

Modelli teorici

TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

(Strutture di LEWIS)

- Tutti gli atomi tendono ad acquisire la struttura elettronica dei gas nobili
- Il tipo di legame è correlato alla elettronegatività degli atomi che si legano

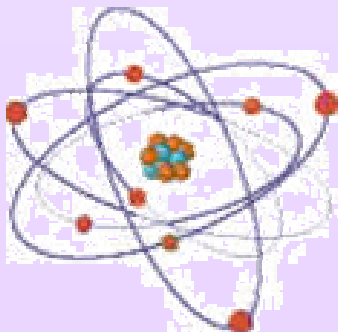
Gli elettroni dei livelli più esterni sono chiamati **elettroni di valenza** e il livello di energia occupato si chiama **guscio di valenza**.

Ogni livello principale di energia può contenere **$2n^2$ elettroni**.

(così si avrà : 2, 8, 18, 32, ecc.)

“La tendenza degli atomi a reagire in modo da riempire il guscio più esterno con gli otto elettroni di valenza è particolarmente comune tra gli elementi dei Gruppi IA- VIIA (gruppo principale)”

Secondo il modello di Lewis gli atomi si legano in modo tale che ogni atomo che partecipa al legame completi la configurazione elettronica più esterna, assomigliando così a quella del gas nobile più vicino nella tavola periodica



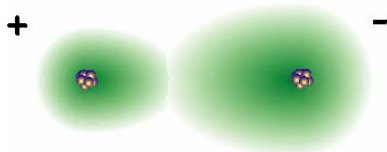
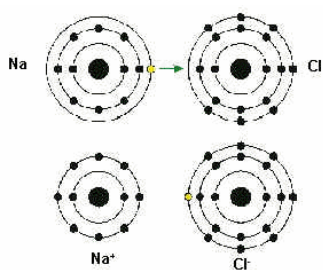
Gli atomi completano il loro guscio in due modi :

- Un atomo può perdere o guadagnare elettroni.

L'atomo che guadagna e^- diventa un *anione*, l'atomo che perde e^- diventa un *catione*.

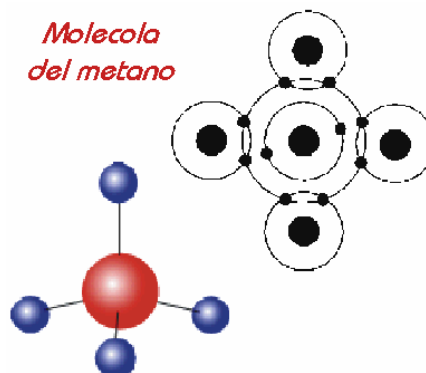
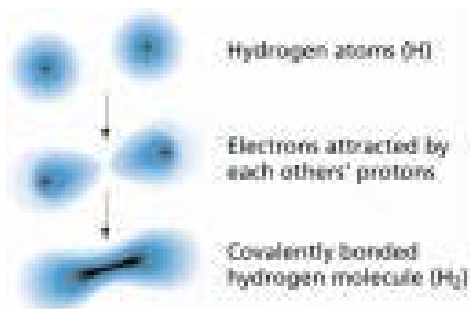
Il legame chimico è chiamato **legame ionico**.

Il legame ionico si forma fra due atomi con grande differenza di elettronegatività



Modello tridimensionale del cloruro di sodio.

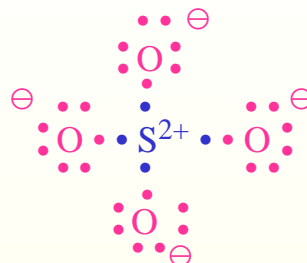
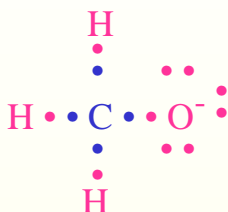
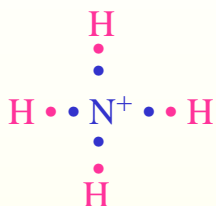
- Un atomo può condividere elettroni con uno o più atomi.
In questo caso il legame chimico si chiama **legame covalente**.



I simboli usati per scrivere tali strutture si chiamano **strutture di Lewis**.

REGOLE PER SCRIVERE le STRUTTURE di LEWIS

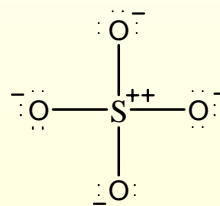
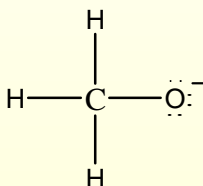
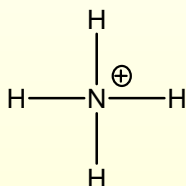
1. *Indicare tutti gli elettroni di valenza.*
2. *Ad eccezione del H e degli atomi della II riga (P,S) vale la regola dell'ottetto.*
3. *Le cariche formali si attribuiscono dividendo i legami in parti uguali e contando il n° degli e⁻ che compete ad ogni atomo.*



4. *I legami multipli vengono trattati alla stessa maniera.*

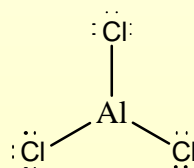
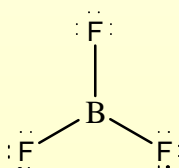


5. *Una convenzione sostituisce ciascun doppietto di e⁻ con una linea.*

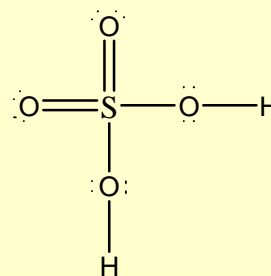
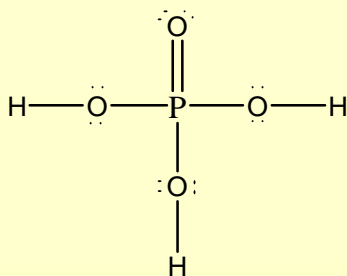


6. *Eccezioni alla regola dell' ottetto:*

- *atomi del GRUPPO IIIA (ad esempio Boro e Alluminio) possono dare composti neutri e covalenti con solo 6 e⁻ di valenza.*

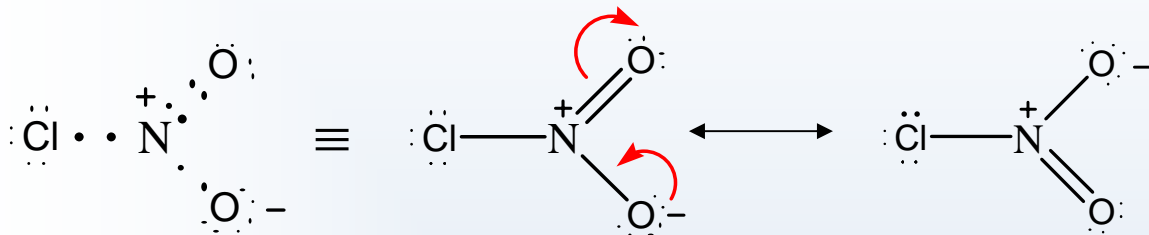


- *atomi della seconda riga (ad esempio Zolfo e Fosforo) possono avere più di 8 e⁻ nel guscio di valenza*



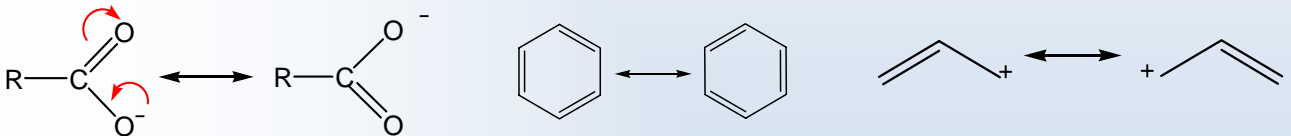
STRUTTURE IN RISONANZA

Non sempre una sola struttura di Lewis descrive adeguatamente la struttura reale. Secondo questa Teoria molte molecole e ioni sono descritti nel modo migliore scrivendo due o più strutture di Lewis e considerando che la vera molecola o ione sia costituita dalla "mescolanza" di queste strutture.



Le singole strutture sono chiamate **strutture contribuenti**.

La ibridizzazione è il processo con cui queste strutture si combinano in una struttura composta chiamata **ibrido di risonanza**.

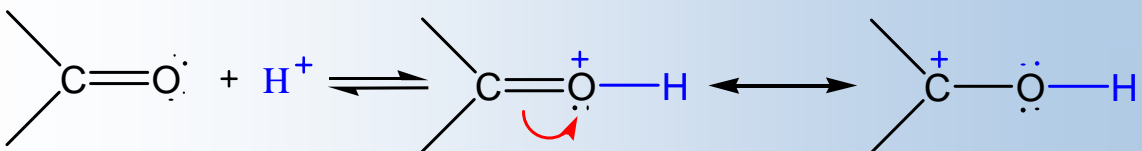


Le strutture contribuenti sono interconnesse con una freccia a doppia punta e differiscono tra loro solo per la **posizione degli e⁻**.

Le strutture che abbiamo scritto sono tutte "**equivalenti**" dal punto di vista energetico, e quindi contribuiscono in ugual misura all'ibrido di risonanza

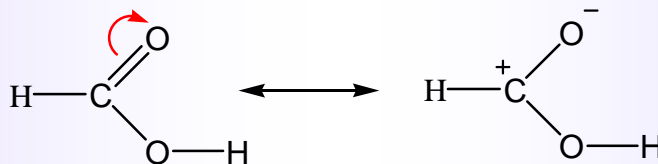
Tante più strutture equivalenti posso scrivere, tanto maggiore è la "stabilizzazione" per risonanza.

Vi sono casi in cui le strutture NON sono equivalenti, quindi dobbiamo essere in grado di valutarne l'importanza relativa e regole per scriverle correttamente.

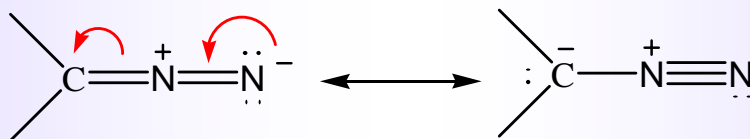


Regole

- Nelle diverse strutture i nuclei **hanno la stessa posizione**; varia solo la posizione degli e⁻
- Strutture in cui gli atomi del 1° periodo hanno ottetti completi **sono più importanti** di quelle con l'ottetto incompleto. Il contributo di queste ultime aumenta con l'aumentare della differenza di elettro negatività fra i due atomi
- Sono più importanti le strutture che richiedono la **minima separazione di carica**



- Quando non si possono scrivere strutture con ottetti completi senza avere separazione di carica, le **più importanti sono quelle in cui la carica negativa è sull'atomo più elettronegativo**.



A volte le strutture meno importanti le invocheremo per interpretare le reazioni chimiche

GEOMETRIA MOLECOLARE

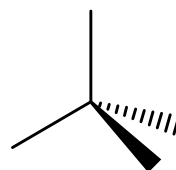
Possiamo predire quali sono gli angoli di legame e quindi la geometria di queste molecole usando il Modello della **repulsione delle coppie di e⁻ del guscio di valenza (VSEPR)**.

Questi elettroni di valenza possono essere coinvolti nella formazione di legami: singoli, doppi, tripli o essere non condivisi.

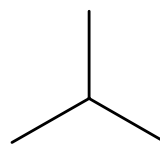
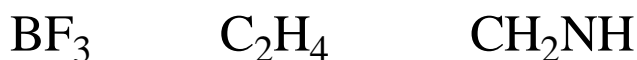
Ciascuna di queste combinazioni crea un area di spazio attorno al nucleo carica negativamente, poichè **cariche di segno uguale si respingono**, tali spazi si **sistemeranno il più lontano possibile**

Avremo quindi :

- **configurazione tetraedrica**



- **configurazione trigonale planare**



- **configurazione lineare**



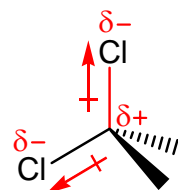
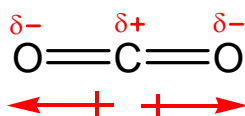
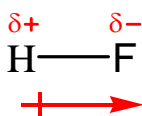
DISTRIBUZIONE DELLA CARICA

La coppia degli elettroni in un legame covalente **non necessariamente è ugualmente distribuita**.

Questo dipende dalla differenza di elettronegatività o affinità elettronica dei due atomi coinvolti.

Si produce quindi una polarizzazione del legame (diverso baricentro delle cariche positive e negative).

LA PARZIALE SEPARAZIONE DELLE CARICHE PRODUCE UN DIPOLO ELETTRICO



L'elettronegatività dipende dalla carica nucleare e dall'effetto schermante degli e⁻

MODELLO della COMBINAZIONE degli ORBITALI ATOMICI

L'uso accurato delle strutture di Lewis e delle abbreviazioni costituite dalle strutture in cui i legami sono delle linee tra gli atomi servono per la conoscenza delle proprietà fisiche e chimiche, **ma sono solo rappresentazioni simboliche delle strutture molecolari.**

Della teoria LCAO prenderemo solo gli aspetti qualitativi.

Postulati Fondamentali

- **Principio di indeterminazione di Heisenberg:** *non è possibile determinare simultaneamente la posizione precisa e il momento di un elettrone. Al massimo possiamo descrivere la distribuzione della probabilità di trovare l' e^- intorno al nucleo.* La descrizione matematica che descrive questa distribuzione ha la stessa forma di quella che descrive un'onda. Definiamo **orbitale atomico** la regione dello spazio in cui vi è il 90% di probabilità di trovare l' e^- .
- **Principio di esclusione del Pauli:** *un orbitale può contenere solo due e^-*

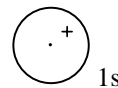
Questa funzione d'onda *tridimensionale* corrisponde al più utile concetto di distribuzione di **densità elettronica**.

Ogni orbitale atomico viene definito da **numeri quantici** che ne definiscono :

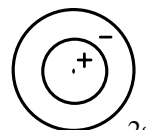
- *il livello di energia*
- *la forma*
- *la direzione*
- *il momento magnetico di spin*

ESEMPI

1s Nessun nodo, funzione sferica simmetrica



2s un nodo sferico



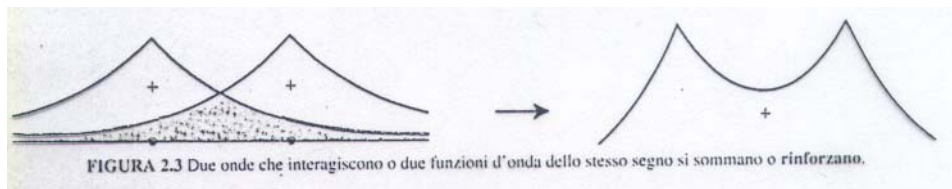
2p_x un nodo, perpendicolare al piano yz.



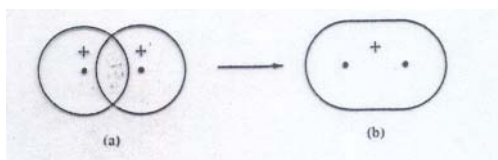
In generale più nodi ha una funzione d'onda, più alta è la sua energia.

Legame e sovrapposizione degli orbitali

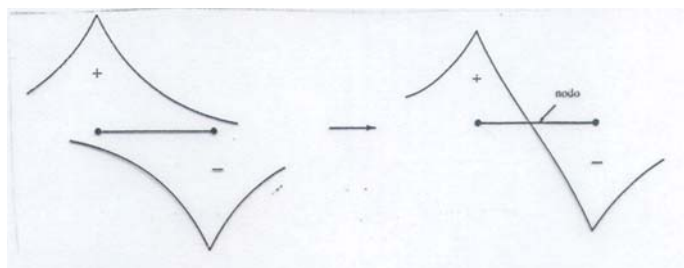
Uno dei concetti più utili derivati dal trattamento degli orbitali atomici come funzione d'onda è che due di questi orbitali **possono sovrapporsi per dare legame**. La combinazione di due onde che hanno lo stesso segno è di **rinforzo**. Questo vale per tutte le onde, sonore luminose, dell'oceano



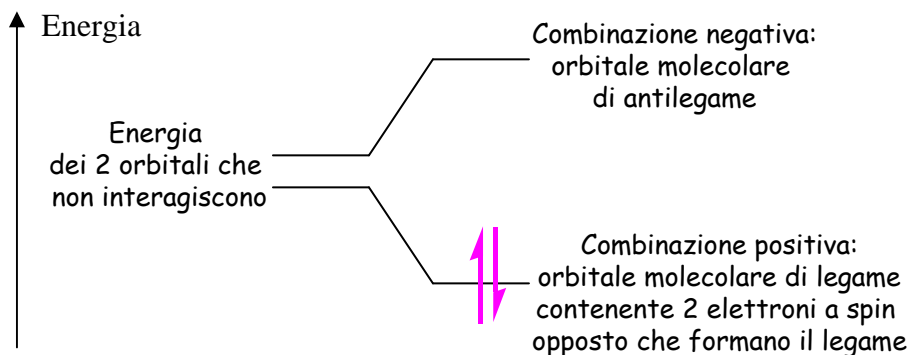
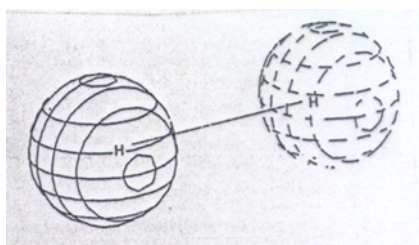
Il risultato è un **legame covalente**, questa funzione d'onda si chiama orbitale molecolare.



Quando le onde sono di segno opposto, interferiscono e si annullano a vicenda, creando **un nodo**.



Poiché nel nodo non c'è densità elettronica il risultato è una repulsione dei nuclei. L'orbitale molecolare di questo tipo si dice di **antilegame**. Gli orbitali di anti legame vengono invocati nella interazione radiazione elettromagnetica - materia.



Orbitali ibridi e legami

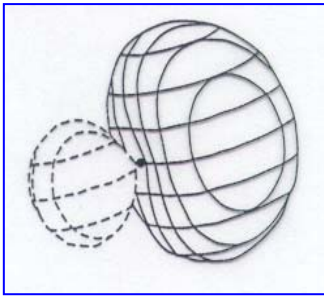
Quando nello stesso atomo sono interessati più di due e^- nella formazione di legami, non è possibile descriverli in termini di orbitali atomici semplici :

- la sovrapposizione di due orbitali S porta all'avvicinamento dei nuclei in contrapposizione alla sovrapposizione di altri orbitali
- se sovrapponiamo due orbitali tipo P lungo l'asse principale perdiamo la sovrapposizione di metà orbitale.

Se combiniamo linearmente più orbitali atomici otteniamo un set di altri orbitali atomici detti **ibridi**, che più si prestano ad interpretare la geometria delle varie molecole

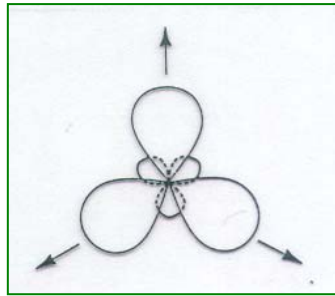
Ibrido SP^3

geometria tetraedrica,
simmetria cilindrica,
legame tipo σ



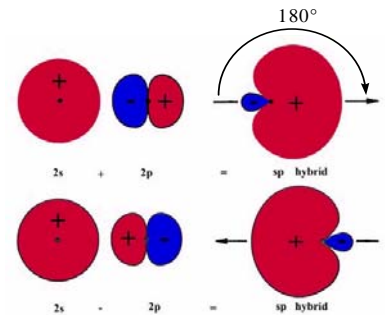
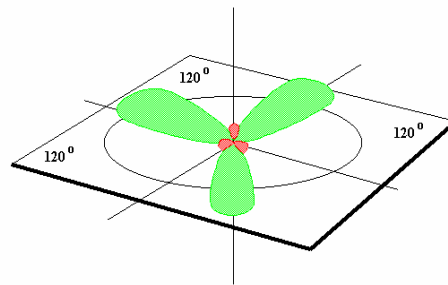
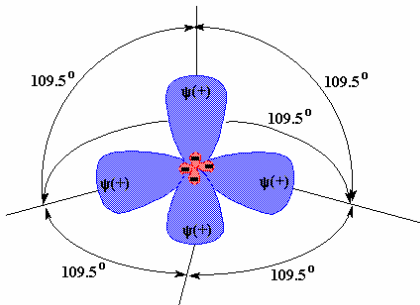
Ibrido SP^2

geometria planare



Ibrido SP

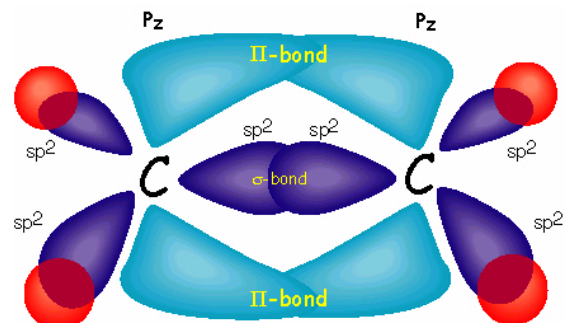
geometria digonale



Formazione del legame

LEGAME σ : si ottiene per sovrapposizione di orbitali puri o ibridi se si sovrappongono lungo l'asse principale, hanno **simmetria cilindrica**

LEGAME Π : si ottiene per sovrapposizione parallela di orbitali P puri. Non ha simmetria cilindrica.



STRUTTURE MOLECOLARI

Siamo ora in grado di dare significato ai simboli usati nelle strutture di Lewis anche con questa teoria.

- *Ogni trattino rappresenta un legame di tipo σ oppure Π attraverso l'orbitale molecolare legante ottenuto dalla sovrapposizione di orbitali atomici.*
- *Le distanze interatomiche misurate sperimentalmente sono in accordo con le distanze calcolate dalla sovrapposizione di orbitali ibridi.
Ad esempio il legame $C sp^3 - H s = 1.1 \text{ \AA}$, il $C sp^3 - C sp^3 = 1.54 \text{ \AA}$*
- *Nel caso di legami multipli le distanze inter atomiche diminuiscono sia per la diminuzione del carattere P dell'orbitale ibrido, sia per la sovrapposizione parallela dell'orbitale p puro*

Ecco i diversi modi di scrivere una molecola organica:

