto maggiore quanto è maggiore la sovrapposizione tra i due orbitali atomici che formano il legame.



Densità elettronica sull'asse internucleare per la molecola  $H_2$  (linea gialla). Densità elettronica calcolata come semplice somma dei valori per i due atomi non interagenti (linea blu). Nella regione compresa fra i due nuclei la densità è maggiore per la molecola.

## Integrale di sovrapposizione

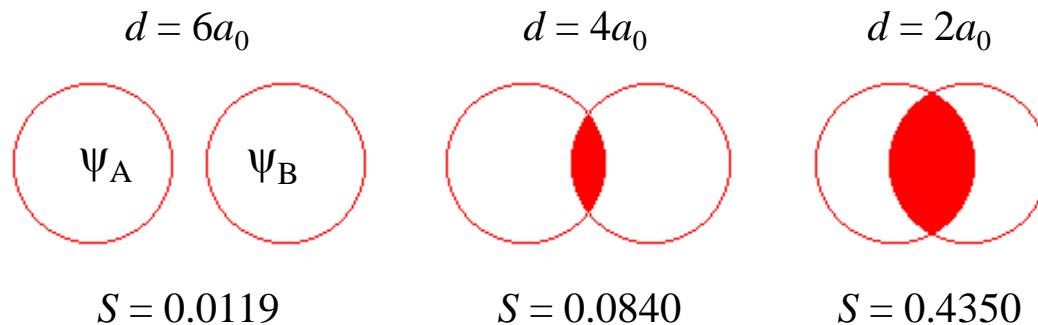
$$\psi_b = a\psi_A + b\psi_B$$

$$\int \psi_b^2 dV = a^2 \int \psi_A^2 dV + b^2 \int \psi_B^2 dV + 2ab \int \psi_A \psi_B dV$$

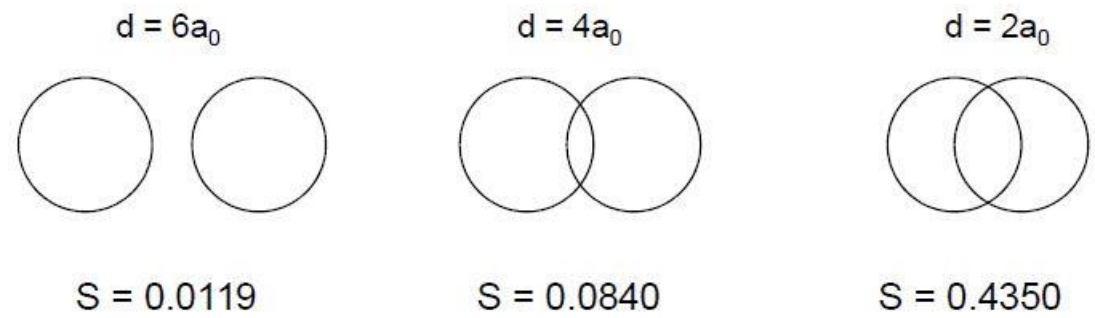
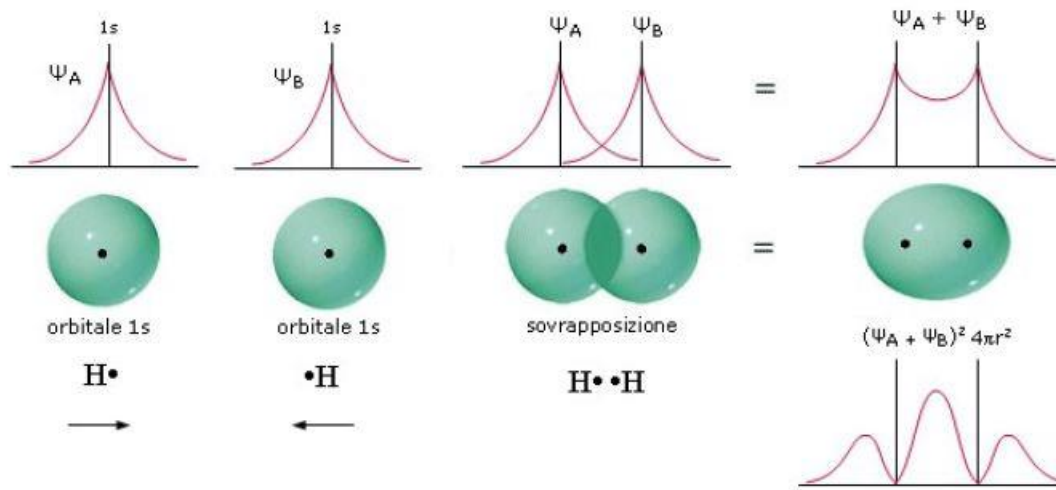
$$S = \int \psi_A \psi_B dV$$

Aumento della probabilità di trovare gli elettroni nella regione internucleare

$S$  è una misura della sovrapposizione dei due orbitali atomici  $\psi_A$  e  $\psi_B$



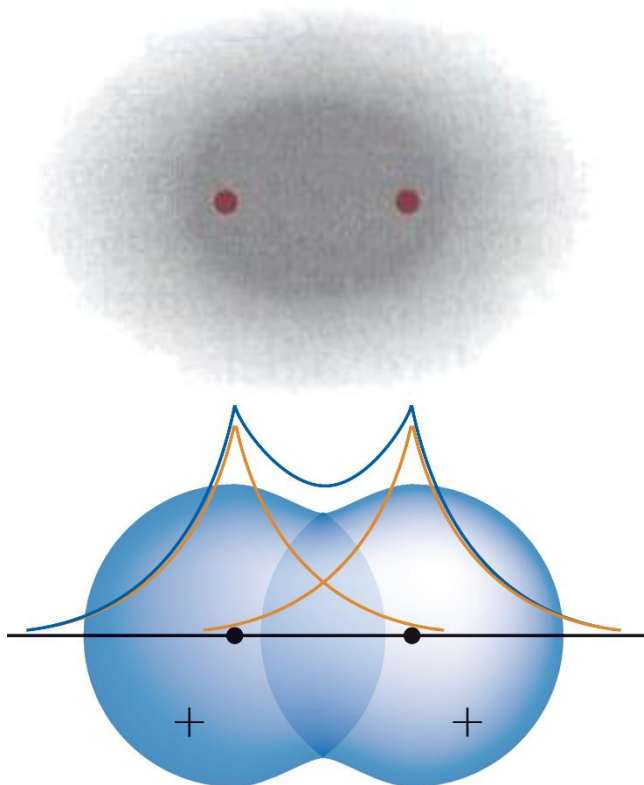
Integrali di sovrapposizione in funzione della distanza internucleare per la molecola  $H_2$ . I cerchi indicano sezioni di rappresentazioni geometriche di orbitali  $1s$  di due atomi di idrogeno (il raggio di queste sfere, all'interno delle quali la probabilità di trovare l'elettrone è complessivamente 0.90 è 140.8 pm. Il raggio di Bohr,  $a_0$ , vale 52.92 pm.



$S = \text{integrale di sovrapposizione} = \int d\psi_a \psi_b dV$

## Legami $\sigma$ e $\pi$

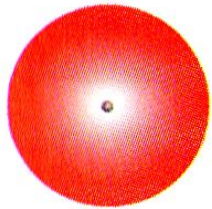
**Il legame  $\sigma$  è un legame con simmetria di rotazione lungo l'asse che congiunge i due nuclei** (simmetria cilindrica) ed è caratterizzato da un aumento di densità elettronica lungo questo asse. Il legame tra i due atomi di idrogeno nella molecola di  $H_2$ , originato dalla sovrapposizione di due orbitali  $s$ , è di tipo  $\sigma$



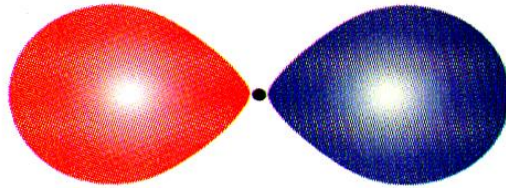
Rappresentazione della nuvola elettronica per la molecola  $H_2$ . I due punti rossi immersi nella nuvola elettronica indicano la posizione dei nuclei.

**I due atomi di idrogeno sono legati tra loro da un legame  $\sigma$**

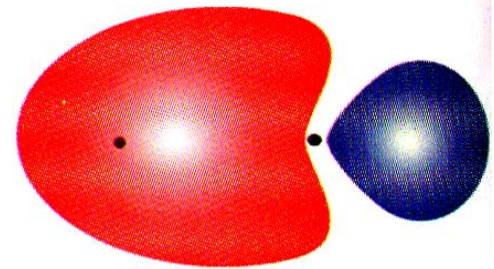
Legami  $\sigma$  possono essere anche formati dalla sovrapposizione di un orbitale  $s$  e uno  $p$ , come in HF



$1s$  (H)



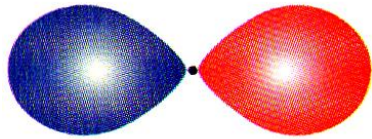
$2p$  (F)



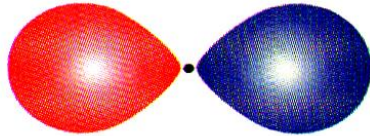
Orbitale di legame H-F

Rappresentazione del legame  $\sigma$  in HF

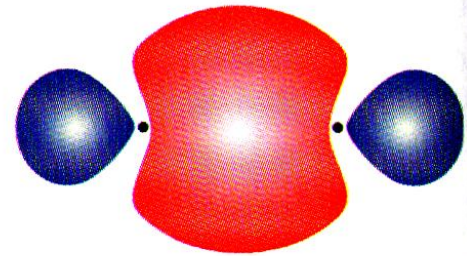
Anche due orbitali  $p$  possono dar luogo ad un legame  $\sigma$ , come in  $F_2$



$2p (F_1)$



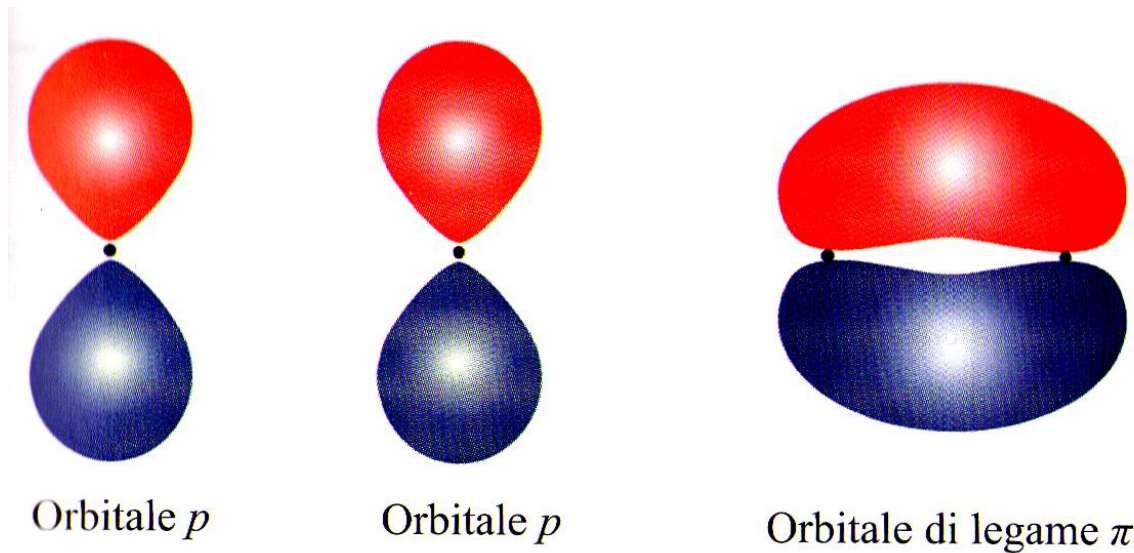
$2p (F_2)$



Orbitale di legame  $F_1-F_2$

Rappresentazione del legame  $\sigma$  in  $F_2$

Se però si sovrappongono due orbitali  $p$  che hanno assi paralleli tra loro e perpendicolari all'asse che congiunge i due nuclei, si genera un orbitale che non ha simmetria cilindrica rispetto alla congiungente i nuclei: **si tratta di un legame  $\pi$**

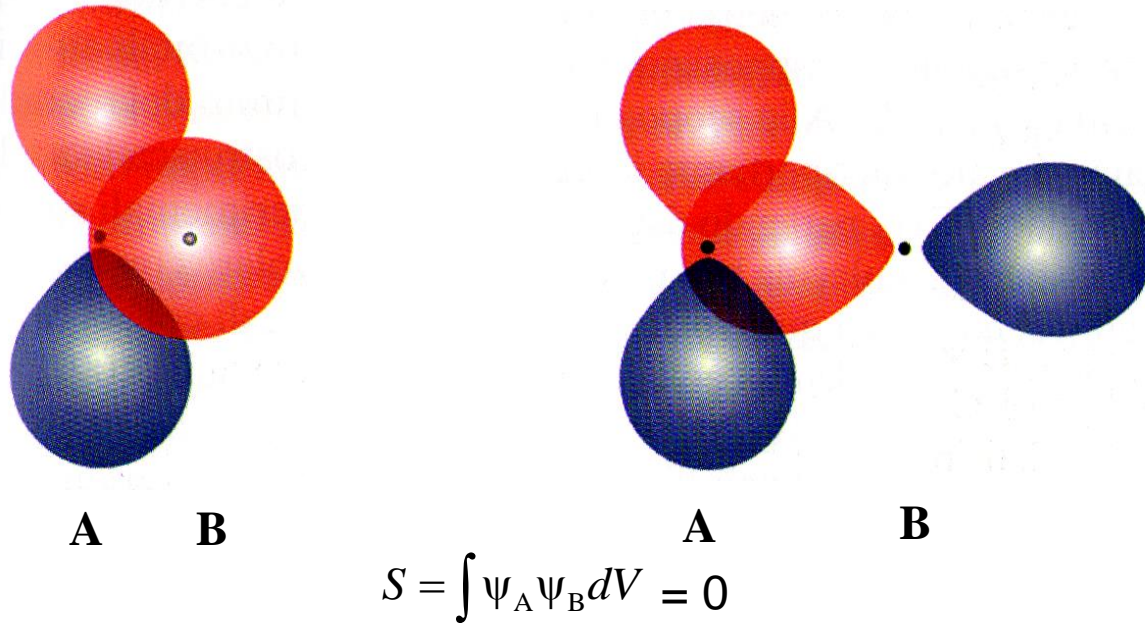


Rappresentazione della formazione di una interazione  $\pi$

In questo caso, la nuvola elettronica non si concentra sull'asse di legame tra i due nuclei. La densità elettronica è nulla sul piano perpendicolare agli assi dei due orbitali  $p$  e passante per la congiungente i due nuclei (piano nodale).

**La densità elettronica si concentra in due lobi sopra e sotto questo piano nodale.**


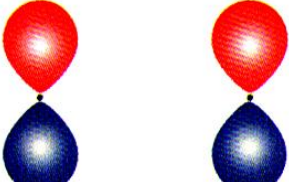


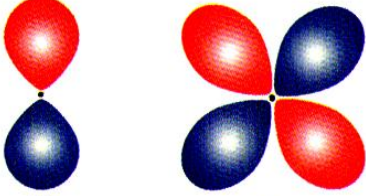
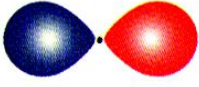

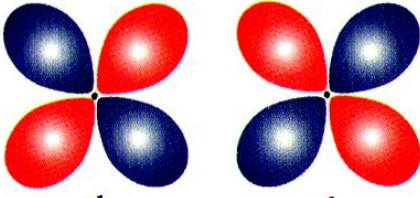
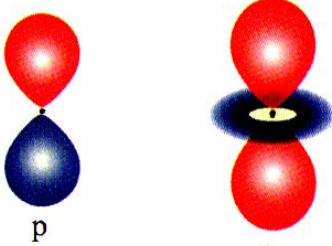
Esistono anche possibili sovrapposizioni di orbitali caratterizzate da un integrale di sovrapposizione nullo e che quindi non originano un legame



Un orbitale  $p$  con l'asse perpendicolare alla retta congiungente i nuclei di due atomi non può interagire con un orbitale  $s$  (a) o con un orbitale  $p$ , il cui asse coincide con la retta congiungente i nuclei (b), di un altro atomo.

$S$  assume due valori uguali ma di segno opposto nelle regioni sopra e sotto il piano nodale dell'orbitale  $p$  dell'atomo A. Sopra questo piano nodale, il valore  $\psi_A \psi_B$  è positivo (sia  $\psi_A$  e  $\psi_B$  hanno valore positivo), mentre sotto questo piano nodale, il valore  $\psi_A \psi_B$  è negativo ( $\psi_A$  è negativo e  $\psi_B$  positivo).

# Legame chimico (45)

Legame $\sigma$	Legame $\pi$	Nessun legame
 <p>s                      s</p>	 <p>p                      p</p>	 <p>s                      p</p>
 <p>s                      p</p>	 <p>p                      d</p>	 <p>p                      p</p>
 <p>p                      p</p>	 <p>d                      d</p>	 <p>p                      d<sub>z<sup>2</sup></sub></p>

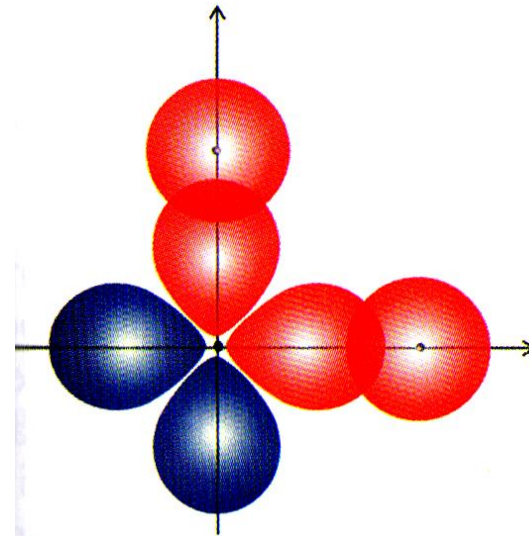
Tipi di legame che hanno origine da alcune delle possibili interazioni tra orbitali atomici con diversa orientazione reciproca.

L'idea che i legami covalenti siano formati dalla sovrapposizione di semplici orbitali di tipo  $s$  o  $p$ , ciascuno contenente un elettrone spaiato non spiega però la formula e la geometria della maggior parte delle molecole.

Ad esempio, il più semplice composto formato tra idrogeno e carbonio è il metano,  $\text{CH}_4$



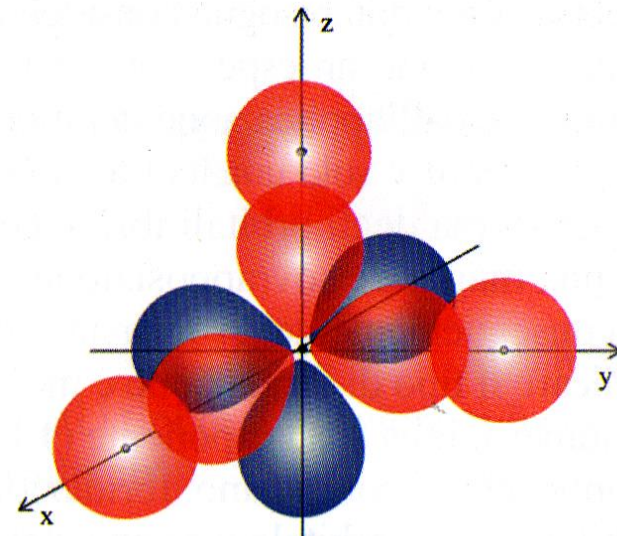
La sovrapposizione di ciascuno dei due orbitali  $p$  dell'atomo di carbonio, occupati da un solo elettrone con un orbitale  $1s$  di un atomo di idrogeno porterebbe ad una molecola  $\text{CH}_2$ , che non esiste.



Si potrebbe pensare che i 4 elettroni di valenza dell'atomo di carbonio si ridistribuiscono negli orbitali  $2s$  e  $2p$  in maniera da occuparli tutti singolarmente, in maniera tale che ogni orbitale dell'atomo di carbonio si possa sovrapporre con un orbitale  $1s$  di un atomo di idrogeno.



Ciò porterebbe in effetti alla formazione di 4 legami, 3 uguali tra loro (generati ciascuno dalla sovrapposizione di un orbitale  $2p$  del carbonio ed un orbitale  $1s$  dell'idrogeno) ed uno differente, generato dalla sovrapposizione dell'orbitale  $2s$  del carbonio con l'orbitale  $1s$  di un atomo di idrogeno.



**In realtà il metano presenta 4 legami C-H uguali tra loro**

## Orbitali ibridi

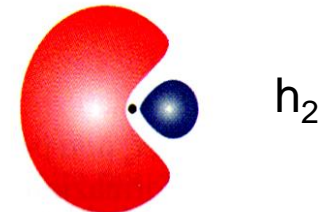
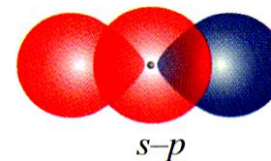
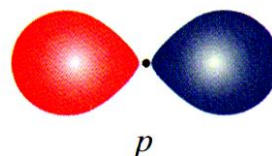
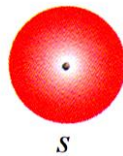
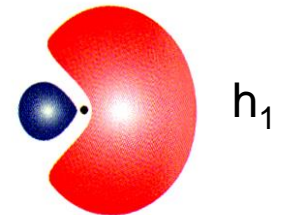
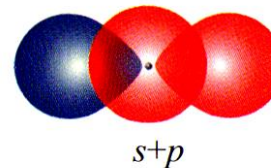
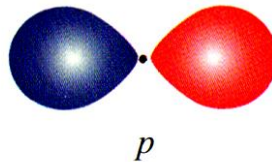
Nella teoria del legame di valenza, questo tipo di problemi viene risolto introducendo il concetto di orbitali ibridi

Si ottengono mediante la combinazione di due o più orbitali atomici di tipo  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ed  $f$  appartenenti allo stesso atomo.

Il numero di orbitali ibridi è uguale al numero di orbitali che vengono combinati.

Gli orbitali ibridi formati sono degeneri (tutti alla stessa energia)

La combinazione lineare di un orbitale  $s$  e un orbitale  $p$  dello stesso atomo genera due orbitali  $sp$  che hanno uguale forma e orientazione opposta.



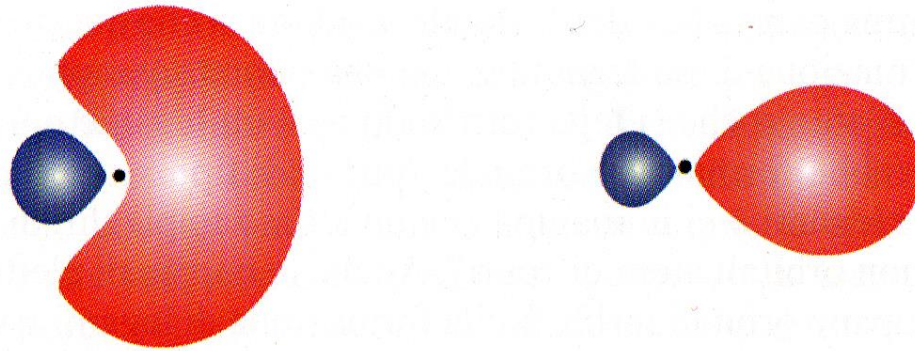
Orbitale  $s$

Orbitale  $p$

Combinazione lineare

Orbitali ibridi  $sp$

La forma degli orbitali ibridi è varia, a seconda del tipo di ibridazione: tuttavia, per semplicità, si può considerare riconducibile alla rappresentazione bilobata seguente:

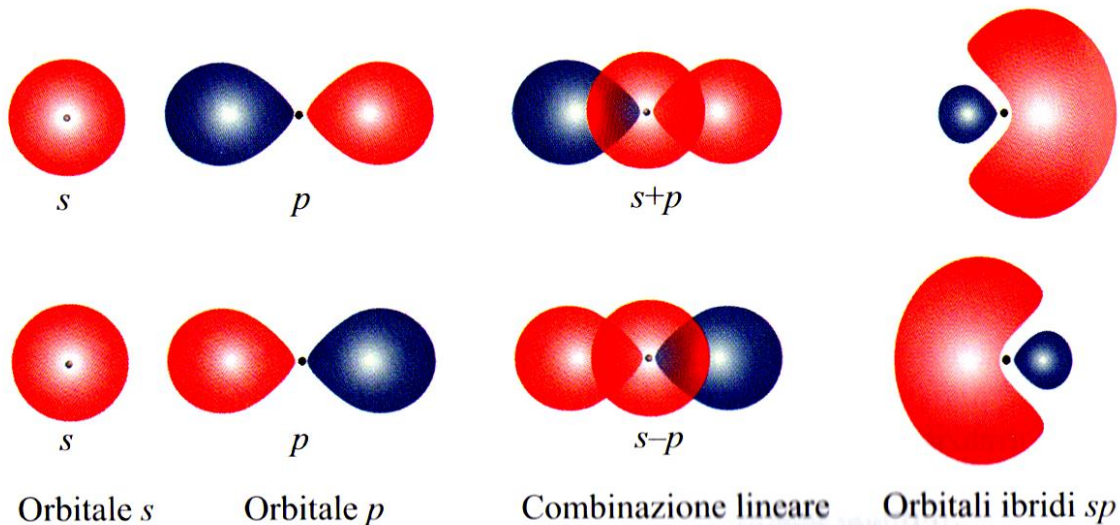


Un lobo molto pronunciato in un semispazio ed uno più piccolo nell'altro semispazio. La forma particolare dell'orbitale ibrido consente una maggior sovrapposizione con l'orbitale dell'atomo con cui si lega, formando così un legame più forte rispetto all'interazione fra orbitali atomici "puri".

**Nella formazione di legami  $\sigma$  un atomo impiega di regola orbitali ibridi. Invece nella formazione di legami  $\pi$  vengono impiegati spesso orbitali atomici "puri"  $p$  o  $d$ , che si sottraggono all'ibridazione.**

Gli orbitali ibridi più semplici: i due orbitali  $sp$  generati dalla combinazione di un orbitale  $s$  e  $p$ .

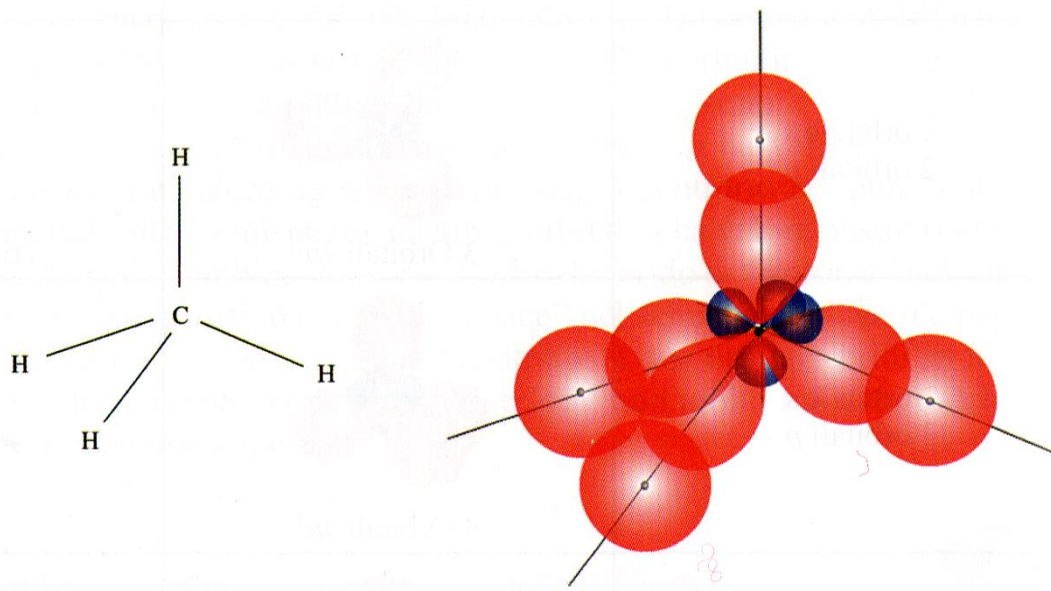
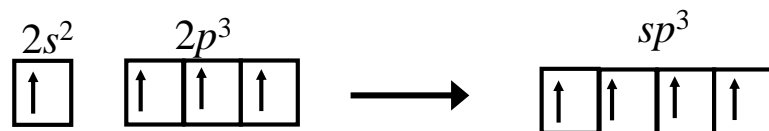
La combinazione lineare di un orbitale  $s$  e un orbitale  $p$  dello stesso atomo genera due orbitali  $sp$  che hanno uguale forma e orientazione opposta.

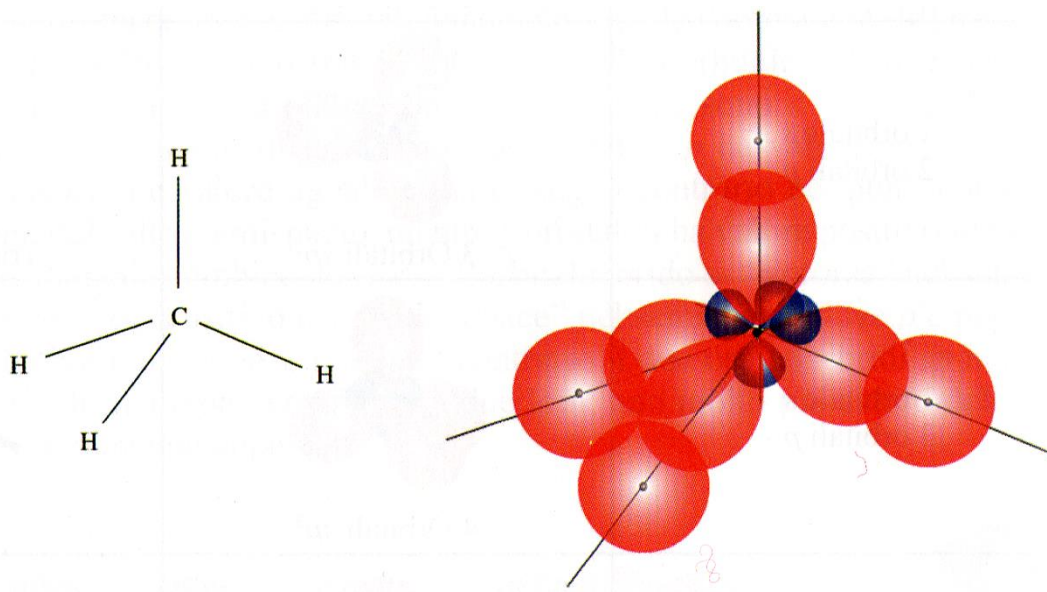


2 Orbitali  $sp$

## Orbitali ibridi

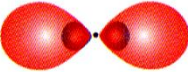

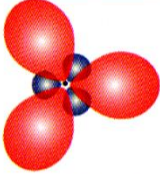

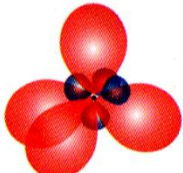
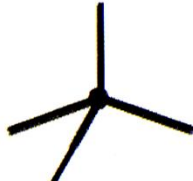
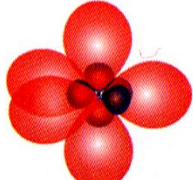

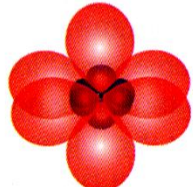
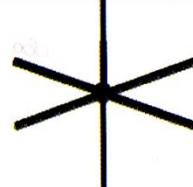
Questa è la rappresentazione della struttura elettronica del metano. I tre orbitali  $p$  e l'orbitale  $s$  dell'atomo di carbonio danno luogo ad una ibridazione di tipo  $sp^3$ . Ciascuno dei 4 orbitali ibridi  $sp^3$  ( $h_1-h_4$ ) forma un legame  $\sigma$  con un orbitale  $1s$  di un atomo di idrogeno.

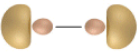
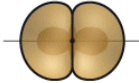


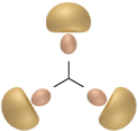
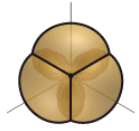

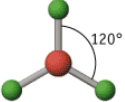
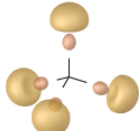
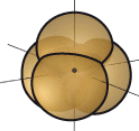


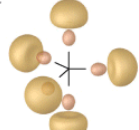
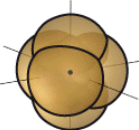

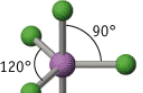
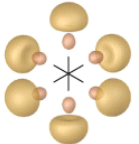
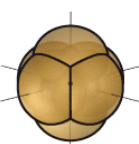

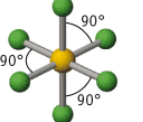




Non c'è nessuna coppia solitaria. **I quattro orbitali ibridi sono diretti verso i vertici di un tetraedro e, sovrapponendosi con gli orbitali 1s dei quattro atomi di idrogeno formano quattro legami equivalenti di tipo  $\sigma$ .** Gli atomi di idrogeno vengono ad essere disposti tetraedricamente intorno all'atomo di carbonio.

**Tutto ciò risulta in accordo con l'evidenza sperimentale.**

Orbitali che si combinano	Orbitali ibridi generati	Direzione degli assi degli orbitali ibridi
1 orbitale <i>s</i> 1 orbitale <i>p</i>	 <p>2 Orbitali <i>sp</i></p>	 <p>Lineare</p>
1 orbitale <i>s</i> 2 orbitali <i>p</i>	 <p>3 Orbitali <i>sp</i><sup>2</sup></p>	 <p>Triangolare planare</p>
1 orbitale <i>s</i> 3 orbitali <i>p</i>	 <p>4 Orbitali <i>sp</i><sup>3</sup></p>	 <p>Tetraedrica</p>
1 orbitale <i>s</i> 3 orbitali <i>p</i> 1 orbitale <i>d</i>	 <p>5 Orbitali <i>sp</i><sup>3</sup><i>d</i></p>	 <p>Bipiramidale triangolare</p>
1 orbitale <i>s</i> 3 orbitali <i>p</i> 2 orbitali <i>d</i>	 <p>6 Orbitali <i>sp</i><sup>3</sup><i>d</i><sup>2</sup></p>	 <p>Ottaedrica</p>

Orbitali ibridi	Disposizione degli orbitali ibridi	Figura geometrica	Esempio	
Due coppie elettroniche $sp$			 Lineare	 $180^\circ$ <chem>BeCl2</chem>
Tre coppie elettroniche $sp^2$			 Trigonale planare	 $120^\circ$ <chem>BF3</chem>
Quattro coppie elettroniche $sp^3$			 Tetraedrica	 $109,5^\circ$ <chem>CH4</chem>
Cinque coppie elettroniche $sp^3d$			 Trigonale bipyramidale	 $90^\circ$ $120^\circ$ <chem>PF5</chem>
Sei coppie elettroniche $sp^3d^2$			 Ottaedrica	 $90^\circ$ $90^\circ$ $90^\circ$ <chem>SF6</chem>

**Orbitali ibridi per 2-6 coppie elettroniche.** La geometria degli orbitali ibridi per 2-6 coppie elettroniche di valenza è riportata nella colonna di destra. Nella formazione di questi orbitali ibridi, si utilizza sempre l'orbitale s più tanti orbitali p (ed eventualmente d) quanti ne sono richiesti per raggiungere il numero totale di coppie elettroniche di valenza (impiegate in legami  $\sigma$  o per ospitare coppie solitarie).

## Ibridazione

L'ibridazione consiste in un mescolamento o combinazione lineare degli orbitali **atomici** di uno stesso atomo in modo da creare un **nuovo insieme di orbitali atomici** angolarmente orientati nella stessa direzione dei legami formati dall'atomo all'interno della molecola in esame.

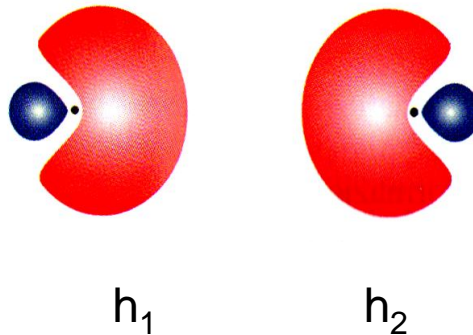
Come scegliere gli orbitali atomici da mescolare?

Devono essere energeticamente vicini e tali il prodotto di combinazione abbia le proprietà angolari dei legami chimici formati dall'atomo in esame nella molecola. Nel costruire gli orbitali ibridi si deve tener conto del fatto che la somma algebrica di due funzioni d'onda di segno opposto in un dato punto porta ad una interferenza distruttiva delle funzioni d'onda e ad una riduzione di ampiezza in quel punto. viceversa nel caso di somma algebrica di funzioni d'onda dello stesso segno.

Una delle proprietà principale degli orbitali atomici ibridi è che il centroide della densità elettronica per ciascuno di essi è spostato dal nucleo atomico rispetto agli orbitali atomici costituenti. Questo aspetto è importante per il concetto di coppia di elettroni di legami localizzati, in quanto l'interferenza costruttiva di un orbitale ibrido dell'atomo centrale e di un orbitale ibrido di un di un atomo vicino ad esso legato sarà maggiore nella regione internucleare di quanto si possa avere dalla sovrapposizione di orbitali atomici semplici

# Ibridazione

Così come l'ibridazione è il mescolamento di orbitali atomici (sullo stesso centro) per aumentare la densità elettronica lungo uno specifico asse internucleare, la combinazione di orbitali ibridi da atomi diversi porterà ad una interferenza costruttiva nella regione internucleare che è quanto serve per tenere i due nuclei atomici legati.



$$\psi_b = ah_1 + bh_2$$

$$\int \psi_b^2 dV = a^2 \int h_1^2 dV + b^2 \int h_2^2 dV + 2ab \int h_1 h_2 dV \quad a \neq b \text{ se si tratta di ibridi di atomi diversi}$$

Teoricamente, un utile criterio per stabilire la forza di un legame è il valore dell'integrale di sovrapposizione tra gli orbitali ibridi che definiscono il legame.

In una molecola due atomi possono essere legati tra loro tramite **1, 2 o 3 coppie di elettroni** messe in compartecipazione, dando luogo a **legami semplici, doppi o tripli**

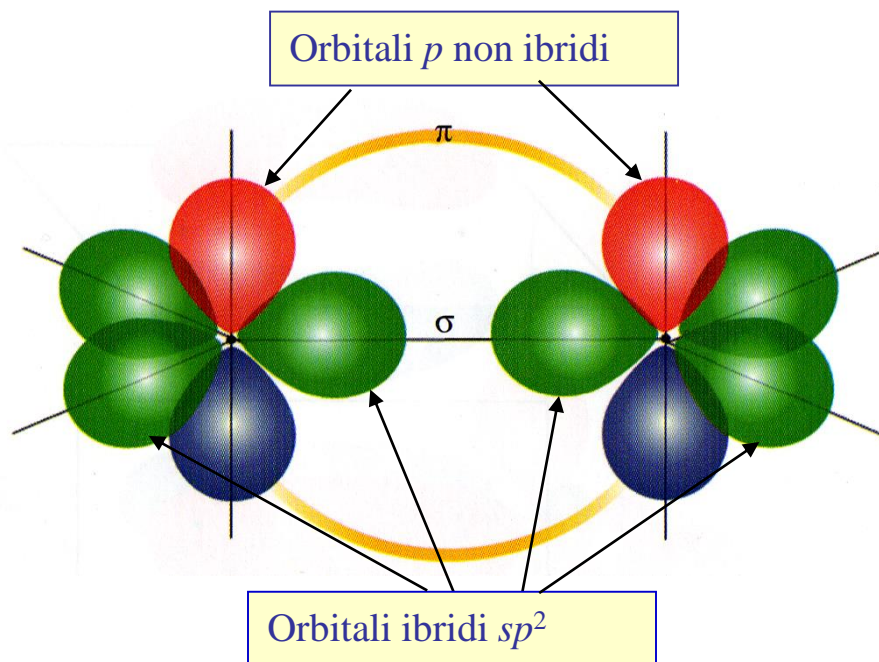
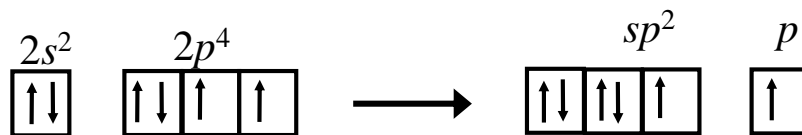
legame semplice (1 coppia di elettroni)  
1 legame  $\sigma$

legame doppio (2 coppie di elettroni)  
1 legame  $\sigma$  + 1 legame  $\pi$

legame triplo (3 coppie di elettroni)  
1 legame  $\sigma$  + 2 legami  $\pi$

Un esempio, la molecola dell'ossigeno,  $O_2$ .

L'ossigeno ha configurazione elettronica  $2s^2 2p^4$ . L'orbitale  $s$  e 2 orbitali  $p$  si combinano tra loro formando tre orbitali ibridi di tipo  $sp^2$ , che sono diretti ai vertici di un triangolo equilatero e giacciono su uno stesso piano. Un orbitale  $p$  non viene coinvolto nell'ibridazione. Questo orbitale è perpendicolare al piano in cui giacciono gli assi dei tre orbitali ibridi



Un orbitale ibrido  $sp^2$  di un atomo di ossigeno, occupato da un singolo elettrone, si sovrappone con l'orbitale ibrido  $sp^2$  del secondo atomo di ossigeno, anch'esso occupato da un solo elettrone, formando un legame di tipo  $\sigma$ .

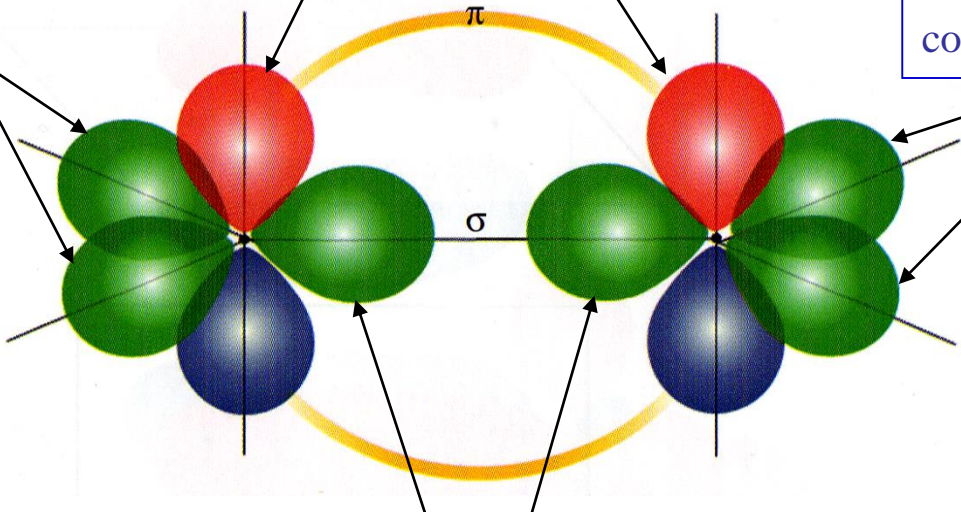
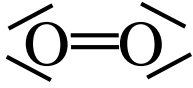
I rimanenti orbitali ibridi  $sp^2$  non partecipano al legame. Le coppie di elettroni che li occupano sono definite **coppie di elettroni “solitarie” o di non legame**.

Gli orbitali  $p$  che non partecipano all'ibridazione hanno assi paralleli tra loro e formano un legame di tipo  $\pi$

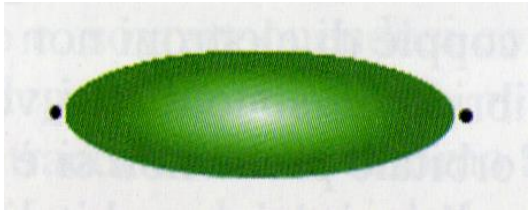
Orbitali  $sp^2$  occupati da coppie di non legame

Orbitali  $p$  che formano il legame  $\pi$

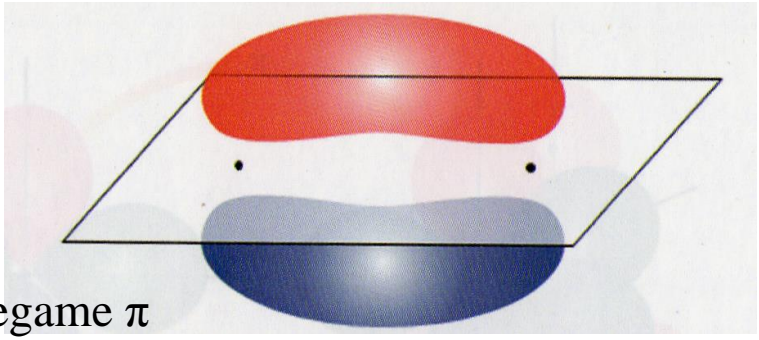
Orbitali  $sp^2$  occupati da coppie di non legame



Orbitali  $sp^2$  che si sovrappongono formando il legame  $\sigma$



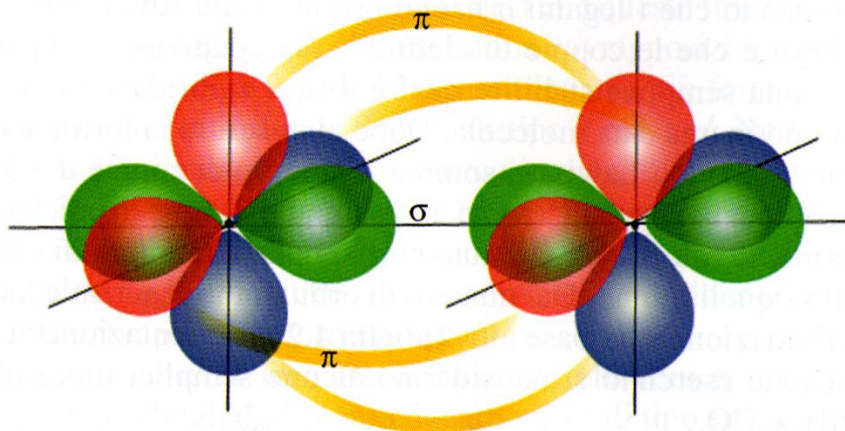
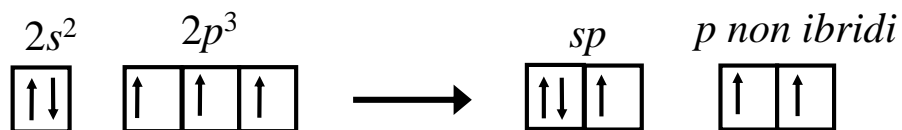
legame  $\sigma$



legame  $\pi$

La molecola dell'azoto,  $N_2$ .

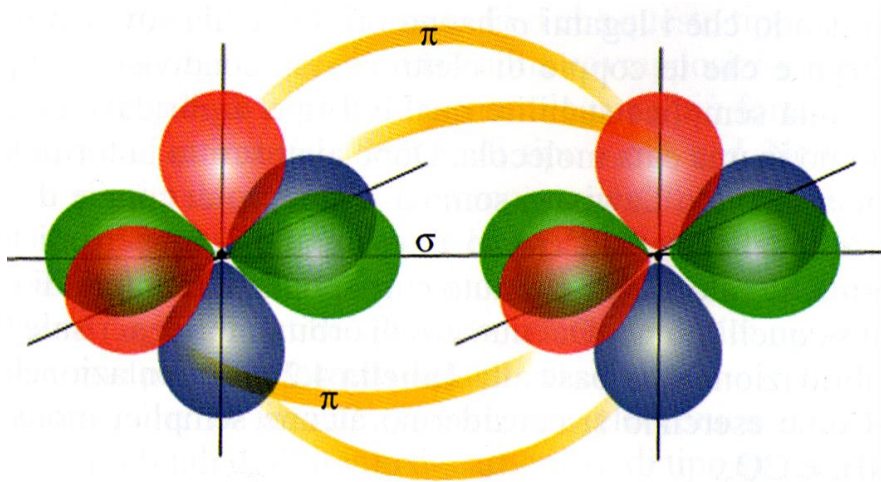
L'azoto atomico ha configurazione elettronica  $2s^2 2p^3$ . L'orbitale  $s$  e un orbitale  $p$  si combinano tra loro formando due orbitali ibridi di tipo  $sp$  (in verde), che giacciono su una stessa retta, ma puntano in direzioni opposte. 2 orbitale  $p$  non sono coinvolti nell'ibridazione (in rosso e blu). Gli assi di questi orbitali sono perpendicolare all'asse su cui giacciono i due orbitali ibridi  $sp$ , ma sono anche perpendicolari tra loro.



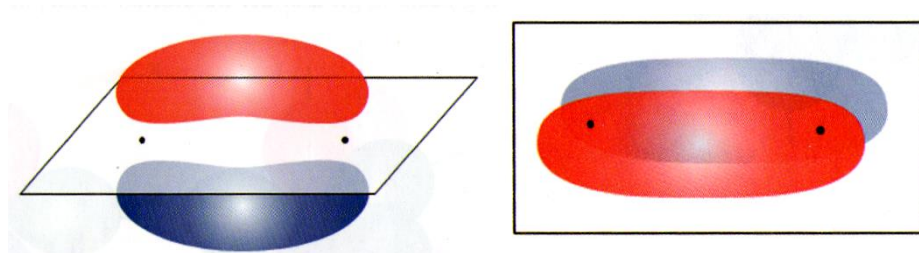
un orbitale ibrido  $sp$  di un atomo di azoto si sovrappone con un orbitale ibrido  $sp$  del secondo atomo di azoto, formando un legame di tipo  $\sigma$ .

I rimanenti orbitali ibridi  $sp$  (uno per ciascun atomo di azoto) non partecipano al legame. Le coppie di elettroni che li occupano rimangono di non legame.

Le due coppie di orbitali  $p$  non ibridi e perpendicolari tra loro, si sovrappongono formando due legami  $\pi$ . Le nuvole elettroniche di questi due legami  $\pi$  giaceranno su due piani perpendicolari tra loro.

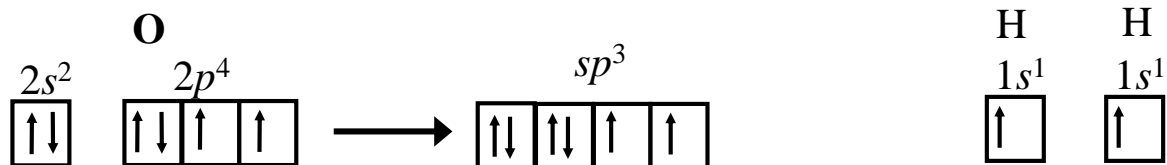


Il legame  $\sigma$



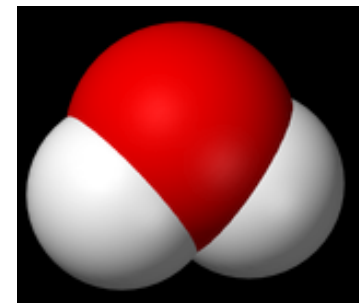
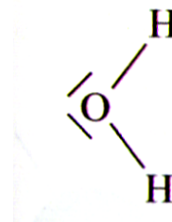
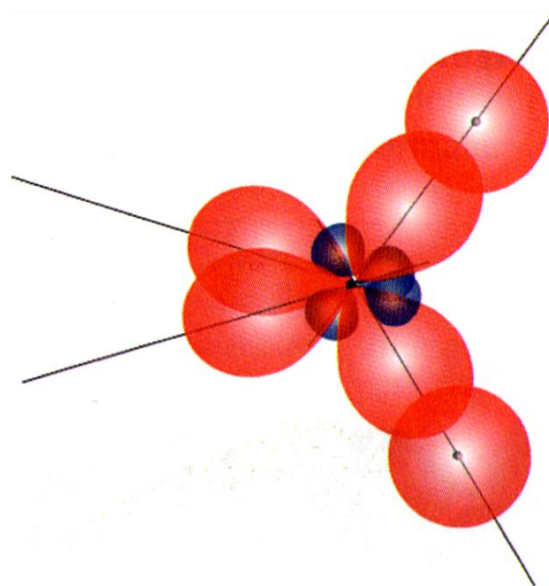
I due legami  $\pi$

## La molecola d'acqua, H<sub>2</sub>O

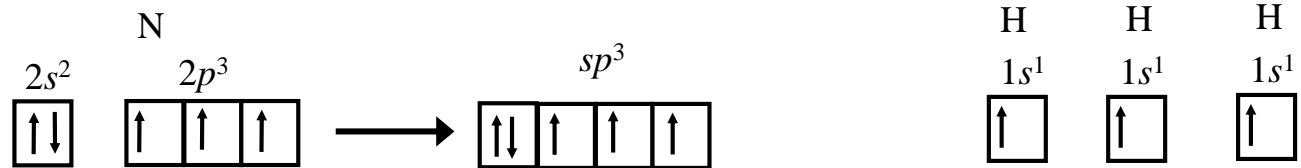


L'orbitale  $2s$  e i tre orbitali  $2p$  dell'atomo di ossigeno danno luogo ad un'ibridazione  $sp^3$ . Due orbitali ibridi  $sp^3$ , ciascuno occupato da un singolo elettrone, si sovrappongono con gli orbitali  $1s$  dei due atomi di idrogeno. Due orbitali ibridi contengono coppie elettroniche che non partecipano al legame.

I 4 orbitali ibridi  $sp^3$  dell'ossigeno puntano ai vertici di un tetraedro, ma la geometria della molecola è angolare

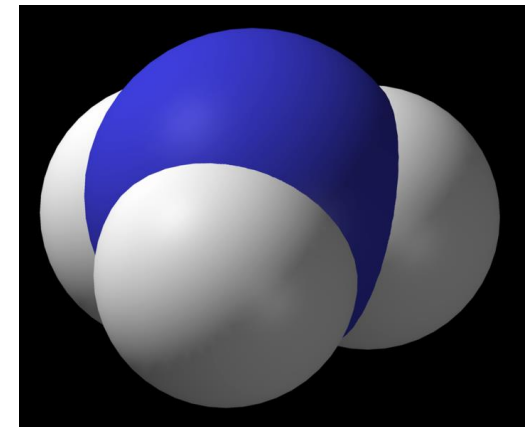
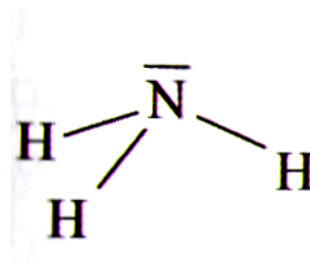
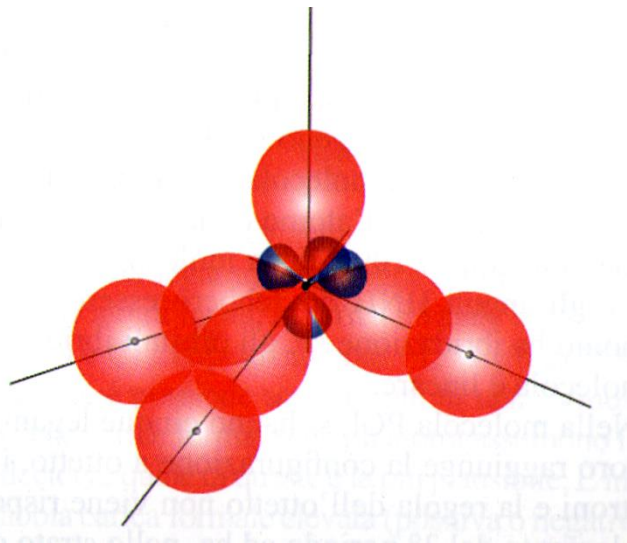


## La molecola d'ammoniaca, NH<sub>3</sub>

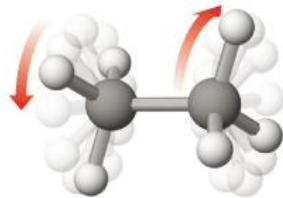
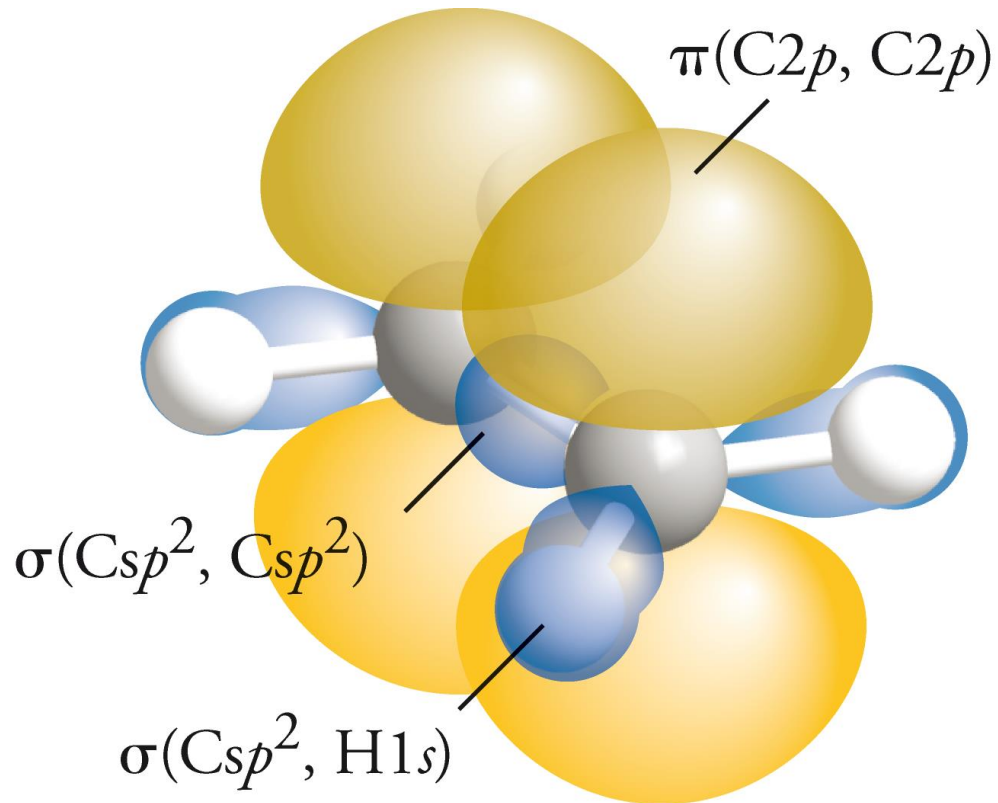


L'orbitale  $2s$  e i tre orbitali  $2p$  dell'atomo di azoto danno luogo ad un'ibridazione  $sp^3$ . I tre orbitali ibridi  $sp^3$  occupati da un singolo elettrone si sovrappongono con gli orbitali  $1s$  degli atomi di idrogeno. Un orbitale libero rimane di non legame e contiene una coppia elettronica solitaria

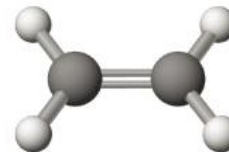
**La geometria della molecola è piramidale**



# Etilene C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

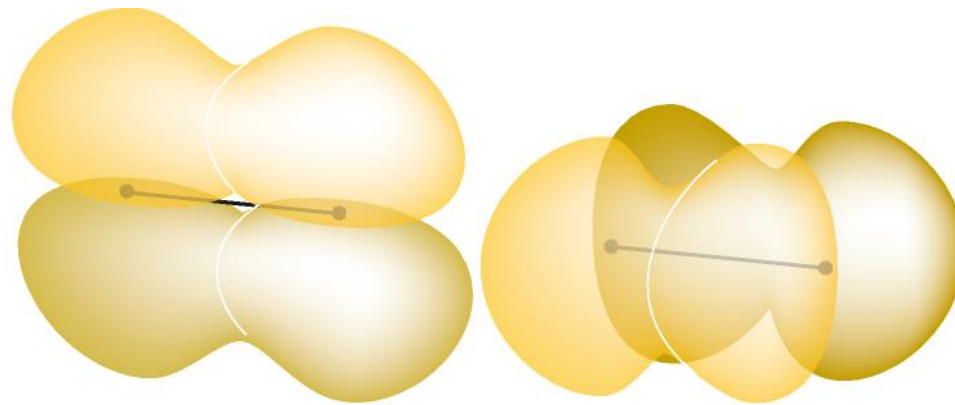


(a) Nell'etano la rotazione è quasi libera attorno all'asse di un legame singolo ( $\sigma$ ).



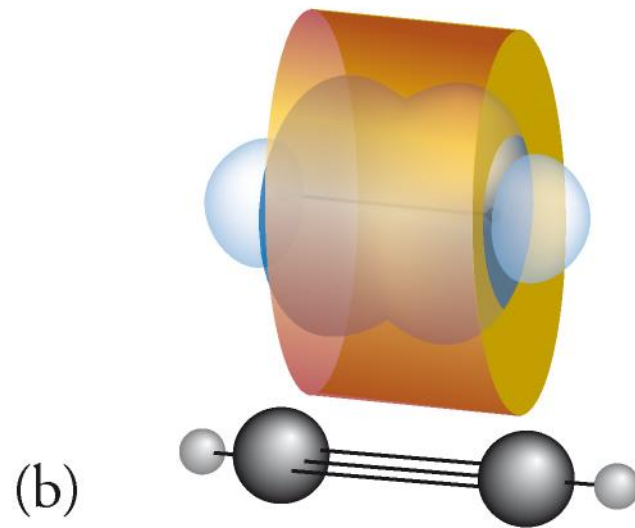
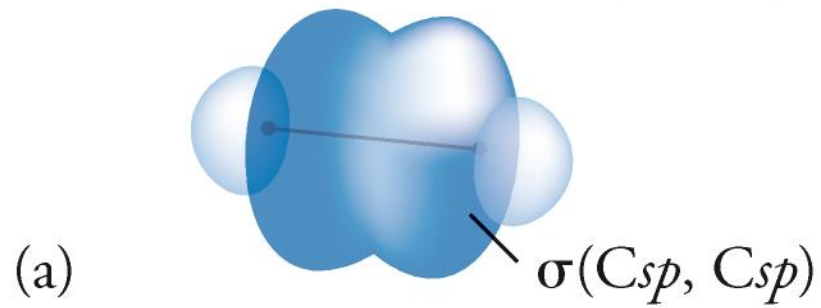
(b) Nell'etilene la rotazione attorno ad un legame doppio è fortemente impedita in quanto porterebbe alla rottura del legame  $\pi$ , processo che richiede una elevata energia.

# Acetylene $C_2H_2$



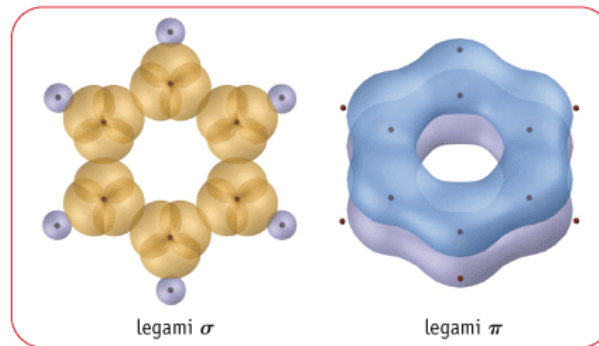
$\pi(C2p_x, C2p_x)$

$\pi(C2p_y, C2p_y)$

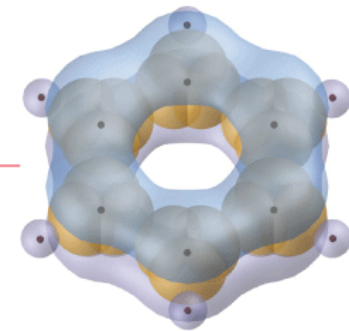


# Benzene $C_6H_6$

**Il legame nel benzene,  $C_6H_6$ .** (*a sinistra*) Gli atomi di carbonio dell'anello sono legati fra loro da legami  $\sigma$  formati dalla sovrapposizione di orbitali ibridi  $sp^2$  di atomi di carbonio adiacenti. I legami C—H si formano per sovrapposizione di un orbitale ibrido  $sp^2$  di un carbonio con un  $1s$  di un idrogeno. Lo schema di legami  $\pi$  della molecola si origina dalla sovrapposizione degli orbitali  $2p$  del carbonio non impiegati nell'ibridazione. Poiché questi orbitali sono perpendicolari al piano dell'anello, la densità elettronica  $\pi$  è localizzata sopra e sotto il piano stesso. (*a destra*) Visione d'insieme dei legami  $\sigma$  e  $\pi$  del benzene.



Legami  $\sigma$  e  $\pi$  nel benzene



Modello del legame nel benzene

## Limiti della teoria del legame di valenza e dell'ipotesi di Lewis

Lewis non aveva modo di sapere perché una coppia di elettroni avesse così tanta importanza nella formazione di un legame covalente. La teoria del legame di valenza spiegò tale importanza in termini di sovrapposizione di orbitali atomici semipieni per formare un legame e appaiamento degli spin.

La teoria del legame di valenza non spiega comunque tutte le proprietà delle molecole.

Ad esempio non spiega perché la molecola dell'ossigeno è paramagnetica (tende a penetrare in un campo magnetico) proprietà questa determinata solo dalla presenza di elettroni spaiati in un sistema.

La teoria del legame di valenza non spiega le proprietà spettroscopiche delle molecole che si possono giustificare solo in presenza di più livelli energetici su cui sistemare gli elettroni di valenza.

## Obiettivi minimi

- 1) Sapere gli aspetti fondamentali della ~~la differenza tra la~~ teoria del legame di valenza. ~~e la teoria dell'orbitale molecolare.~~
- 2) Identificare l'ibridazione di un atomo in una molecola o ione.
- 3) Classificare il legame in legame sigma ( $\sigma$ ), p-greco ( $\pi$ ).