

Metodi basati sulla meccanica quantistica

La descrizione più corretta della struttura elettronica delle molecole, come quella degli atomi, è basata sulla meccanica quantistica.

Esistono due principali teorie semplificate basate sulla meccanica quantistica e che differiscono per le approssimazioni usate:

- teoria del legame di valenza (o VB)
- teoria degli orbitali molecolari (o MO)

TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

Permette di tradurre le formule di Lewis nello schema della meccanica quantistica. Nell'approccio di Lewis il legame covalente è dovuto alla condivisione di una coppia di elettroni da parte di due atomi. Anche nella teoria VB si considera la condivisione di una coppia di elettroni ma, facendo uso dei concetti della meccanica quantistica, si considera esplicitamente che questi elettroni sono descritti da funzioni d'onda associate al legame. Secondo la **teoria VB** un legame tra due atomi si forma se sono verificate le seguenti condizioni:

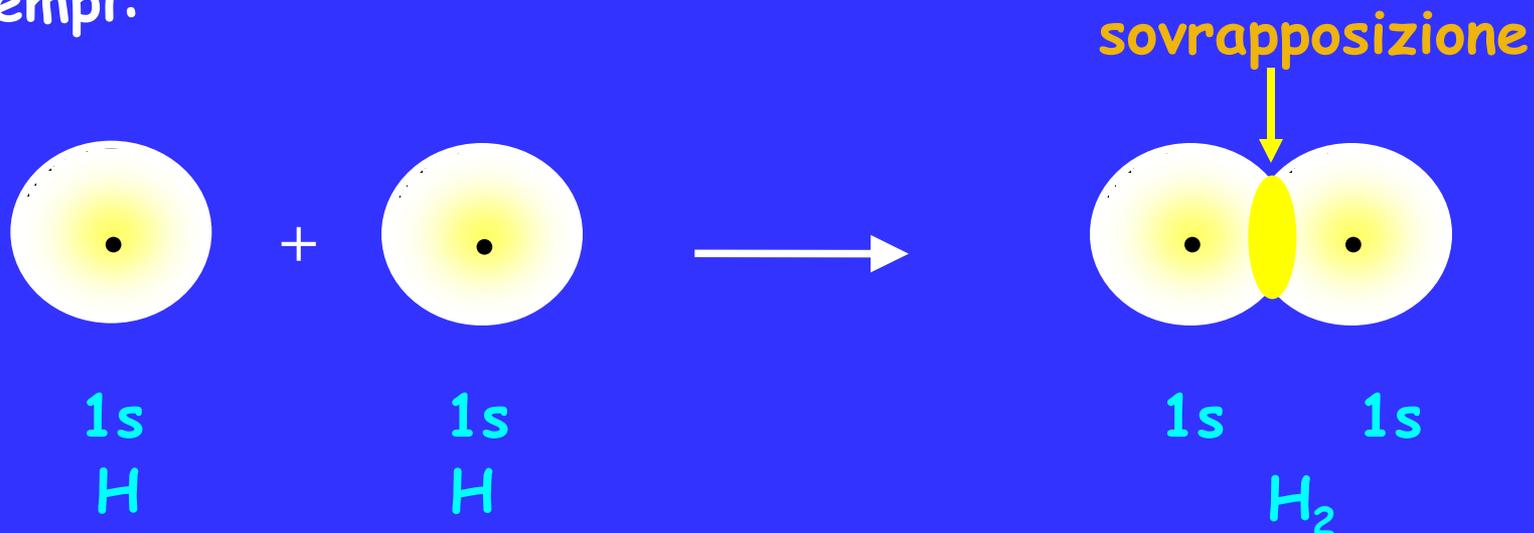
1. Un orbitale di un atomo ed un orbitale dell'altro atomo si sovrappongono cioè parte delle densità elettroniche dei due orbitali occupano la stessa regione dello spazio
2. Il numero complessivo di elettroni contenuti nei due orbitali sovrapposti non è maggiore di due

La forza del legame dipende dal grado di sovrapposizione, maggiore è la sovrapposizione e più forte è il legame

La seconda condizione è una generalizzazione della più usuale condizione che **i due orbitali che si sovrappongono contengano ciascuno un elettrone spaiato**. Essa permette di includere il legame dativo, in cui un orbitale è occupato da due elettroni e uno da nessuno, ed il legame in H_2^+ , in cui un orbitale è occupato da un elettrone ed uno è vuoto.

Essa è legata al principio di Pauli secondo cui in una data regione dello spazio possono coesistere al massimo due elettroni con spin opposto.

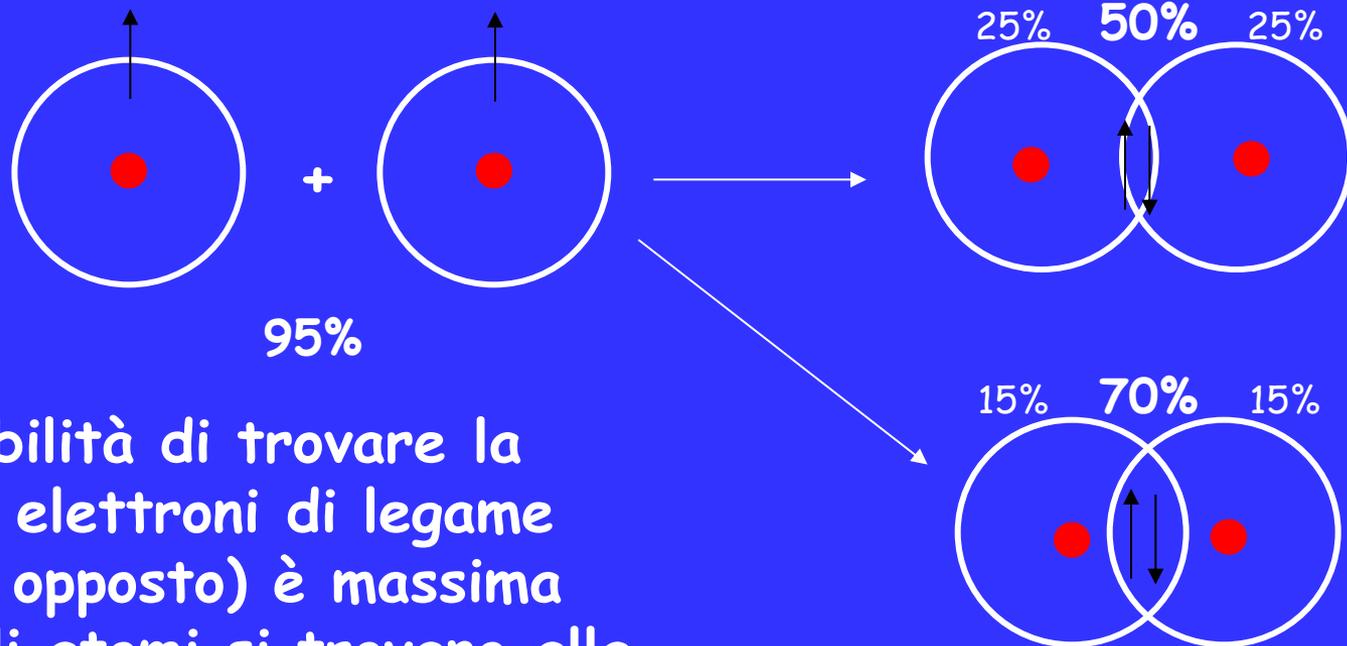
Esempi:



La teoria VB nasce dall'esigenza di dare una interpretazione quantistica alla teoria del legame covalente di Lewis.

L'idea di base della teoria VB è quella di impiegare gli orbitali di valenza degli elementi per descrivere le coppie di elettroni che si trovano nelle formule di Lewis.

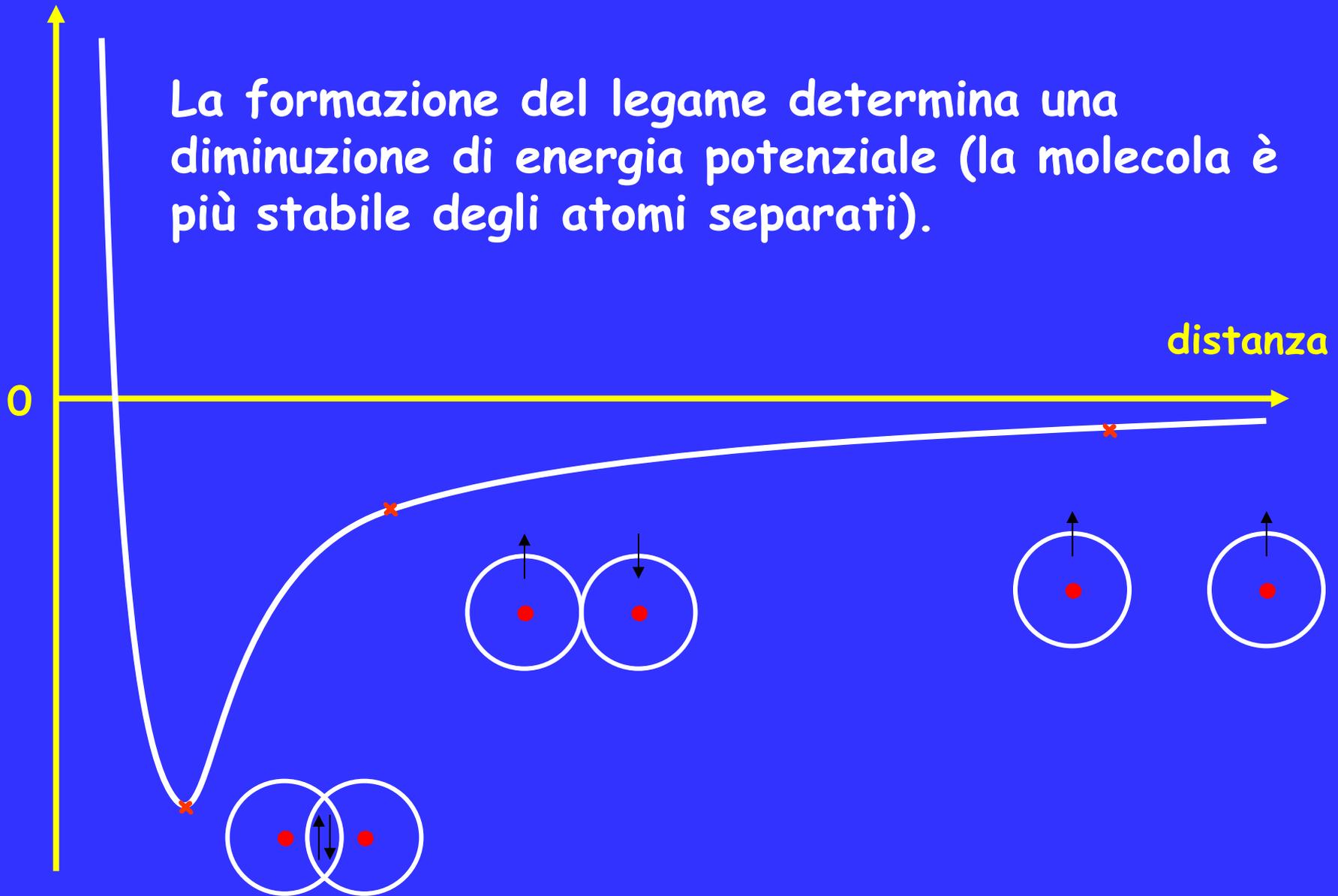
Es. H_2

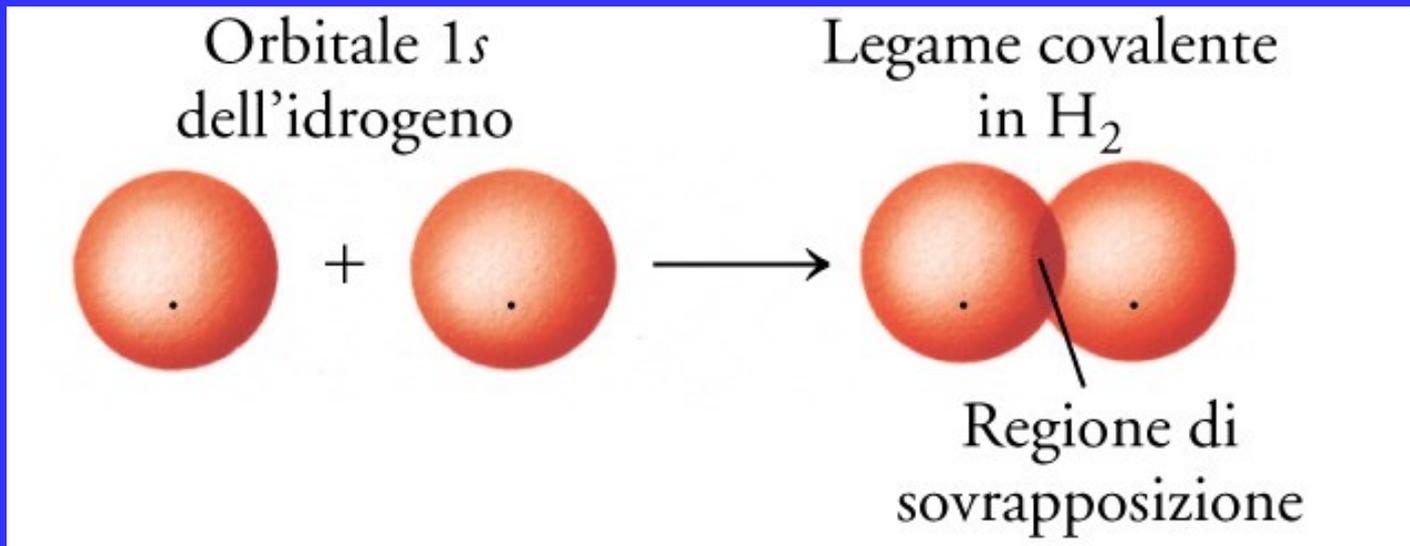


La probabilità di trovare la coppia di elettroni di legame (con spin opposto) è massima quando gli atomi si trovano alla distanza di legame.

Energia potenziale

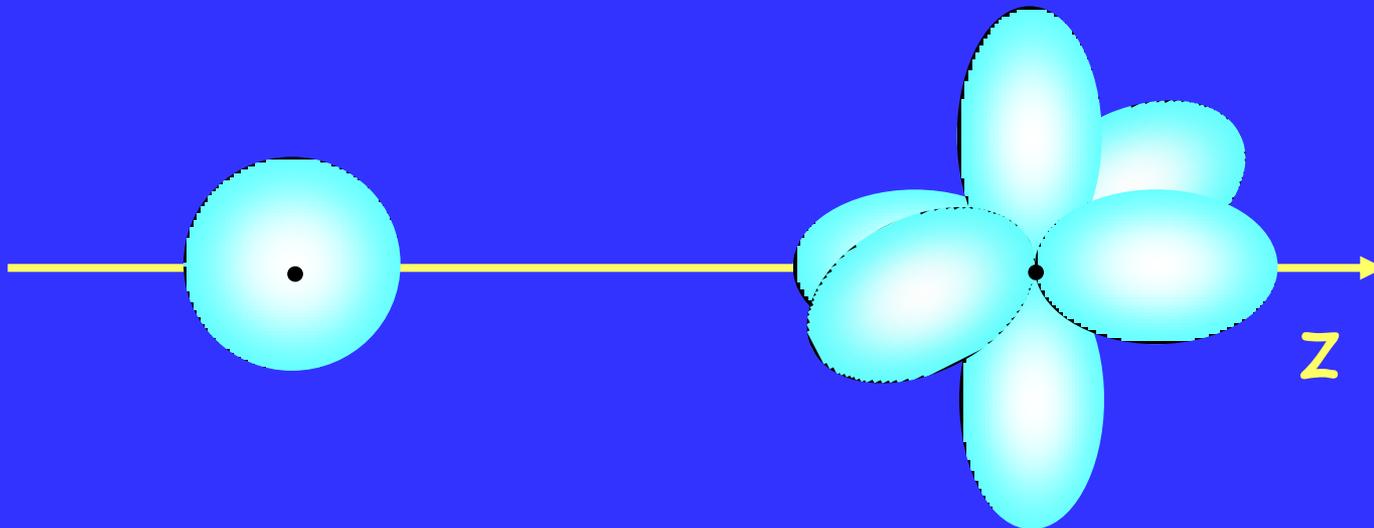
La formazione del legame determina una diminuzione di energia potenziale (la molecola è più stabile degli atomi separati).



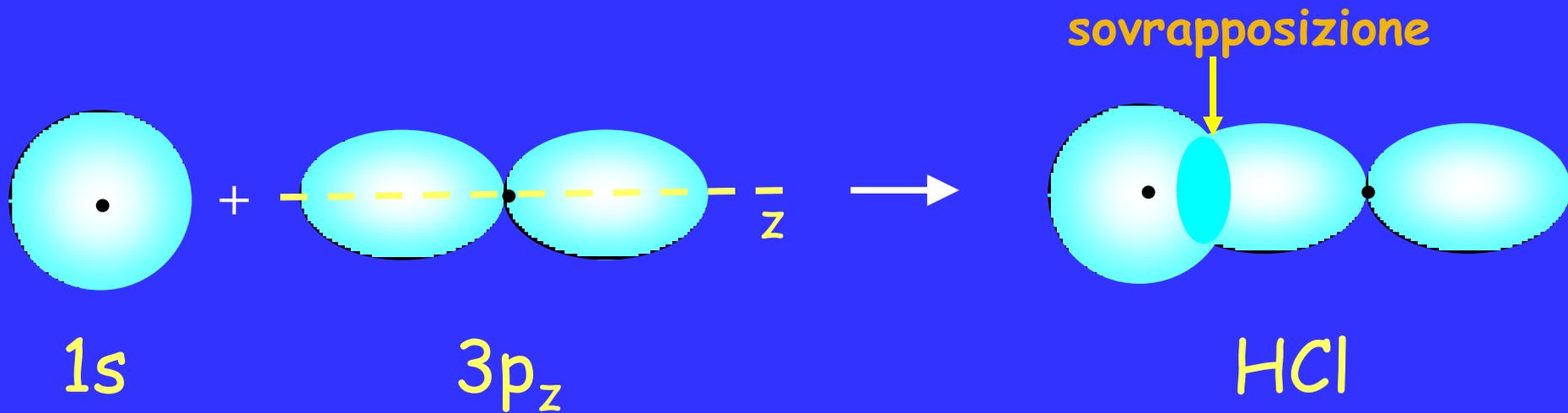


H $1s^1$

Cl $[Ne] 3s^2 3p^5$



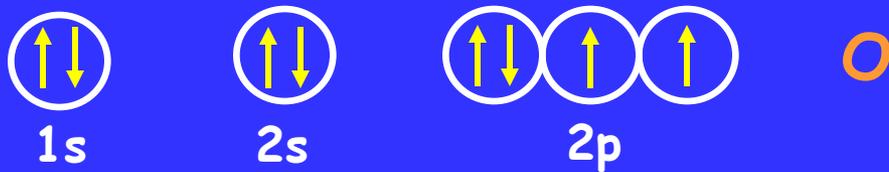
Nell'HCl la sovrapposizione avviene non in una direzione qualsiasi, ma lungo quella direzione che consente la massima sovrapposizione, cioè esattamente lungo l'asse dell'orbitale $3p_z$ cioè l'asse z



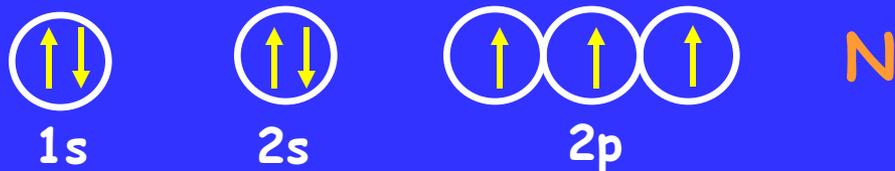
Si noti che nei due esempi considerati gli orbitali che si sovrappongono contengono entrambi un elettrone spaiato

Sulla base di questa osservazione sembrerebbe che un atomo possa formare un numero di legami pari al numero di elettroni spaiati che possiede. Nei due casi precedenti è questa la situazione: gli atomi H e Cl hanno un solo elettrone spaiato e formano un solo legame.

Gli atomi O e N hanno due e tre elettroni spaiati e possono formare due e tre legami covalenti come in H_2O e NH_3 .



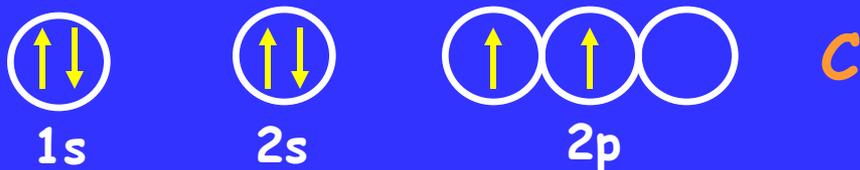
due elettroni spaiati
↓
due legami



tre elettroni spaiati
↓
tre legami

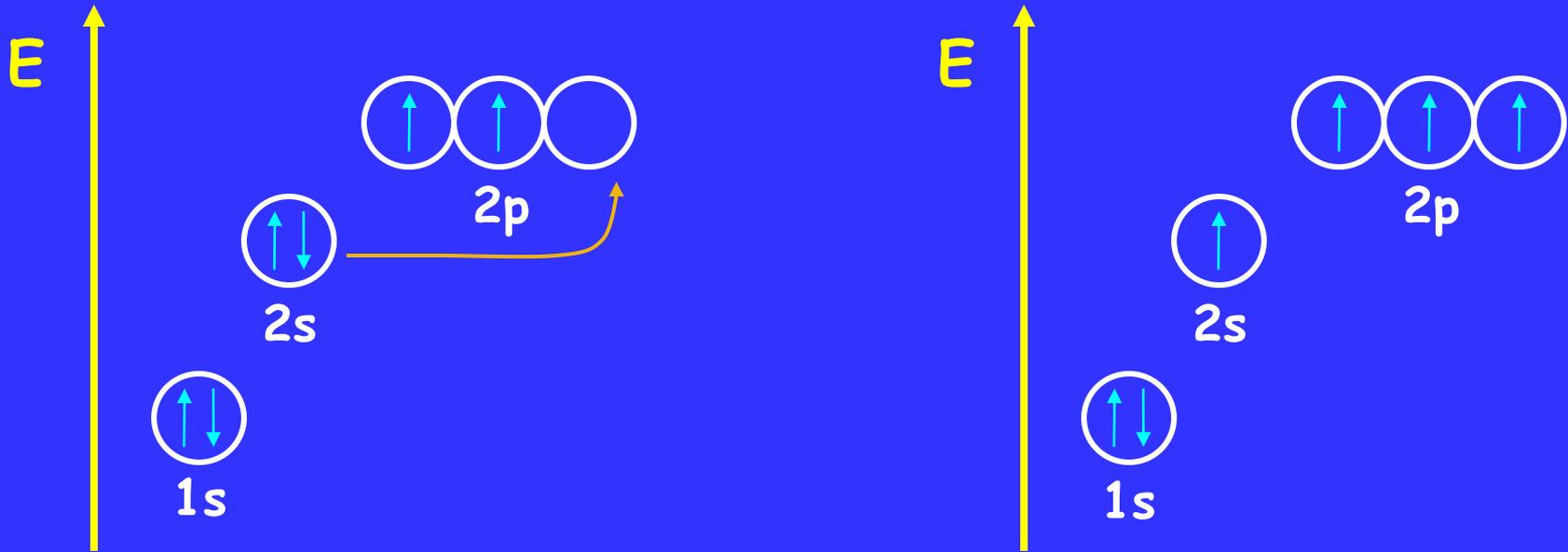
Passando a considerare altri atomi ci si rende però subito conto che non sempre il numero di legami formati da un certo atomo corrisponde al numero di elettroni spaiati che esso possiede.

Questo è dimostrato ad esempio dal carbonio che possiede due elettroni spaiati ma forma comunemente quattro legami covalenti, come nel metano CH_4



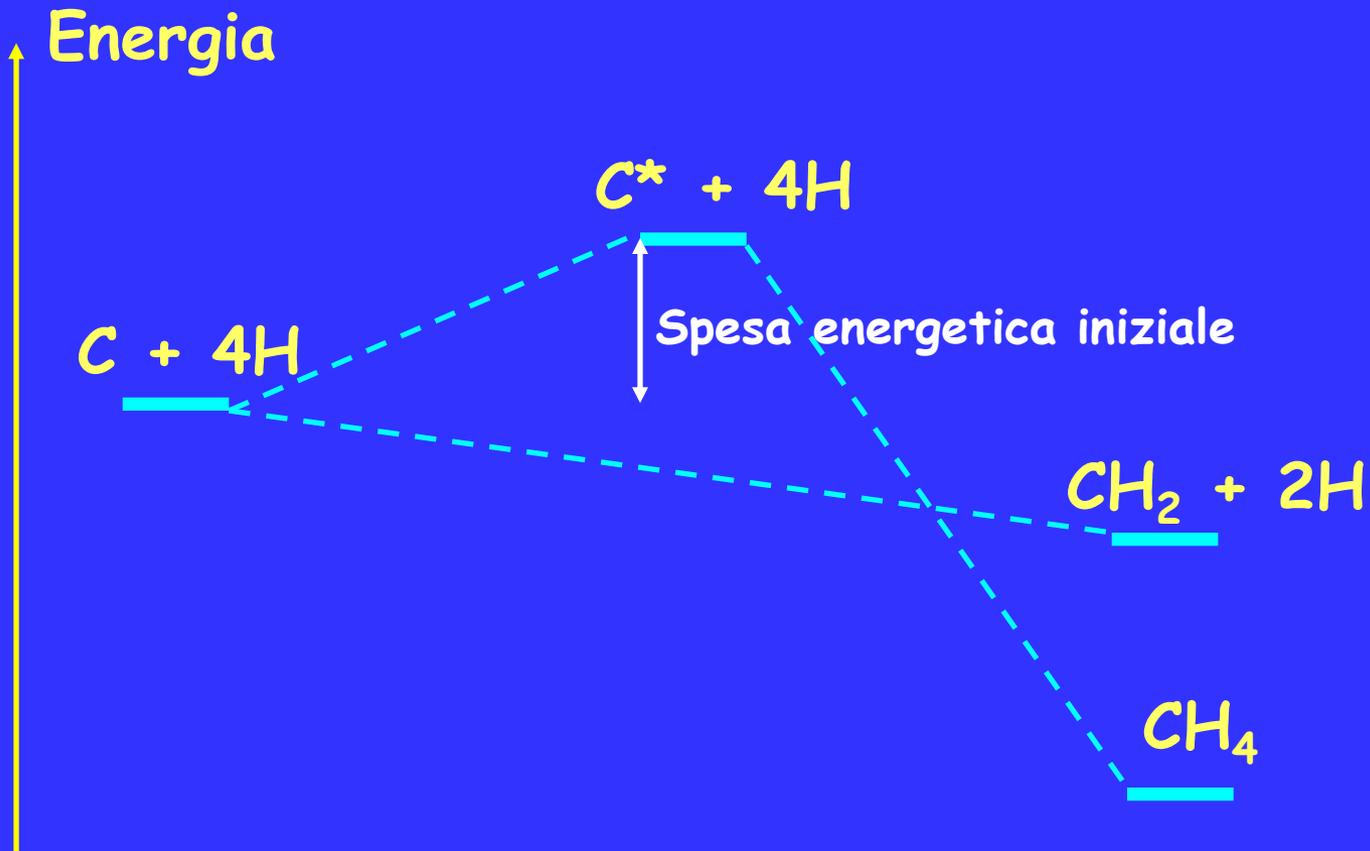
Per spiegare questa, ed analoghe situazioni, dobbiamo tener conto che un atomo può utilizzare per formare legami configurazioni eccitate a bassa energia con un numero maggiore di elettroni spaiati.

Per esempio il carbonio può utilizzare la configurazione in cui un elettrone 2s viene eccitato e va ad occupare l'orbitale 2p vuoto

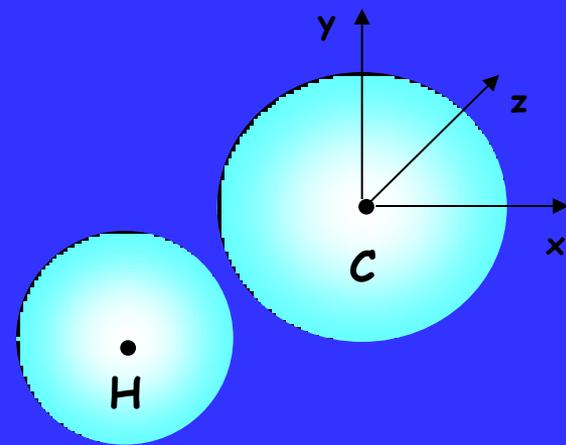
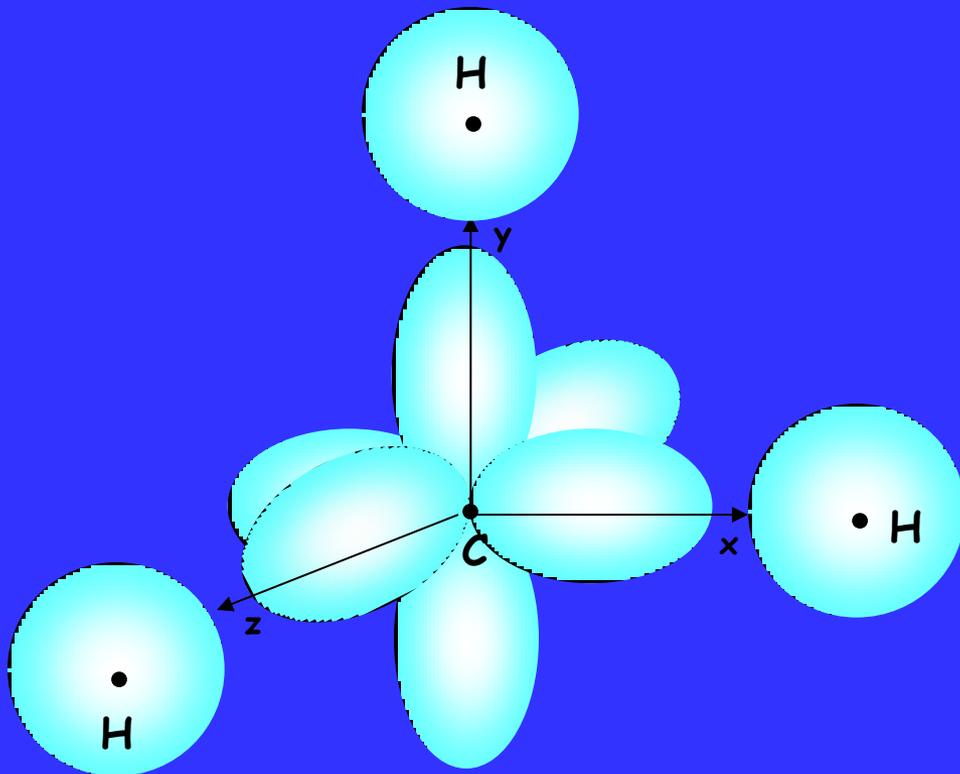


Tale eccitazione richiede energia che però è più che compensata dall'energia che si guadagna in seguito alla formazione di due legami addizionali che il carbonio può ora formare (quattro invece di due)

L'esempio del carbonio dimostra che quando due atomi si avvicinano per formare un legame covalente, è sempre possibile una spesa energetica iniziale per consentire la formazione di più legami.



In realtà la semplice eccitazione non riesce a spiegare completamente le proprietà dei quattro legami. Infatti nella configurazione eccitata del carbonio i quattro orbitali spaiati non sono equivalenti (un 2s e tre 2p) e i quattro legami deriverebbero dalla sovrapposizione degli orbitali 1s di tre idrogeni con i tre orbitali $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ del carbonio e dell'orbitale 1s del restante idrogeno con l'orbitale 2s del carbonio:



Tre angoli HCH di 90°
I restanti qualsiasi

Queste previsioni sono però in contrasto con i dati sperimentali secondo cui i quattro legami C-H del CH₄ sono equivalenti. Il metano ha infatti una geometria tetraedrica con i quattro legami C-H tutti della stessa lunghezza e gli angoli HCH tutti uguali e pari a 109.5°

Nella teoria VB la si assume che i quattro orbitali di valenza del carbonio si combinino fra di loro per dare quattro nuovi orbitali equivalenti e isoenergetici detti orbitali ibridi.

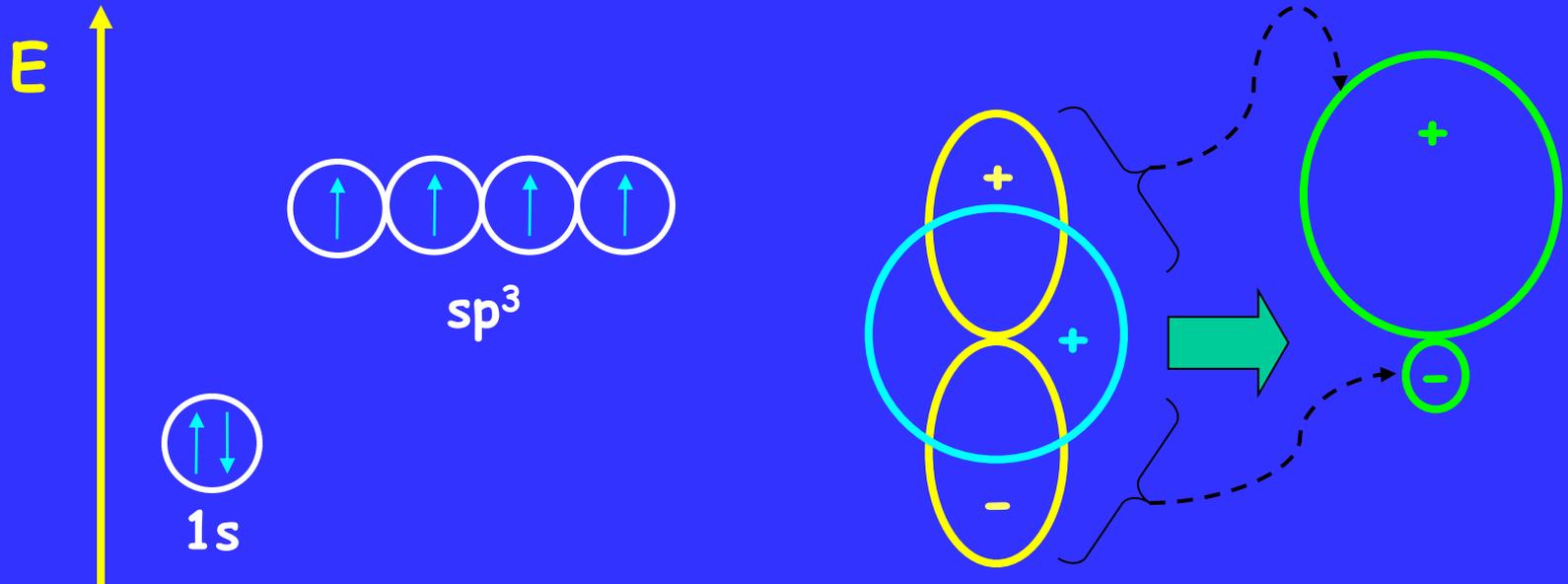
In generale un orbitale ibrido è una **combinazione lineare** di orbitali atomici di uno stesso atomo.

Dal punto di vista della meccanica quantistica si ha:

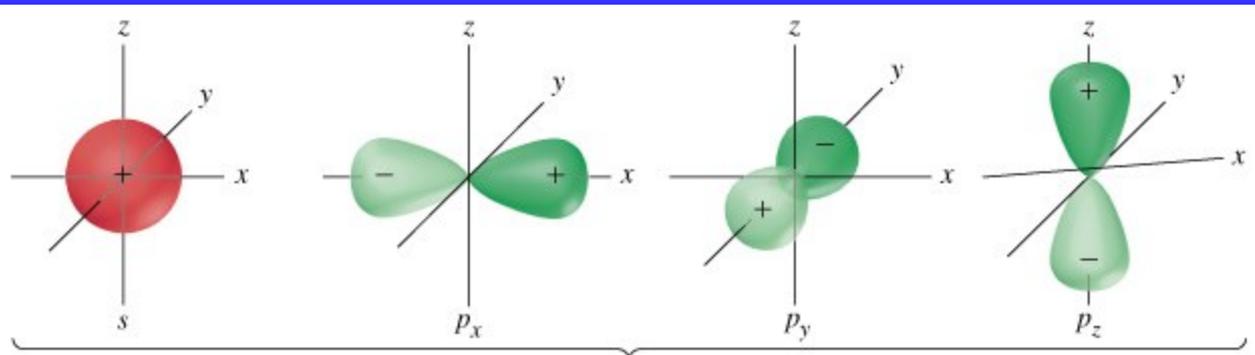
$$\Psi_{sp^3} = c_1 \Psi_{2s} + c_2 \Psi_{2p_x} + c_3 \Psi_{2p_y} + c_4 \Psi_{2p_z}$$

Nel caso del carbonio in CH₄ si ottengono quattro orbitali ibridi, chiamati **sp³** perchè derivano dalla combinazione di un orbitale s e tre orbitali p.

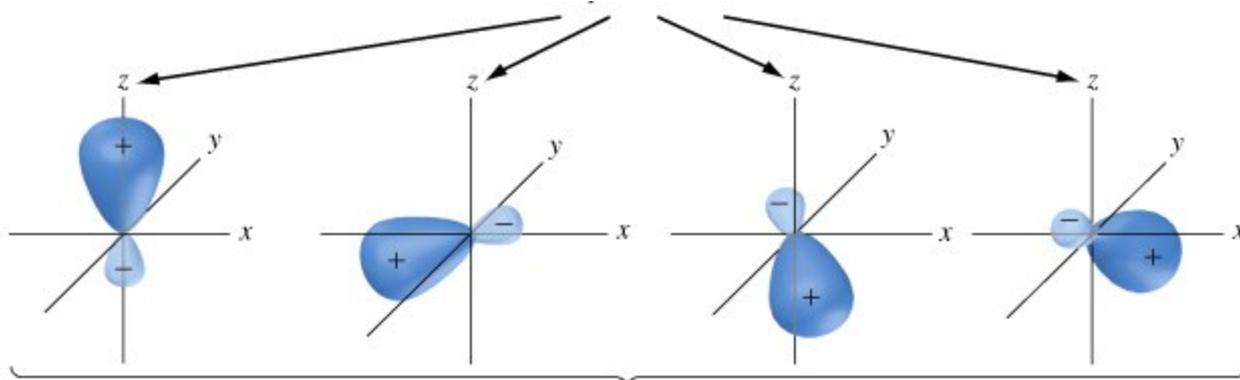
I nuovi quattro orbitali ibridi sono isoenergetici e vanno riempiti in accordo con la regola di Hund:



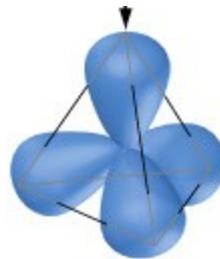
Calcoli teorici mostrano che i quattro orbitali ibridi sono bilobati ma con un lobo molto maggiore dell'altro e sono diretti dal centro verso i quattro vertici del tetraedro.



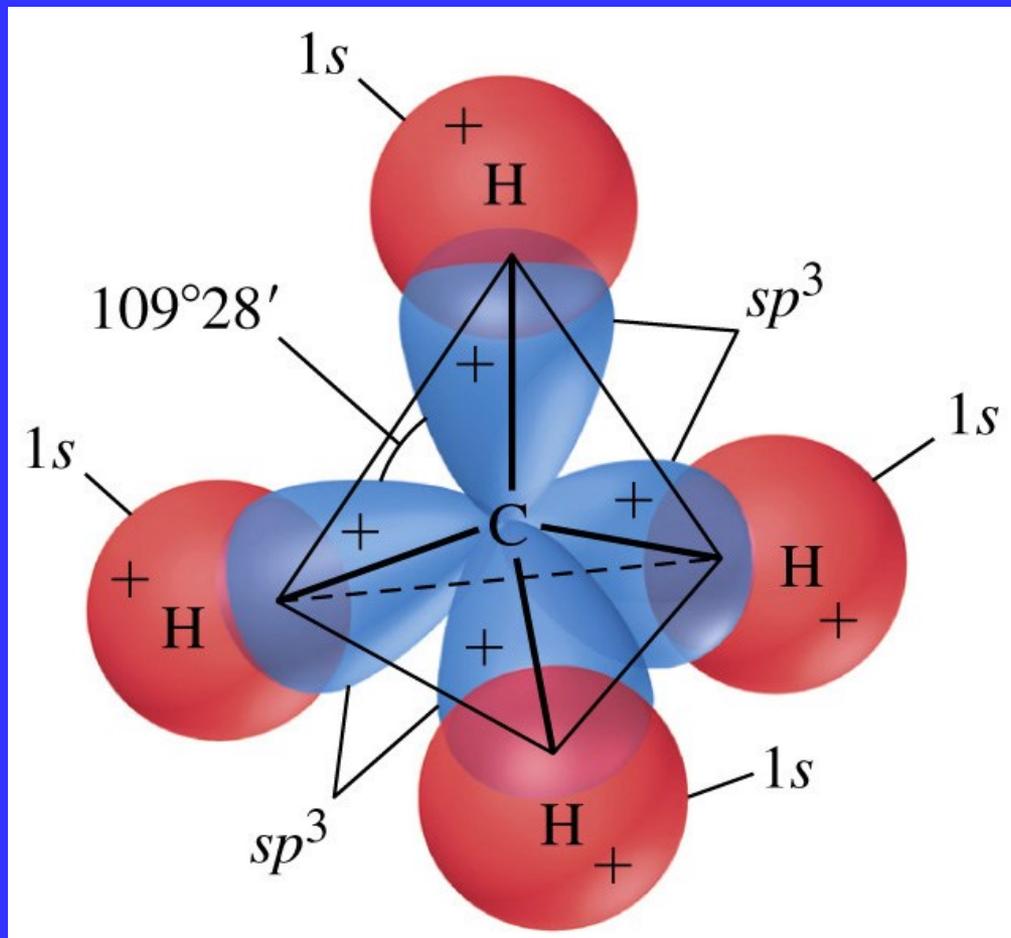
Combinazione lineare



Sullo stesso sistema
cartesiano

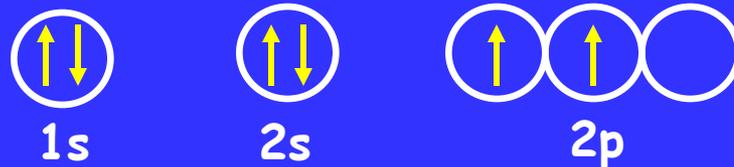


Secondo la teoria VB i quattro legami C-H si formano in seguito alla sovrapposizione di ciascuno dei quattro orbitali ibridi sp^3 dell'atomo di carbonio con l'orbitale $1s$ di un atomo di idrogeno.

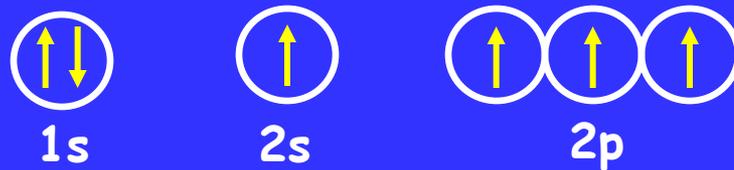


L'ibridazione degli orbitali del carbonio e la formazione dei legami C-H possono essere schematizzati come segue:

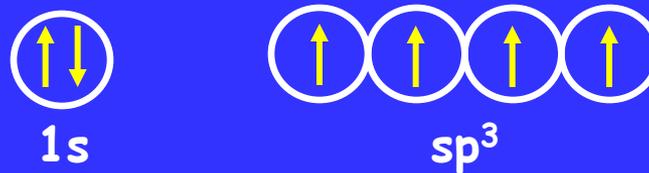
Atomo C
config. fondamentale



Atomo C
config. eccitata

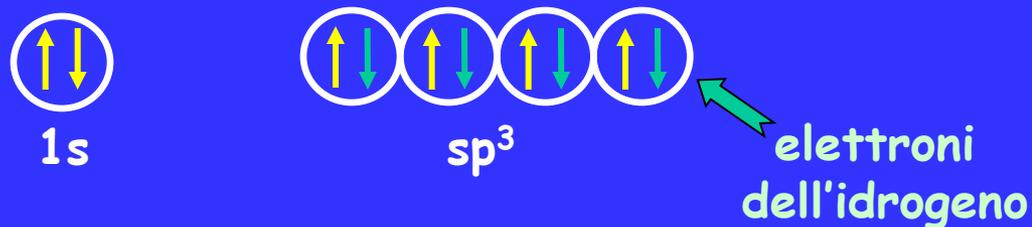


Atomo C
ibridizzato



La sovrapposizione con i 4 orbitali 1s dell'idrogeno ognuno con un elettrone permette al carbonio di rispettare la regola dell'ottetto

Atomo C
in CH₄



Il numero di orbitali ibridi ottenuti è uguale al numero totale di orbitali atomici combinati e il simbolo per indicarli usa il numero dei vari orbitali combinati.

Ad esempio i quattro orbitali ibridi sp^3 si chiamano così perchè derivano dalla combinazione di un orbitale s e tre orbitali p (in tutto si combinano 4 orbitali).

L'orbitale s può anche combinarsi con solo due o un orbitale p per dare orbitali ibridi di tipo:

1 orbitale s + 2 orbitali p \Rightarrow 3 orbitali ibridi sp^2

1 orbitale s + 1 orbitale p \Rightarrow 2 orbitali ibridi sp

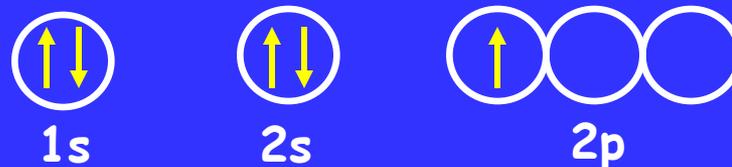
Lo schema di ibridazione dell'elemento centrale andrà scelto di volta in volta in base alla geometria delle coppie elettroniche.

Orbitali ibridi sp^2

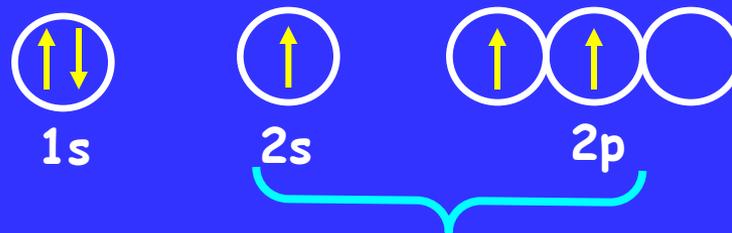
Consideriamo la molecola BF_3 in cui B ha tre coppie di elettroni disposte secondo l'approccio VSEPR secondo una geometria trigonale planare.

La configurazione elettronica del B non è adatta per formare una molecola di BF_3 con le caratteristiche attese.

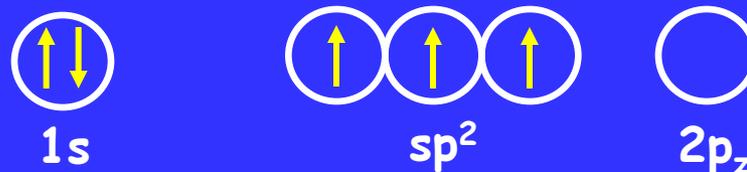
Atomo B
config. fondamentale



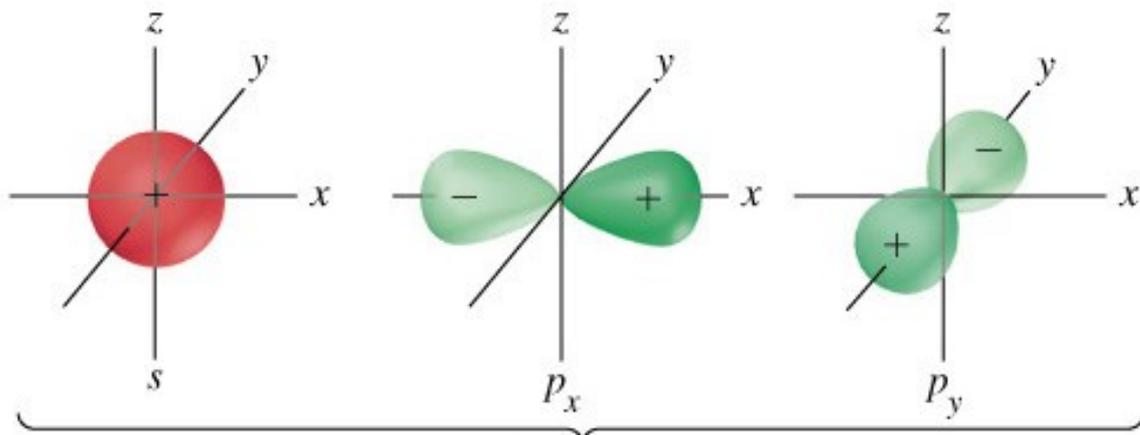
Atomo B
config. eccitata



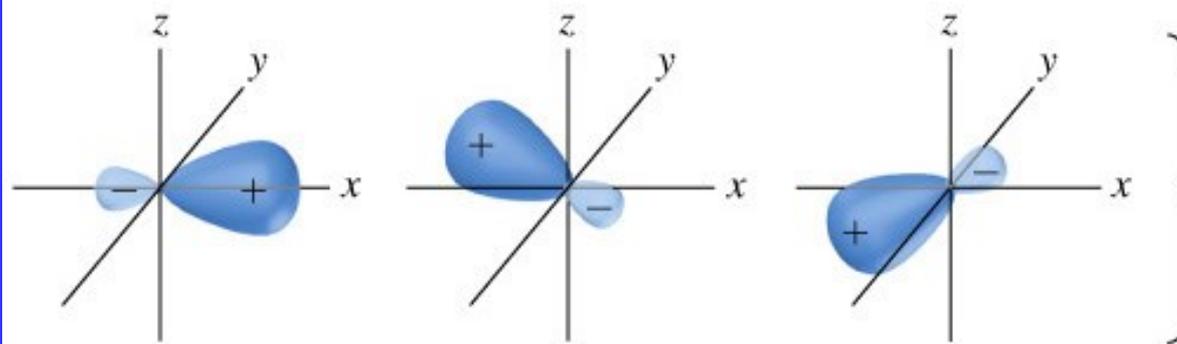
Atomo B
ibridizzato



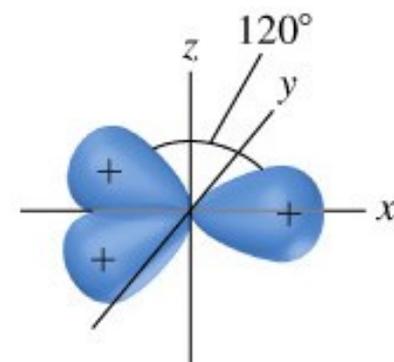
Un orbitale 2s e due orbitali 2p = tre orbitali ibridi sp^2



Combine to generate three sp^2 orbitals



Which are represented as the set

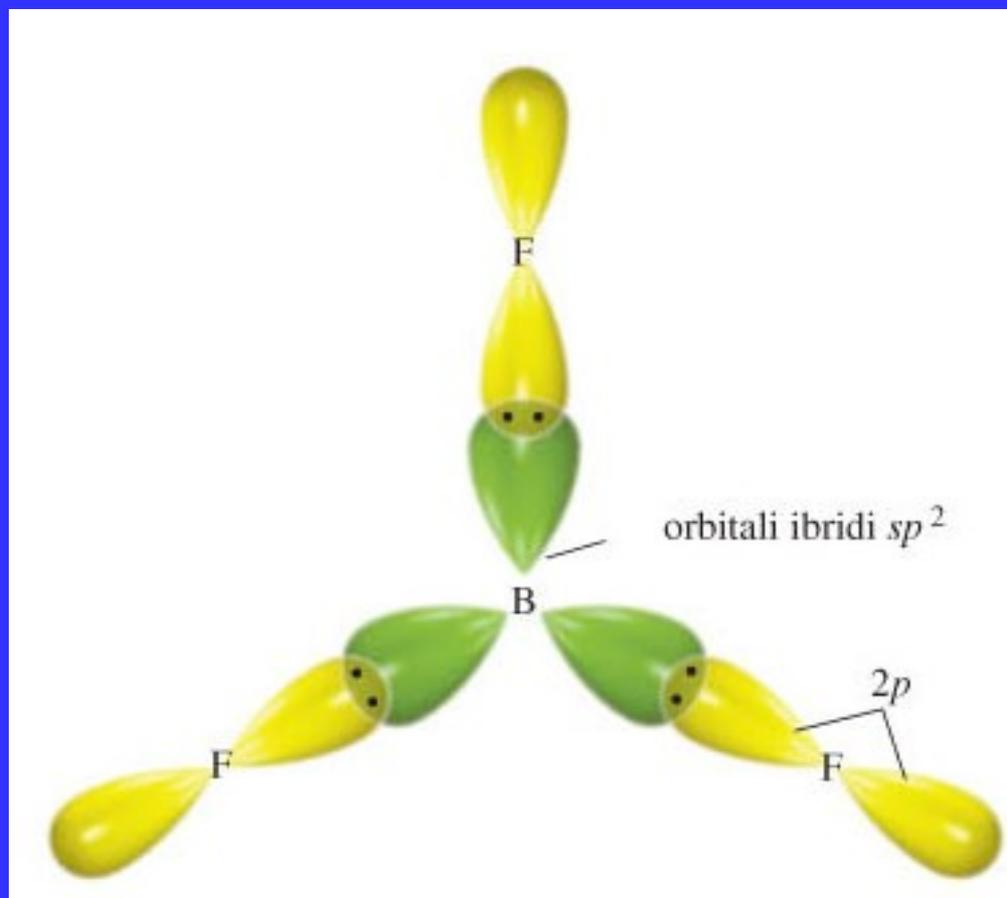


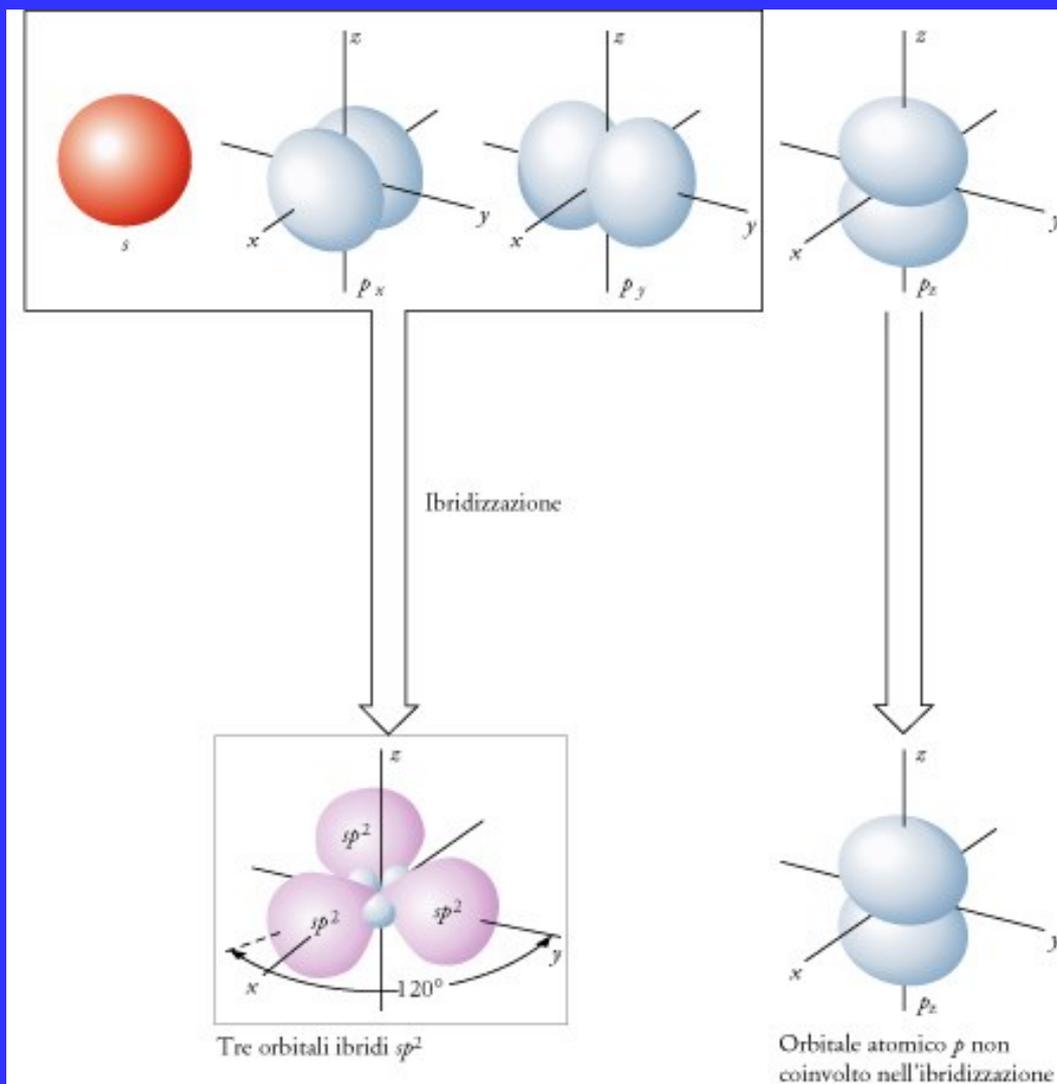
$$\Psi_{sp^2} = c_1 \Psi_{2s} + c_2 \Psi_{2p_x} + c_3 \Psi_{2p_y}$$

I tre legami B-F si formano per sovrapposizione dei tre orbitali ibridi sp^2 del boro con ciascuno degli orbitali spaiati del fluoro



Un orbitale 2p spaiato





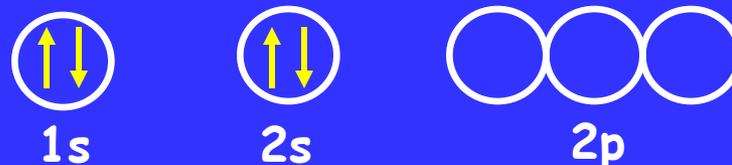
Si noti che il boro conserva un orbitale $2p$ non ibridato, vuoto, perpendicolare al piano della molecola che ne determina importanti proprietà chimiche. Esso può formare ad esempio un legame dativo con una molecola che possiede una coppia solitaria.

Orbitali ibridi sp

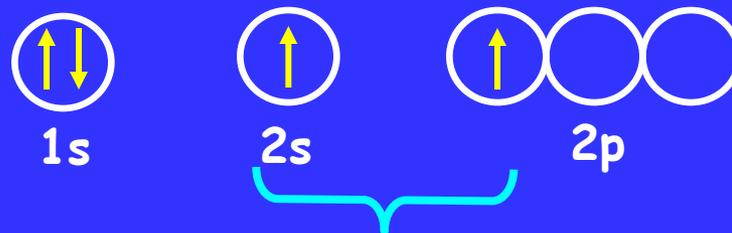
Consideriamo la molecola BeF_2 in cui Be ha due coppie di elettroni disposte secondo l'approccio VSEPR secondo una geometria lineare.

La configurazione elettronica del Be non è adatta per formare una molecola di BeF_2 con le caratteristiche attese.

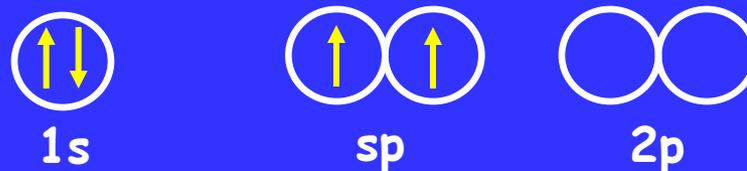
Atomo Be
config. fondamentale



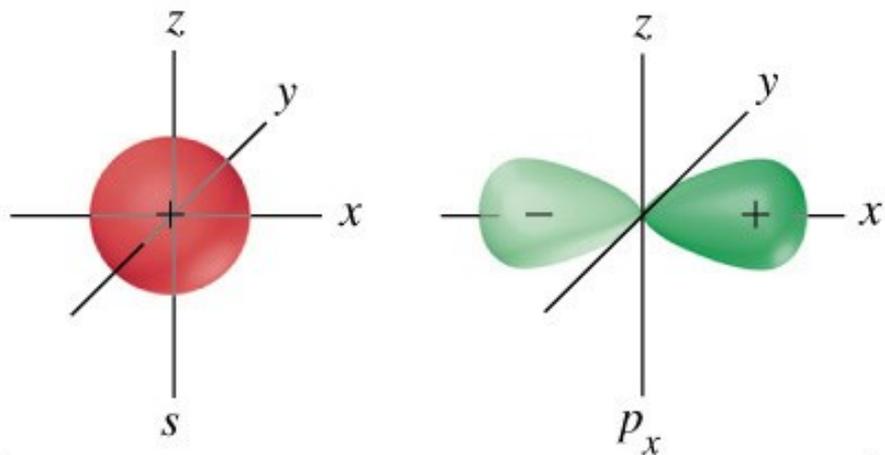
Atomo Be
config. eccitata



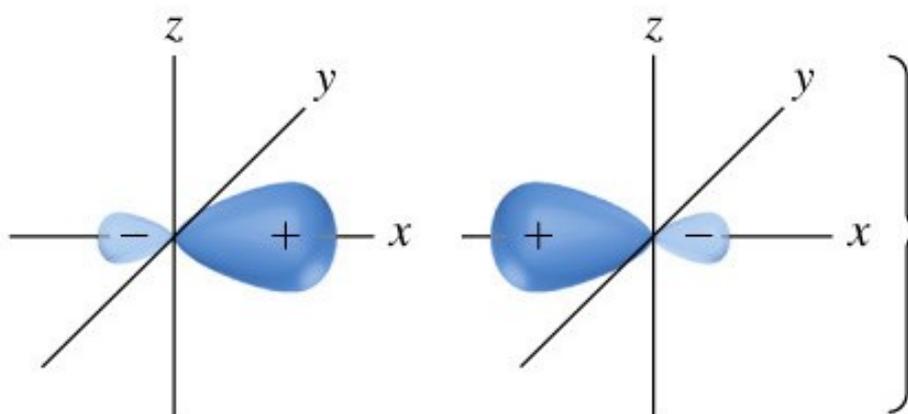
Atomo Be
ibridizzato



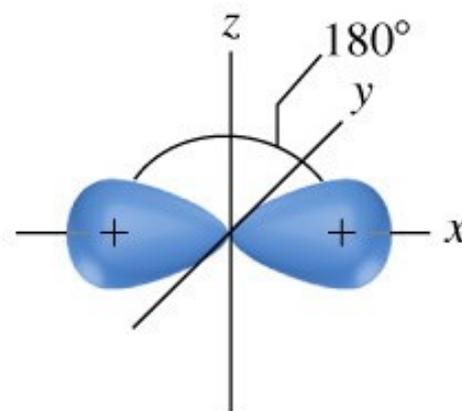
Un orbitale 2s e un orbitale 2p = due orbitali ibridi sp



Combine to generate
two sp orbitals

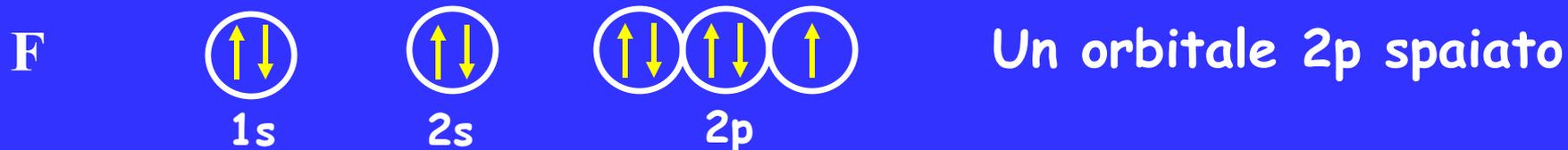


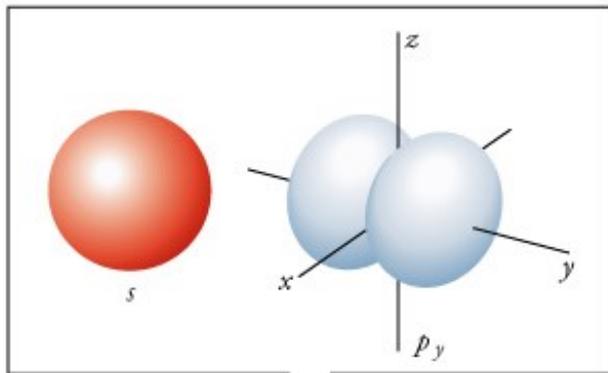
Which are
represented
as the set



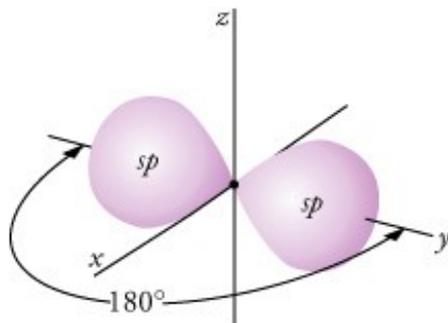
$$\Psi_{sp} = c_1 \Psi_{2s} + c_2 \Psi_{2px}$$

I due legami Be-F si formano per sovrapposizione dei due orbitali ibridi sp del boro con ciascuno degli orbitali spaiati del fluoro

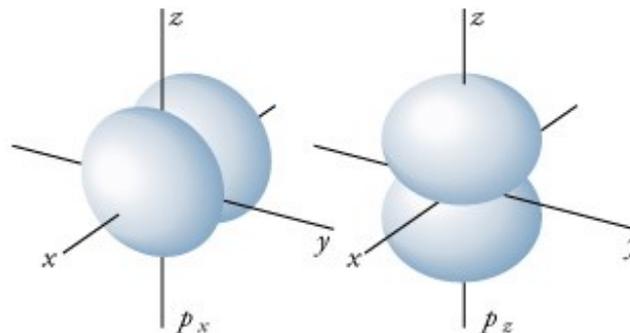
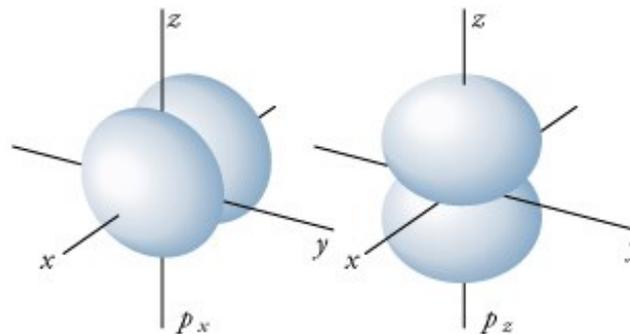




Ibridizzazione



Due orbitali ibridi sp



Orbitali atomici p non coinvolti nell'ibridizzazione

Si noti che il berillio conserva due orbitali 2p vuoti non ibridizzati

Va rimarcato che l'ibridizzazione è un modello, cioè non è un fenomeno fisico reale, ma una procedura matematica per ottenere funzioni d'onda, gli orbitali ibridi appunto, che spiegano la nuova conformazione e le proprietà della molecola (legami equivalenti in determinate direzioni dello spazio).

Per questo si può affermare:

Geometria molecolare  **Ibridazione**

Mentre non è corretto affermare:

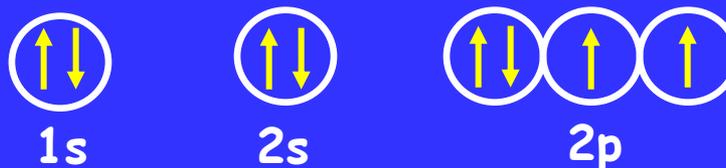
Ibridazione  **Geometria molecolare**

Molecola di H₂O

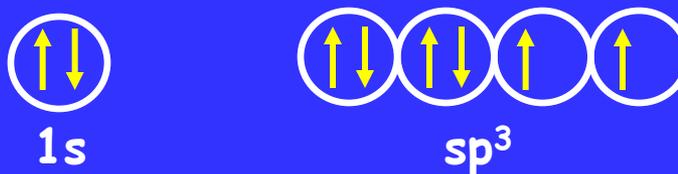
Anche se l'ossigeno ha due elettroni spaiati è necessario ricorrere allo schema di ibridizzazione sp^3 per giustificare la sua geometria, piegata con angolo HOH=105°

In questo caso però **non si ha bisogno di eccitazione**

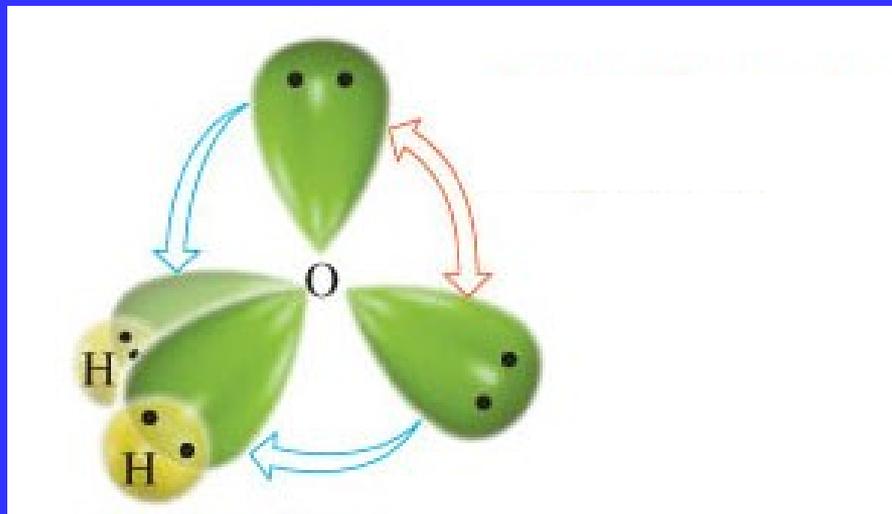
Atomo O
config. fondamentale



Atomo O
ibridizzato

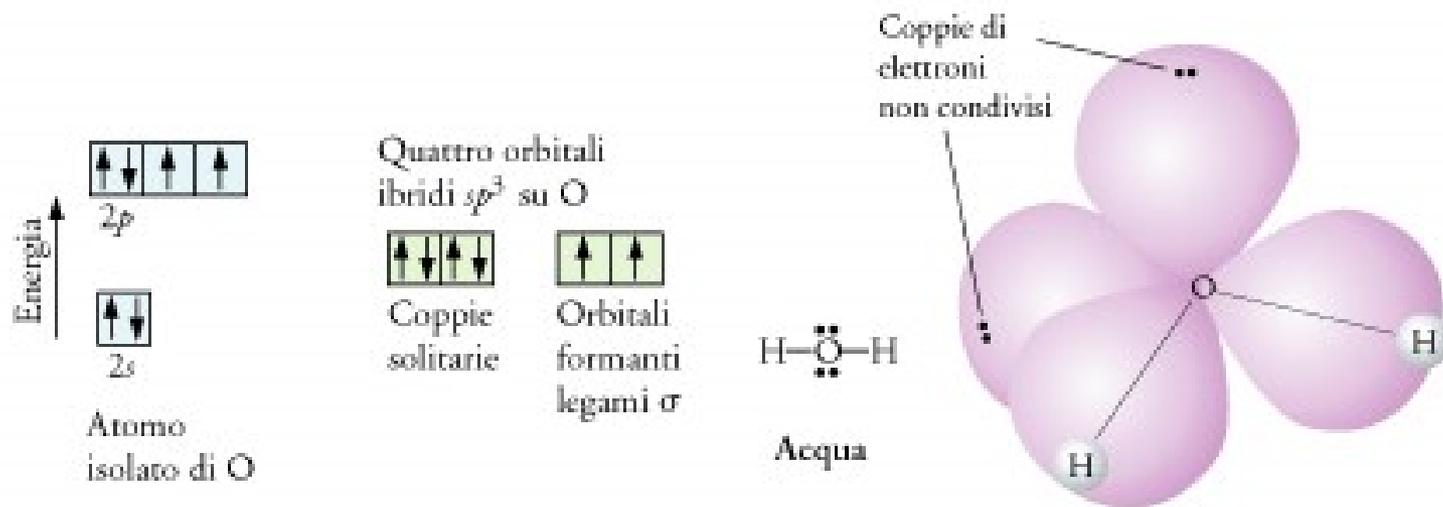


Formazione dei 2 legami
O-H secondo la teoria
VB per sovrapposizione
dei due sp^3 spaiati con
gli 1s dei due idrogeni
Le due coppie solitarie
occupano i due restanti
orbitali sp^3



Si noti che dei quattro orbitali sp^3 due sono doppiamente occupati e costituiscono le coppie solitarie mentre due sono spaiati e formano i due legami O-H per sovrapposizione con gli orbitali spaiati $1s$ dei due idrogeni.

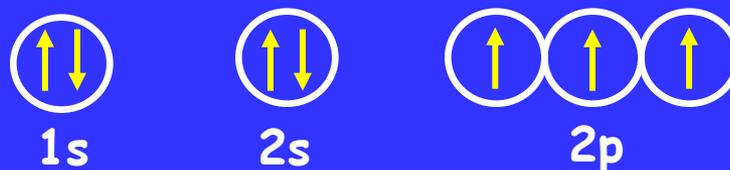
Se non si facesse uso degli ibridi sp^3 i legami i legami O-H sarebbero formati dalla sovrapposizione di due orbitali $2p$ con gli $1s$ degli H e l'angolo HOH dovrebbe essere di 90° (cioè quello tra due orbitali p) in disaccordo col valore sperimentale



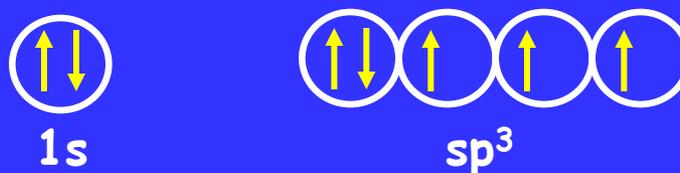
Molecola di NH_3

Anche in questo caso l'azoto ha già tre elettroni spaiati ma è necessario ricorrere allo schema di ibridizzazione sp^3 per giustificare la sua geometria, piegata con angolo $\text{H-N-H}=107^\circ$

Atomo N
config. fondamentale

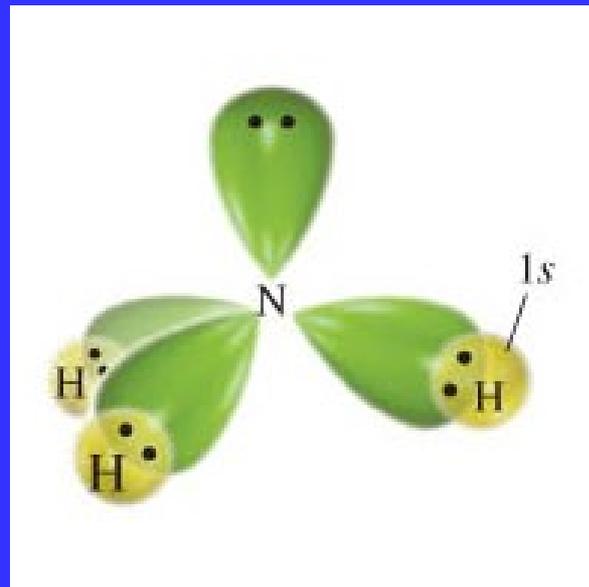


Atomo N
ibridizzato



Formazione dei 3 legami
N-H secondo la teoria VB
per sovrapposizione dei
tre sp^3 spaiati con gli 1s
dei tre idrogeni

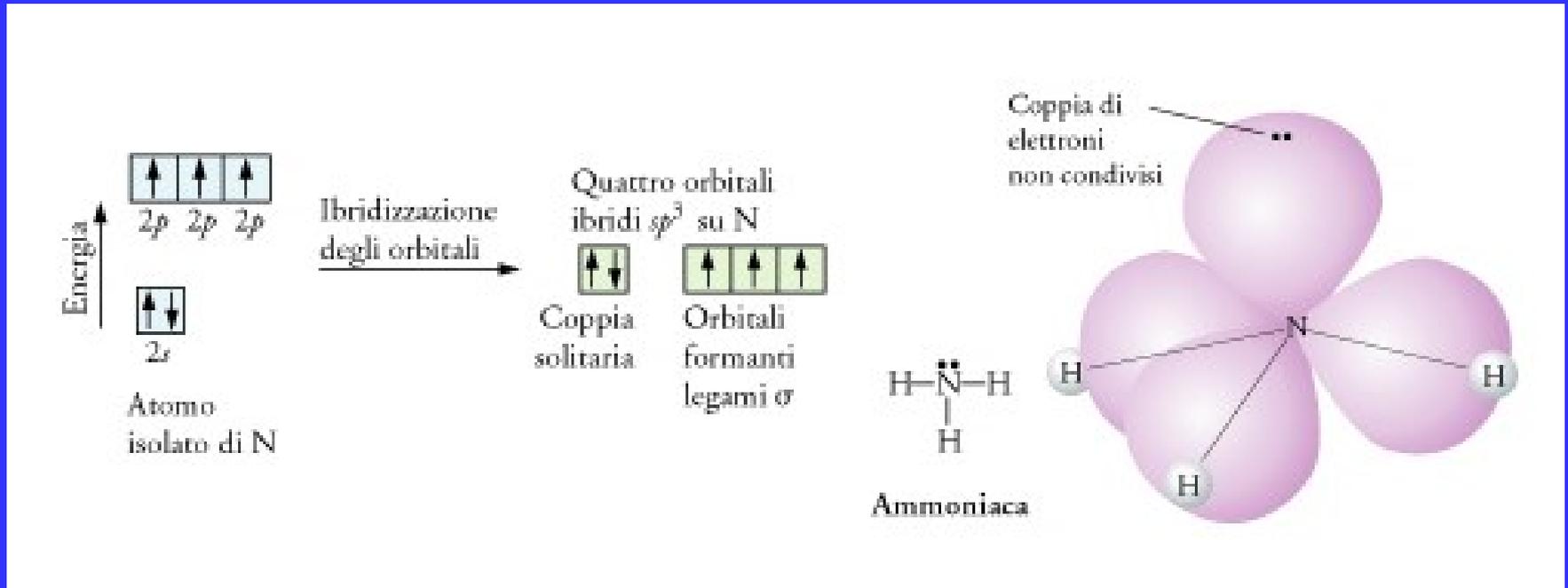
La coppia solitaria occupa
il restante orbitale sp^3



Uno dei quattro orbitali sp^3 è occupato dalla coppia solitaria mentre tre sono spaiati e formano i legami N-H per sovrapposizione con gli orbitali spaiati $1s$ dei due idrogeni



Anche qui se non si facesse uso degli ibridi sp^3 i legami i legami N-H sarebbero formati dalla sovrapposizione di due orbitali $2p$ con gli $1s$ degli H e l'angolo HNH dovrebbe essere di 90° in disaccordo con il valore sperimentale.

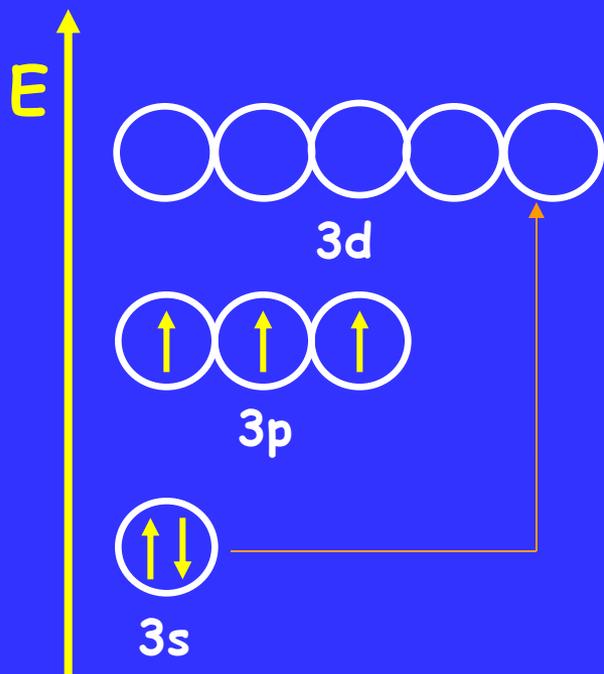


Teoria VB per 5 e 6 coppie di elettroni

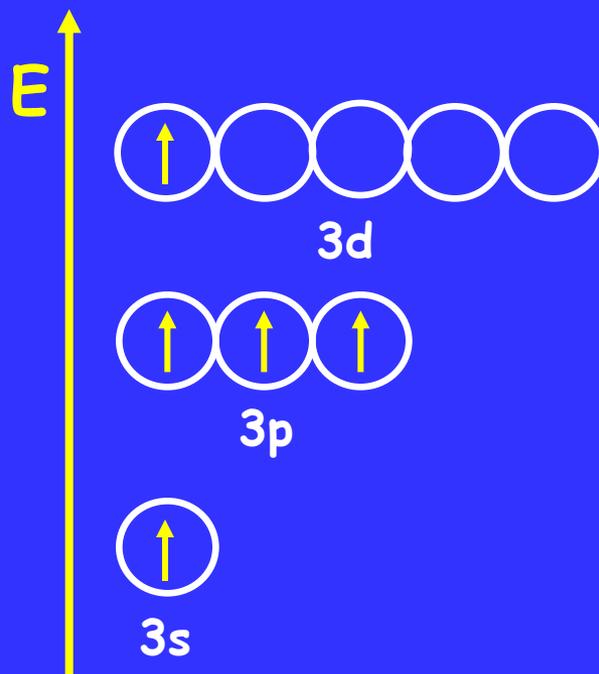
In questo caso è necessario ricorrere agli ibridi sp^3d e sp^3d^2

Molecola PF_5

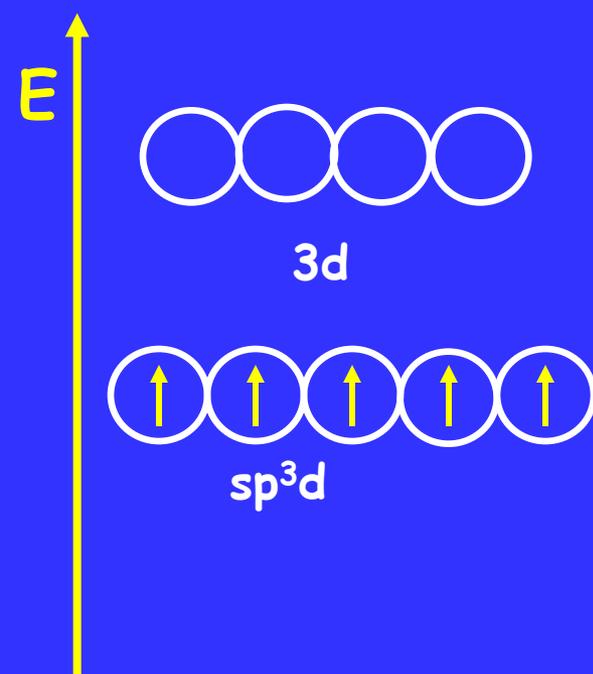
Per formare 5 legami l'atomo di fosforo deve passare ad una configurazione eccitata e poi dare ibridazione sp^3d



Atomo P configuraz.
fondamentale



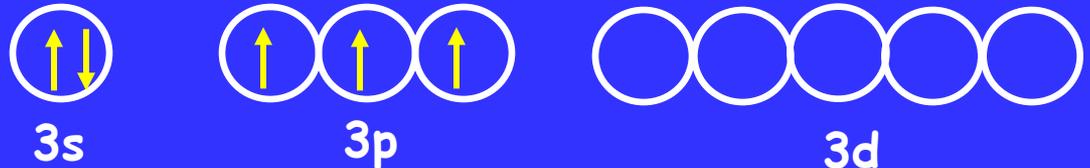
Atomo P configuraz.
eccitata



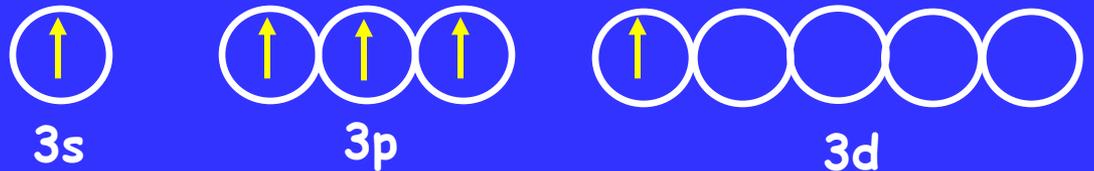
Atomo P
ibridizzato

Come visto per gli orbitali sp^x questo processo è schematizzato su un'unica linea come segue:

Atomo P
config. fondamentale



Atomo P
config. eccitata

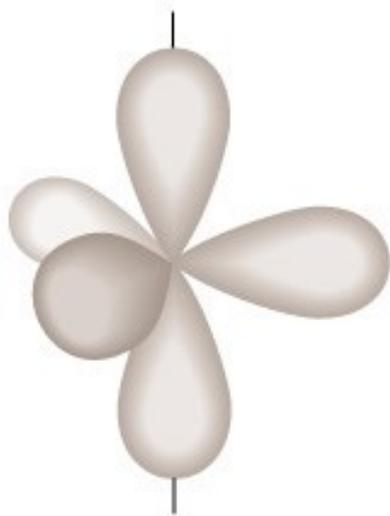


Atomo P ibridizzato

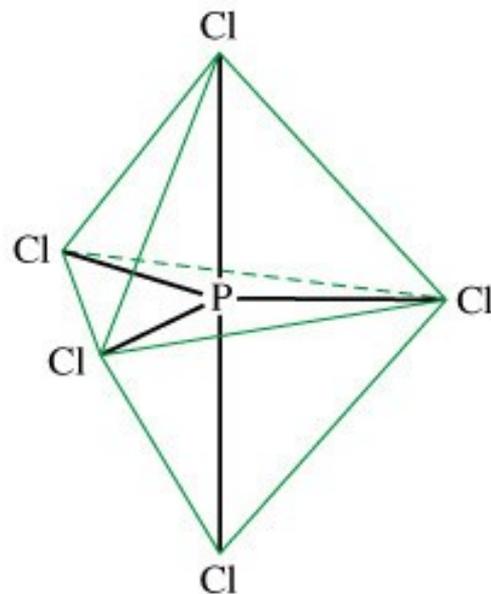


Essendo ottenuti dalla combinazione lineare di cinque orbitali, un s, tre p, e un d, gli orbitali ibridi sp^3d sono cinque

Gli orbitali ibridi sp^3d hanno la solita forma bilobata con uno dei due lobi molto piccolo e spesso non disegnato. Essi sono disposti attorno all'atomo di fosforo nelle direzioni dei vertici di una bipyramide trigonale che è poi la geometria molecolare

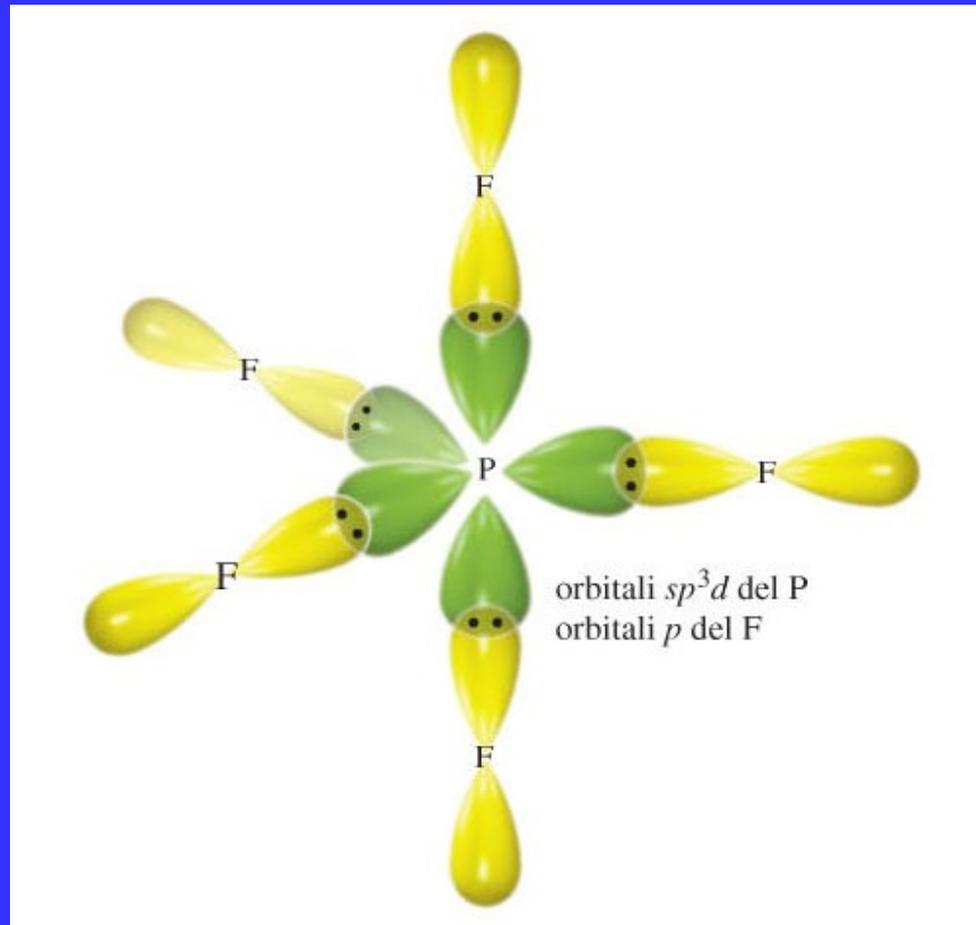


sp^3d orbitals



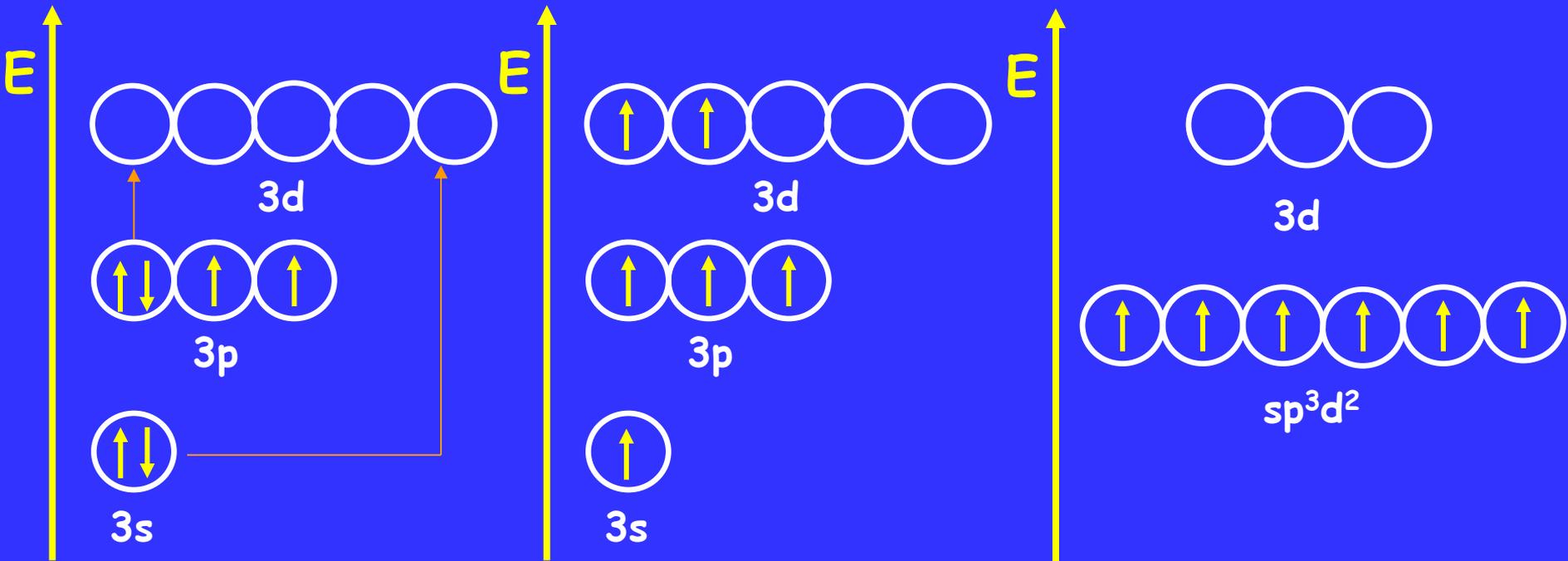
Trigonal-bipyramidal structure

I cinque legami P-F sono formati dalla sovrapposizione di ciascuno dei cinque orbitali sp^3d con un orbitale spaiato $2p$ del fluoro



Molecola SF₆

Per formare 6 legami l'atomo di zolfo deve passare ad una configurazione eccitata e poi dare ibridazione sp³d²



Atomo S configuraz.
fondamentale

Atomo S configuraz.
eccitata

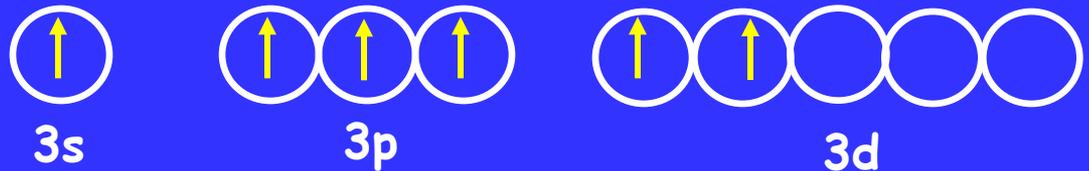
Atomo S
ibridizzato

Questo processo è schematizzato su un'unica linea come:

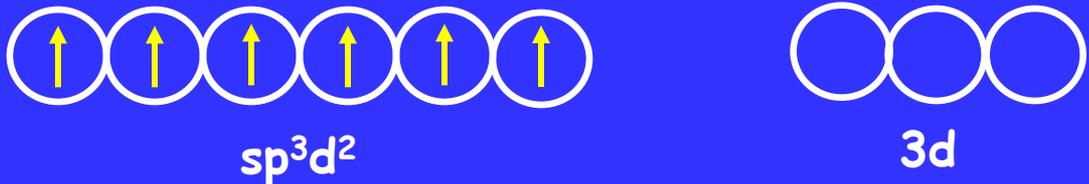
Atomo S
config. fondamentale



Atomo S
config. eccitata

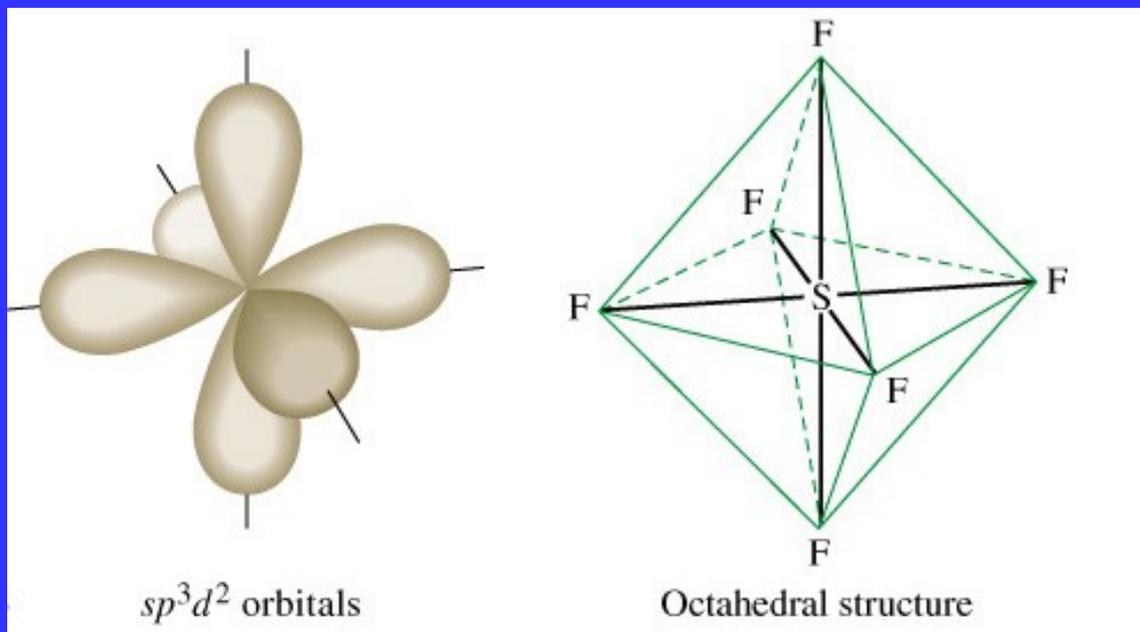


Atomo S ibridizzato

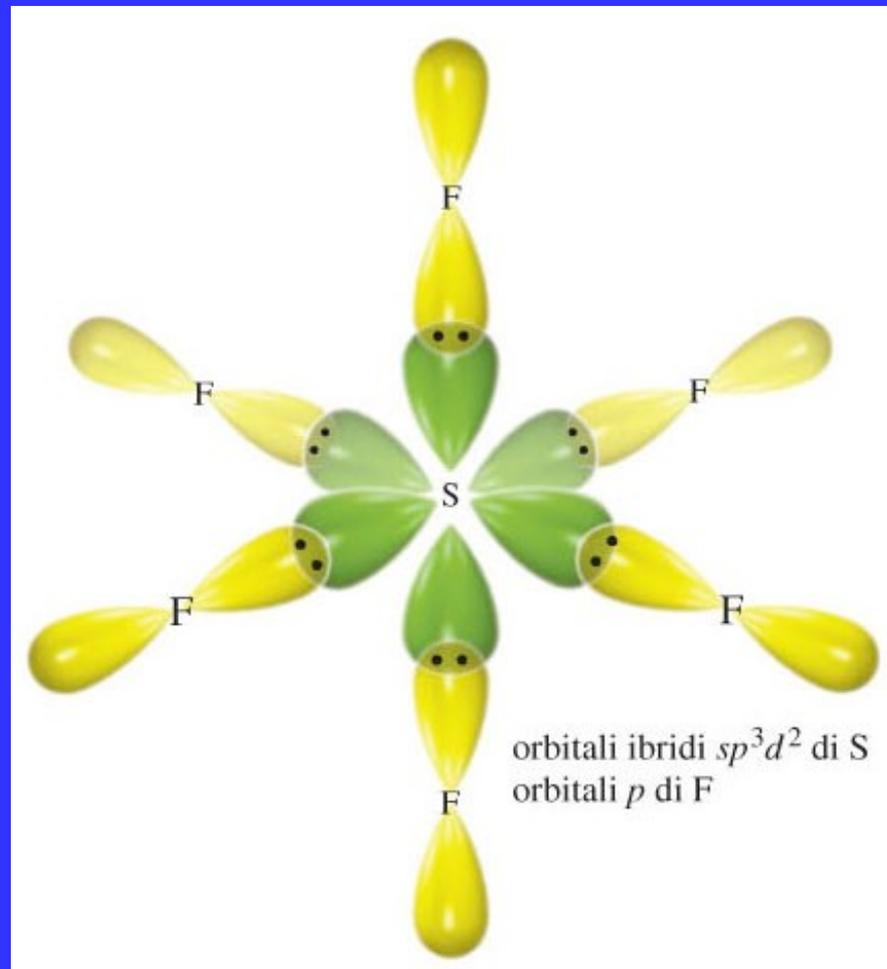


Essendo ottenuti dalla combinazione lineare di sei orbitali, un s, tre p, e due d, gli orbitali ibridi sp^3d^2 sono sei

Gli orbitali ibridi sp^3d^2 hanno la solita forma bilobata con uno dei due lobi molto piccolo e spesso non disegnato. Essi sono disposti attorno all'atomo di zolfo nelle direzioni dei vertici di un ottaedro che è la geometria molecolare



I cinque legami S-F sono formati dalla sovrapposizione di ciascuno dei sei orbitali sp^3d^2 con un orbitale spaiato 2p del fluoro

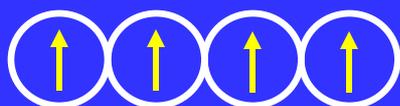
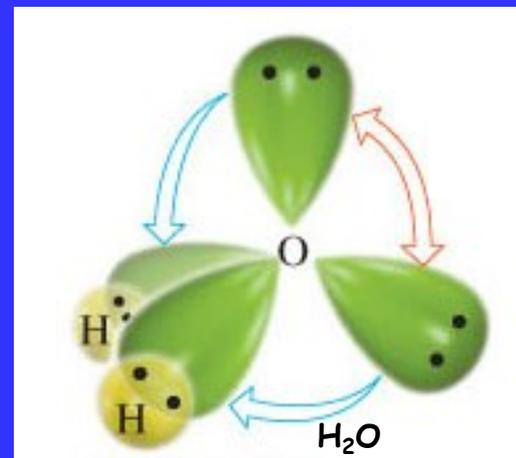
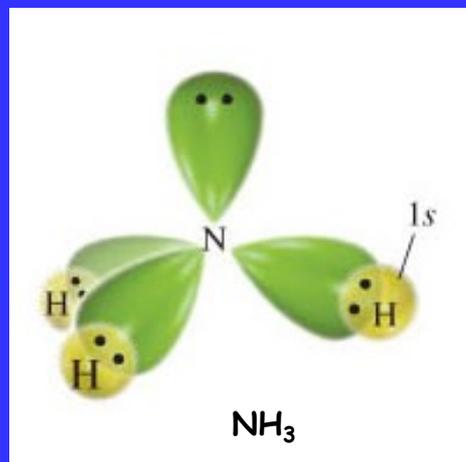
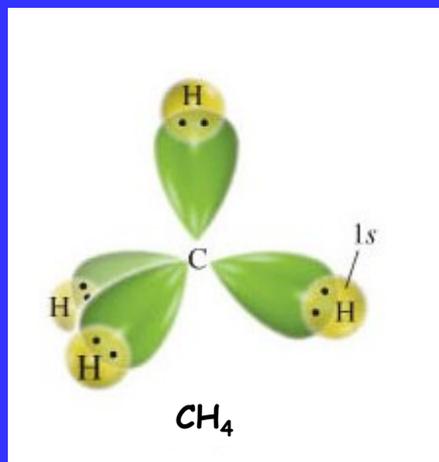


Orbitali ibridi e teoria VSEPR

Esiste una corrispondenza diretta tra lo schema di ibridizzazione dell'atomo centrale e la teoria VSEPR. In particolare per ognuna delle geometrie previste dalla teoria VSEPR esiste uno schema di ibridizzazione tale che gli orbitali ibridi corrispondenti sono disposti nello spazio con la stessa geometria e, in seguito alla sovrapposizione con un orbitale spaiato degli atomi esterni, conducono esattamente alla stessa geometria molecolare.

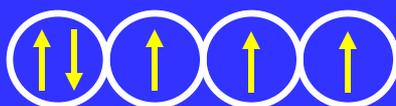
Orbitale ibrido	n° orbitali	geometria n° coppie	VSEPR
sp	2	lineare	2
sp ²	3	trigonale planare	3
sp ³	4	tetraedrica	4
sp ³ d	5	trigonale bipyramidale	5
sp ³ d ²	6	ottaedrica	6

Nel caso in cui ci siano coppie non leganti queste occupano alcuni degli orbitali ibridi e solo gli orbitali ibridi con l'elettrone spaiato formano un legame per sovrapposizione con l'orbitale spaiato dell'atomo esterno. Ad esempio le seguenti molecole hanno tutte la stessa disposizione tetraedrica dei quattro ibridi sp^3 ma geometrie molecolari diverse



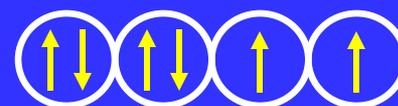
sp^3

tetraedrica



sp^3

trigonale piramidale



sp^3

Piegata

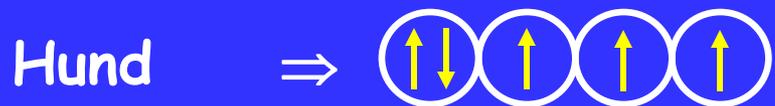
Questa analogia suggerisce la seguente procedura per descrivere i legami di una molecola:

1. scrivere la formula di Lewis della molecola
2. dedurre da questa la geometria secondo cui sono disposte le coppie usando il modello VSEPR
3. dedurre il tipo di ibridizzazione dallo schema sopra
4. assegnare gli elettroni dell'atomo centrale agli orbitali ibridi secondo la regola di Hund
5. formare i legami facendo sovrapporre gli orbitali ibridi spaiati con gli orbitali spaiati degli atomi esterni

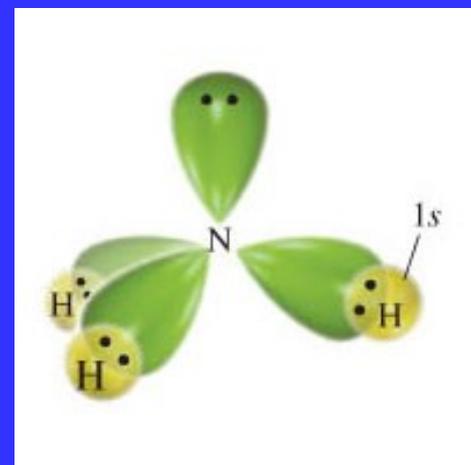


4 coppie $\left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow \text{disposizione coppie tetraedrica} \\ \Rightarrow \text{geometria trigonale piramidale} \end{array} \right.$ VSEPR

4 coppie \Rightarrow ibridazione sp^3



Forma legami



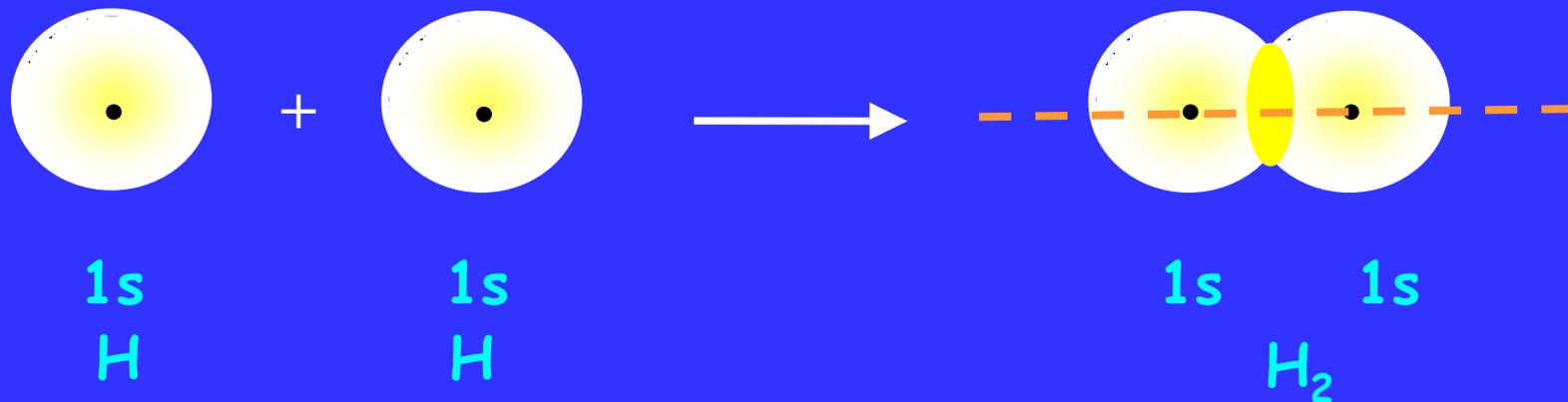
Legami multipli nella teoria VB

Legami multipli (doppi e tripli) si possono formare quando si ha la sovrapposizione di più di due orbitali.

Prima di vedere come si formano legami multipli consideriamo i modi in cui si possono sovrapporre i vari orbitali.

Classificazione dei legami

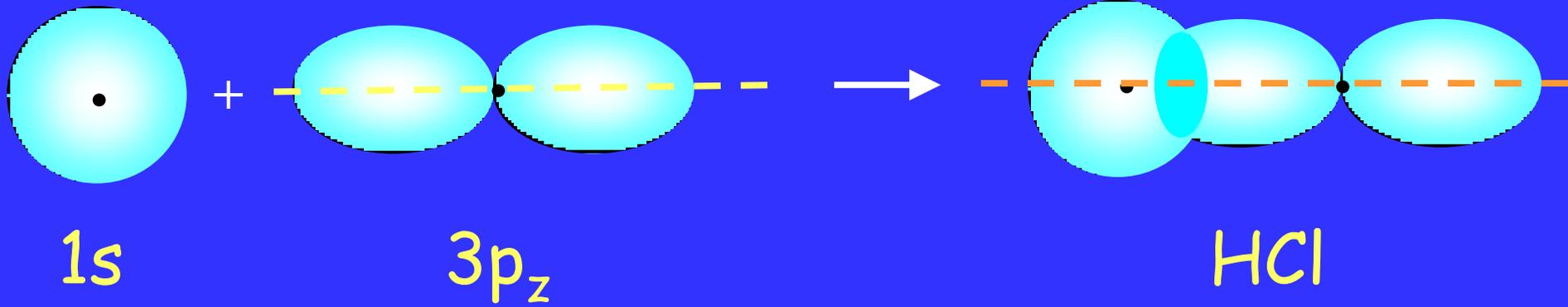
Orbitali s - s



Simmetria cilindrica attorno all'asse internucleare

Orbitali s - p

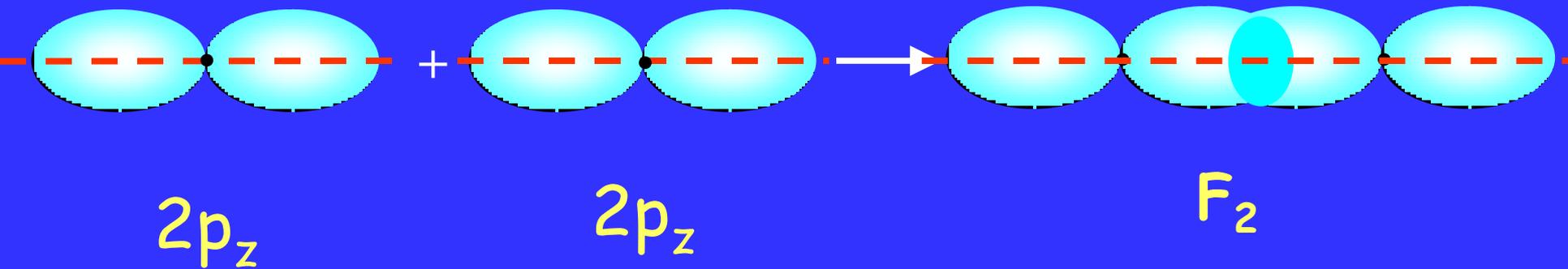
H $1s^1$ Cl [Ne] $3s^2 3p^5$



Simmetria cilindrica attorno all'asse internucleare

Orbitali p - p

Ci sono due modi in cui gli orbitali p si possono sovrapporre
(es. F_2)



Simmetria cilindrica attorno all'asse internucleare

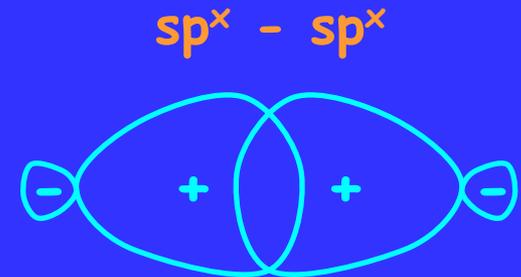
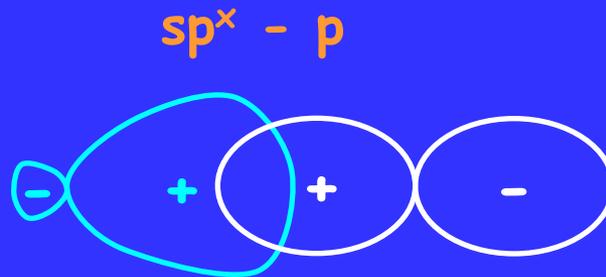
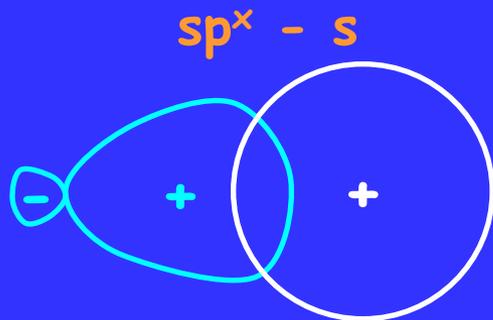
Quando si ha simmetria cilindrica attorno all'asse internucleare il legame è di tipo σ . Gli orbitali si sovrappongono "frontalmente"

I legami singoli sono tutti di tipo σ .

Orbitali ibridi

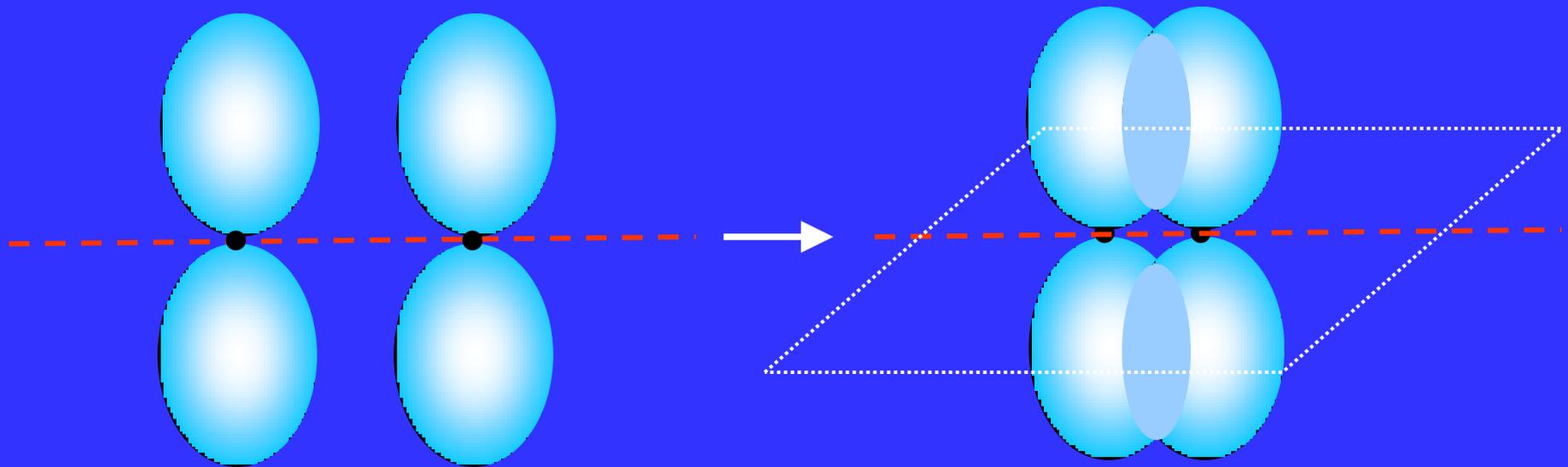
L'ibridazione viene introdotta nella teoria VB al fine di ottenere funzioni d'onda orientate nella direzione di ogni legame.

Di conseguenza le sovrapposizioni in cui sono coinvolti orbitali ibridi (di qualsiasi tipo) sono **sempre frontali e i corrispondenti legami potranno essere solo di tipo σ** .



Orbitali p - p

C'è un'altra maniera in cui gli orbitali p si possono sovrapporre



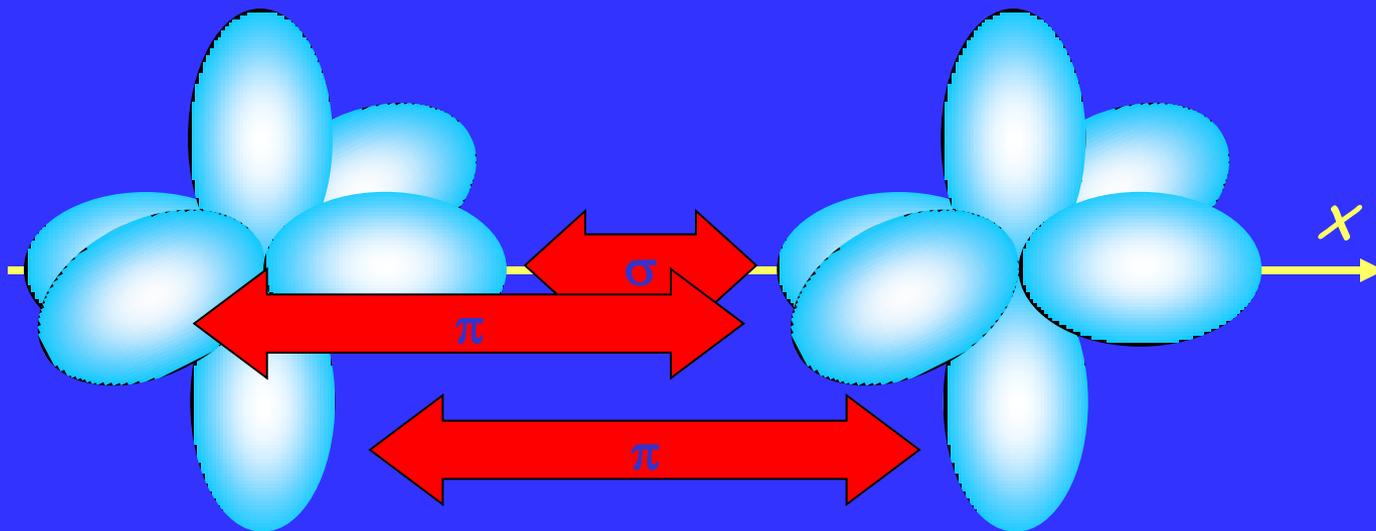
Non c'è simmetria cilindrica attorno all'asse internucleare. Gli orbitali si sovrappongono "lateralmente". C'è un piano di densità elettronica nulla per l'asse internucleare.

Legame di tipo π

Esempio. Molecola N₂



ogni atomo N ha configurazione elettronica 1s² 2s² 2p³



si formano un legame di tipo σ
e due legami di tipo π

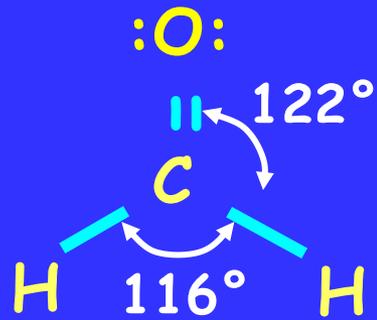
Legame triplo

I legami multipli sono costituiti sempre da un legame di tipo σ e da legami rimanenti di tipo π .

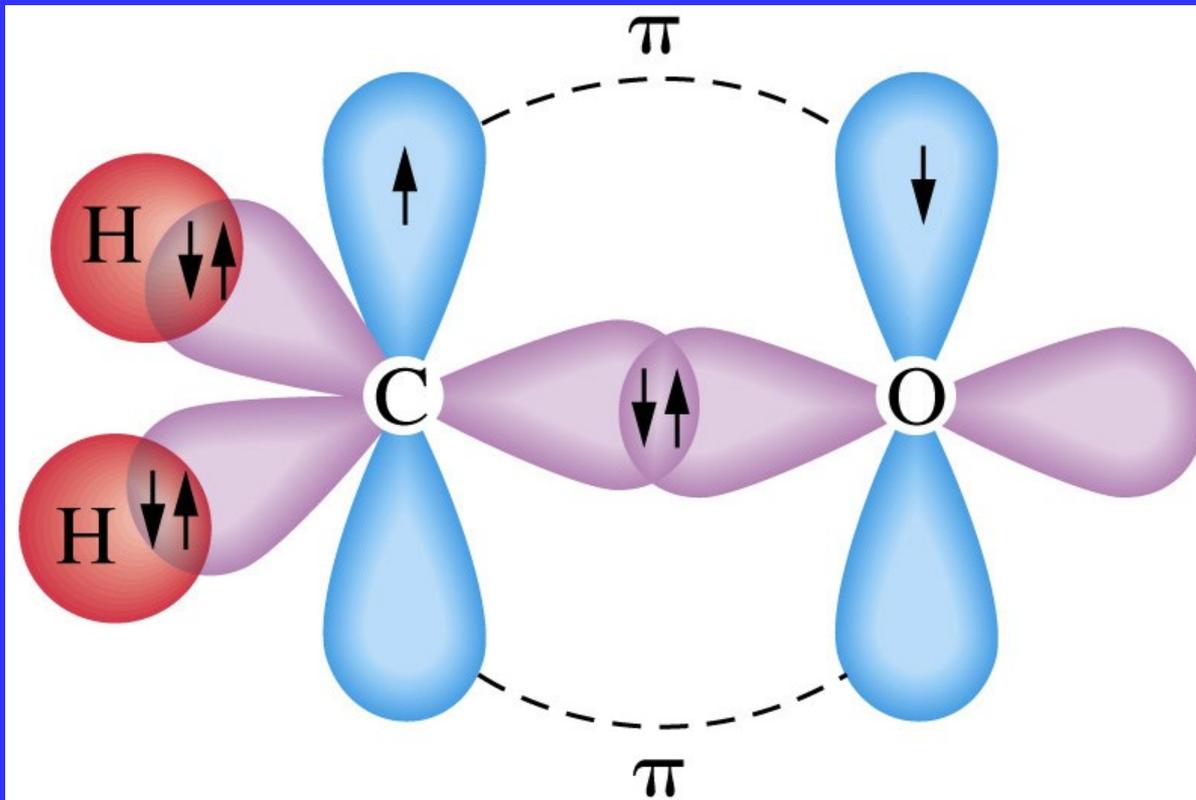
Es. Legame doppio : $1\sigma + 1\pi$

Es. Legame triplo : $1\sigma + 2\pi$

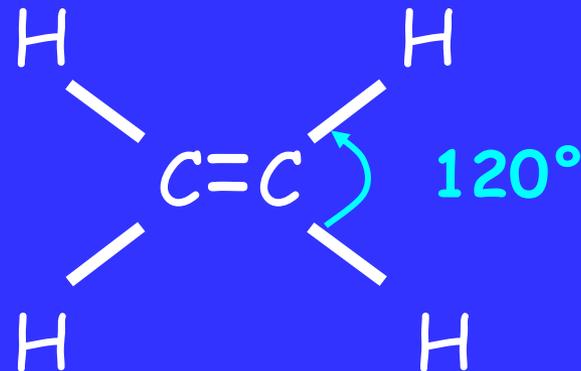
Formaldeide



Geometria planare



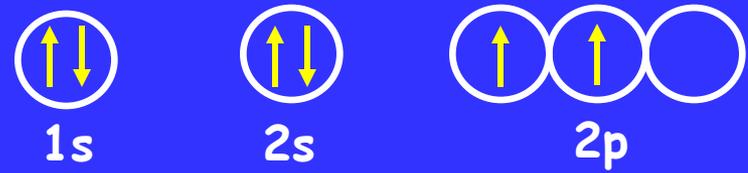
Etilene



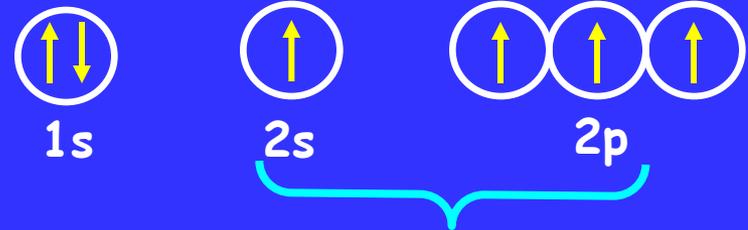
Geometria planare

L'angolo di 120° è compatibile con una ibridizzazione dei carboni di tipo sp^2

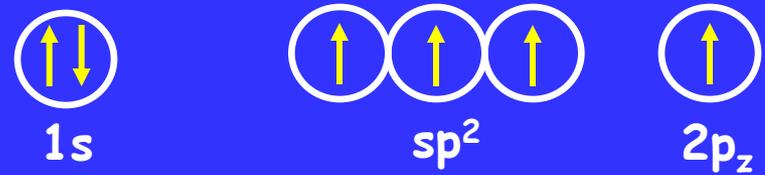
Atomo C
config. fondamentale



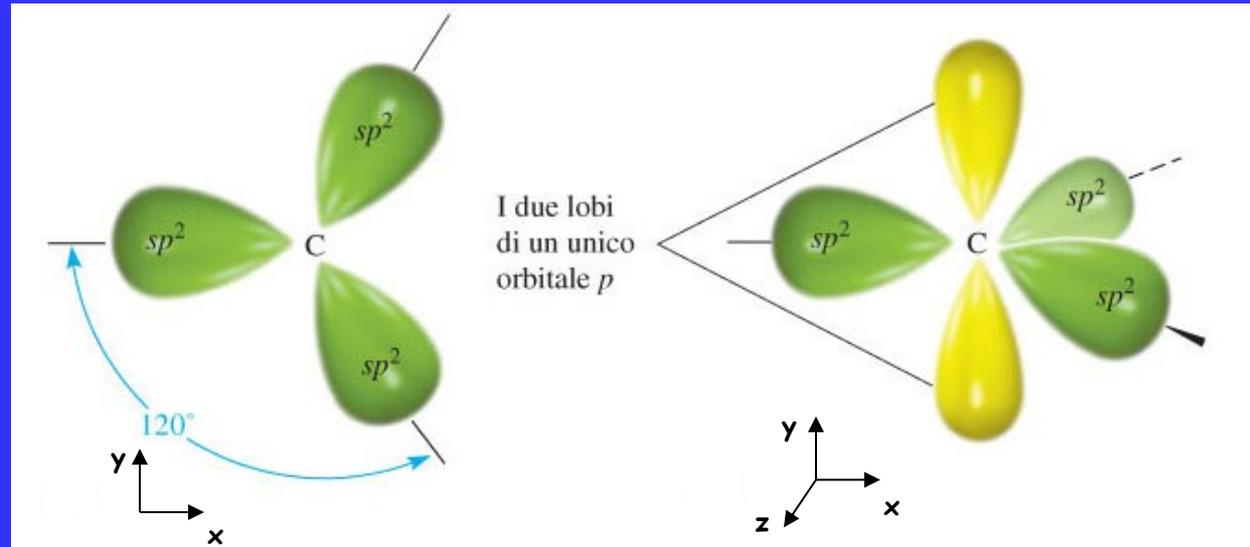
Atomo C
config. eccitata



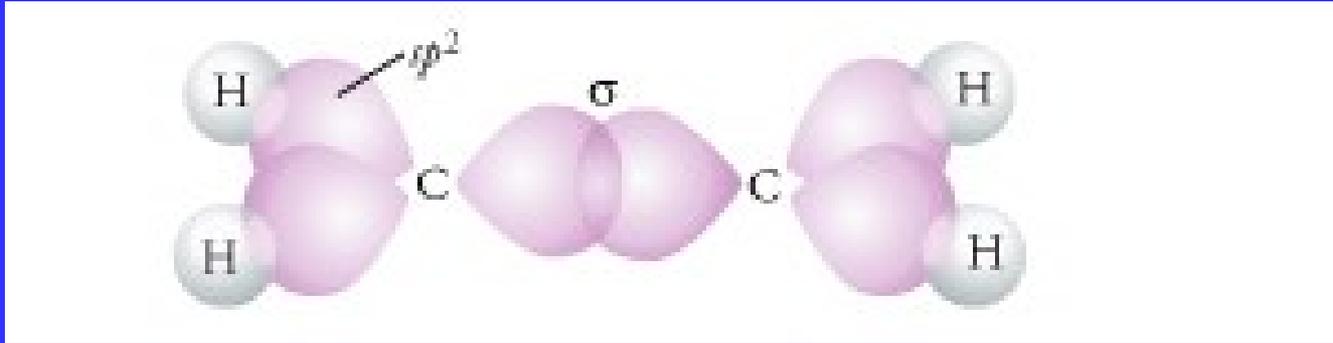
Atomo C
ibridizzato



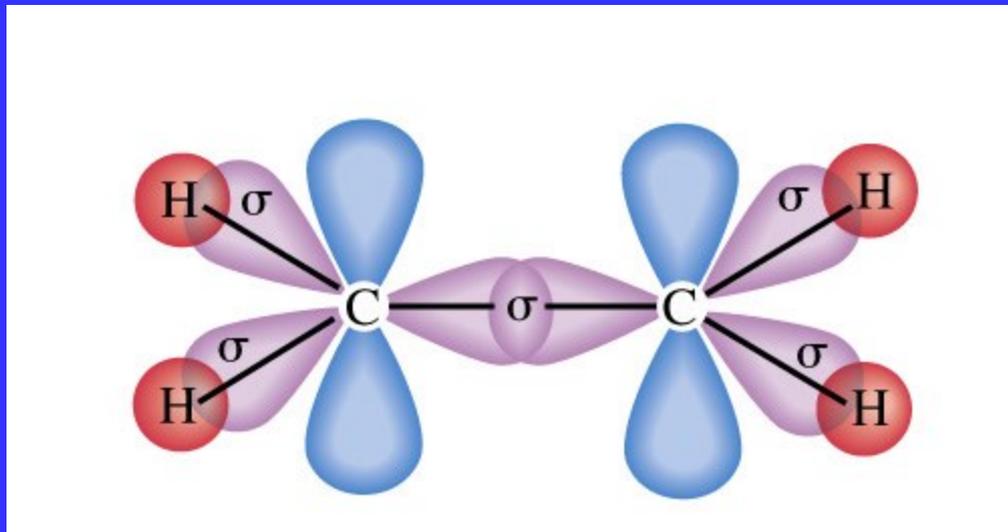
Ogni carbonio ha tre orbitali sp² su un piano (es. xy) e un orbitale p perpendicolare (p_z) ognuno con un elettrone spaiato



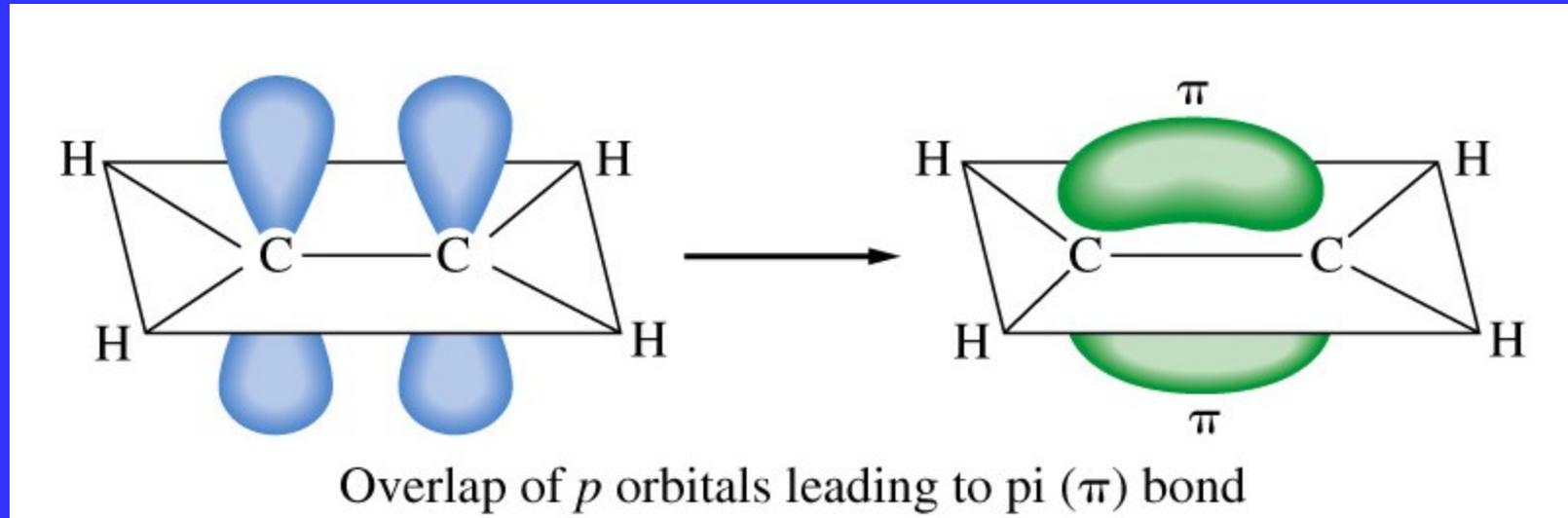
I tre orbitali sp^2 si sovrappongono con un orbitale sp^2 dell'altro carbonio e con gli orbitali $1s$ degli idrogeni per formare 5 legami σ



Rimane un orbitale p_z con un elettrone



Questi si sovrappongono per dare un legame π con densità elettronica sopra e sotto il piano xy



- la forma della molecola è determinata solo dagli orbitali che formano legami σ
- la rotazione attorno al doppio legame è fortemente impedita (si romperebbe il legame π)
- il legame σ ha una sovrapposizione più estesa del legame π quindi è un legame leggermente più forte

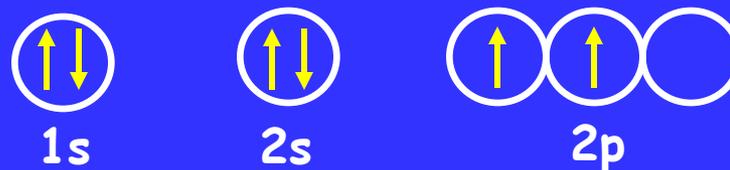
Acetilene



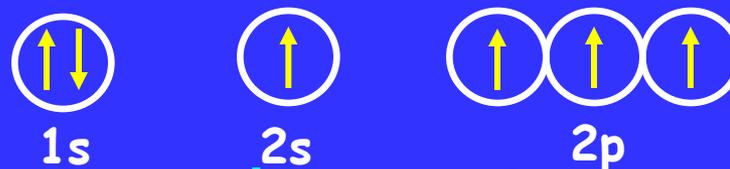
Geometria lineare

L'angolo di 180° è compatibile con una ibridizzazione dei carboni di tipo sp

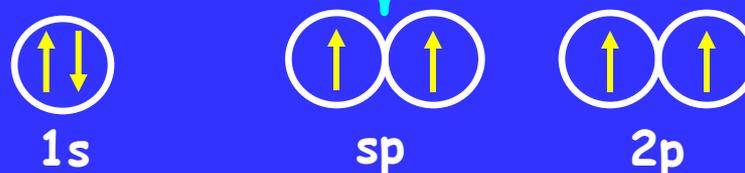
Atomo C
config. fondamentale



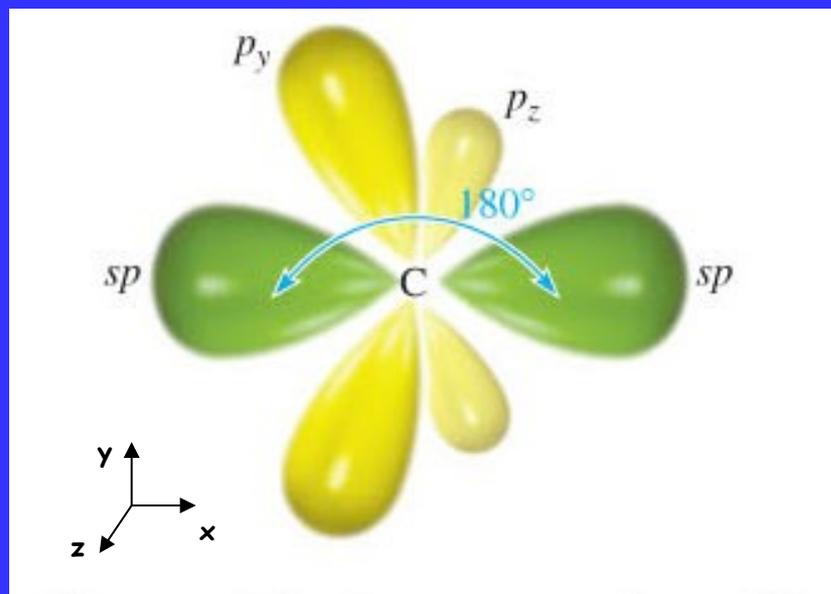
Atomo C
config. eccitata



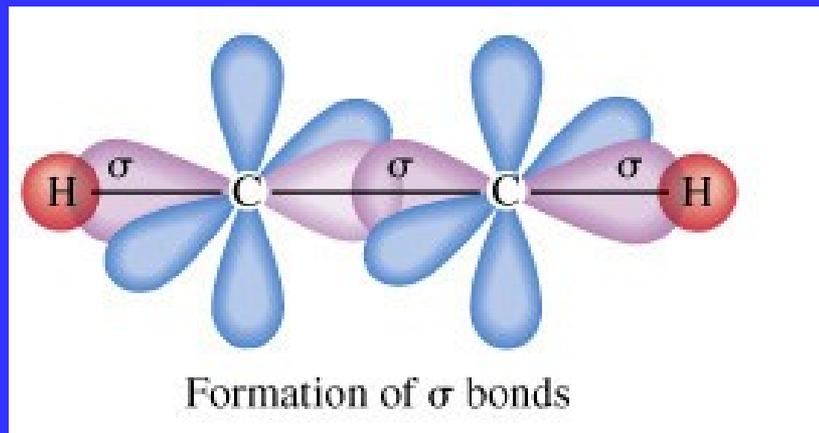
Atomo C
ibridizzato



Ogni carbonio ha due orbitali sp su un asse (es. x) e due orbitale p perpendicolari (p_y e p_z) ognuno con un elettrone spaiato



I due orbitali sp si sovrappongono con un orbitale sp dell'altro carbonio e con gli orbitali 1s degli idrogeni per formare 3 legami σ



I due orbitali p con un elettrone spaiato si sovrappongono con quelli dell'altro carbonio per dare due legami π

