

IBRIDAZIONE

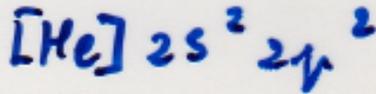
MODELLO DELL'ORBITALE di LEGAME

Approccio più semplice per descrivere la struttura elettronica di una specie sfruttando il concetto di orbitale.

METANO

Gli atomi nel formare legami usano elettroni di valenza. Quali sono gli orbitali atomici di valenza per il C e per H??

C



H

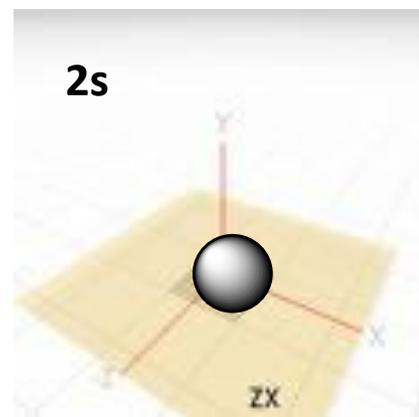
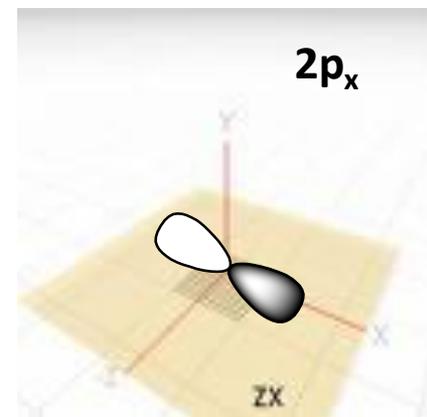
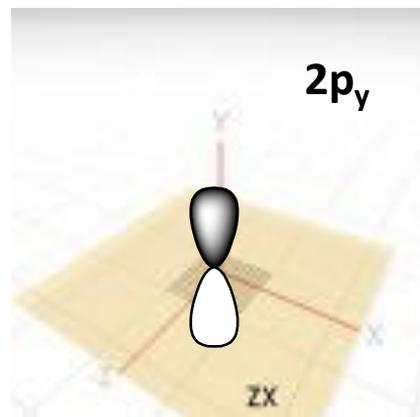
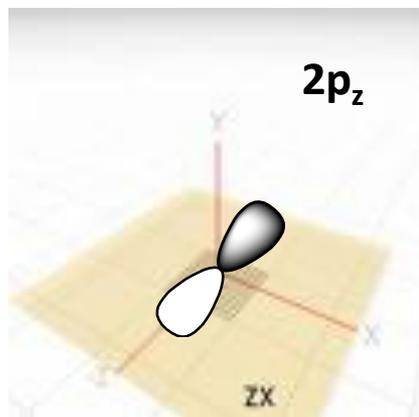


1 orbitale **s** e 3 orbitali **p**. Se i legami si instaurassero nelle stesse direzioni degli orbitali di valenza si dovrebbero avere 3 legami C-H mutuamente perpendicolari. Che fine ha fatto il quarto legame?

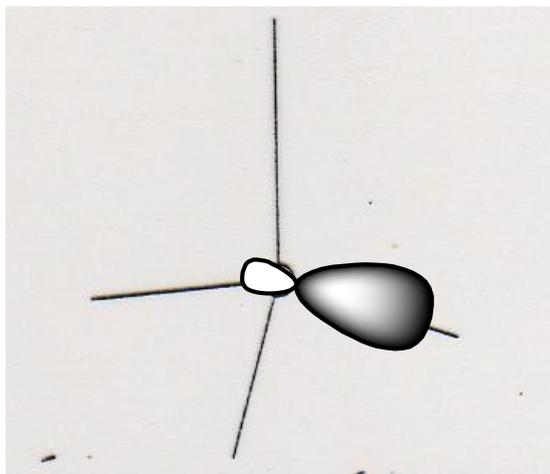
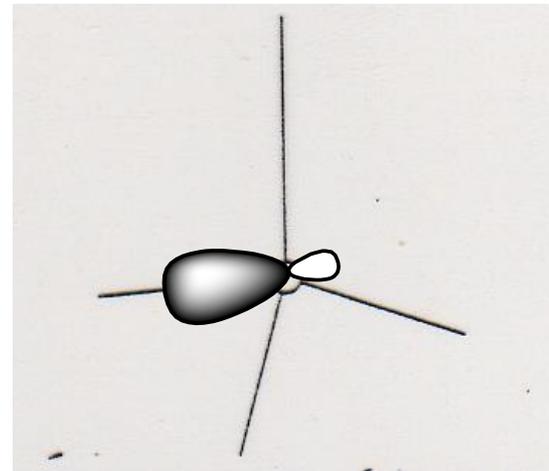
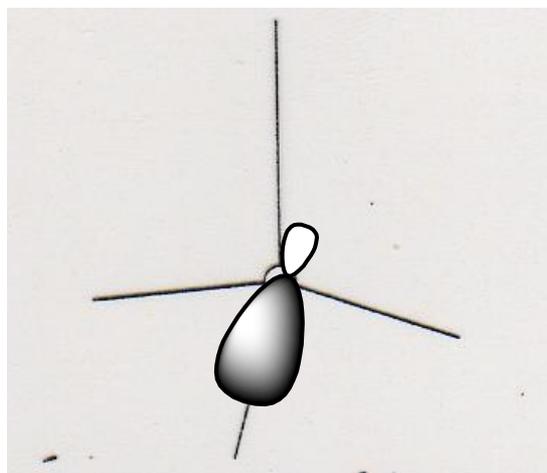
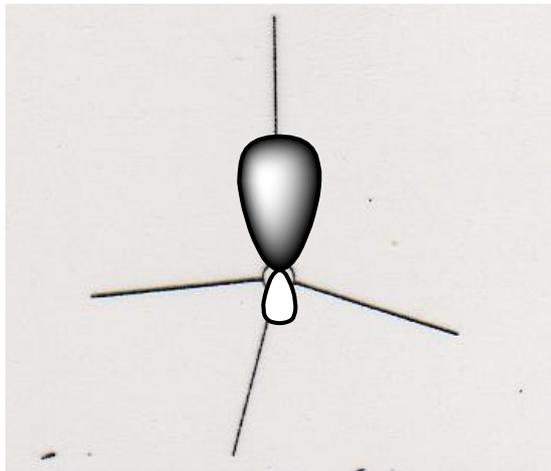
Noi sappiamo la verità, nel metano i 4 atomi di H sono ai vertici di un tetraedro regolare e l'angolo tra i legami CH (tutti equivalenti) è di 109.5° .

Si fa ricorso al concetto di **ORBITALE IBRIDO**

Combinazione
matematica dei
4 orbitali 2s,
 $2p_x,$ $2p_y$ e $2p_z$
per generare **4**
orbitali
equivalenti di
natura ibrida



I 4 ORBITALI IBRIDI sp^3 DEL CARBONIO



Hanno la stessa forma e la stessa energia, sono diretti lungo i vertici di un tetraedro ad angoli di 109.5° gli uni rispetto agli altri. Hanno carattere s per $\frac{1}{4}$ e per i $\frac{3}{4}$ carattere p

ORBITALI di LEGAME

Si basa sull'utilizzo di orbitali ibridi per la descrizione dei legami

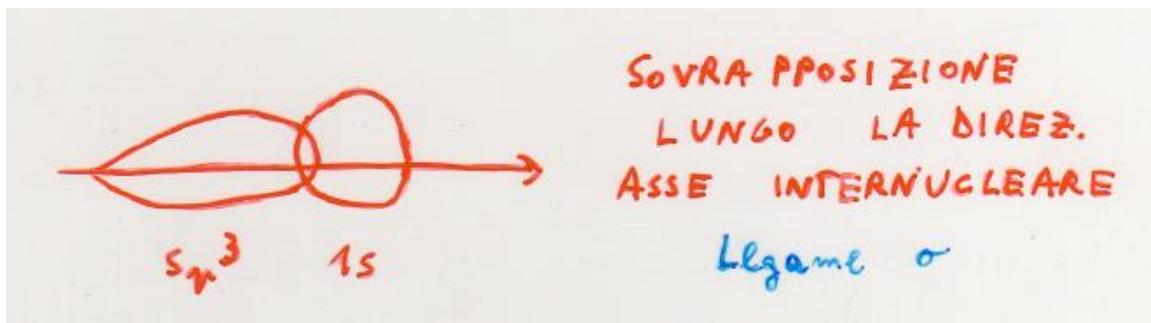
Il legame chimico viene visto come la sovrapposizione o fusione di due orbitali (**ciascuno occupato da un elettrone**) provenienti dai due atomi che instaurano tale legame.

La sovrapposizione dei due orbitali causa la formazione di una nube elettronica localizzata fra i due nuclei e che ha la funzione di unire tali nuclei.

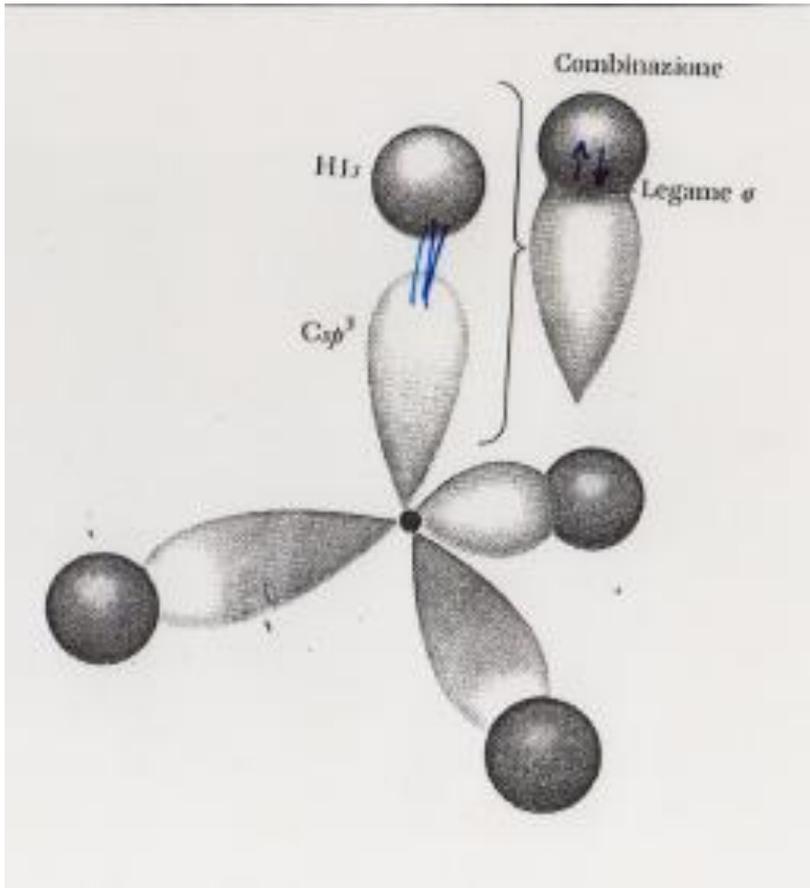
LEGAMI SIGMA (σ)

Si hanno legami sigma se la nube discussa sopra ha una geometria cilindrica rispetto la congiungente i due nuclei.

La sovrapposizione di un ibrido sp^3 ed un $1s$ origina un legame sigma.



CH₄



Per il metano la descrizione dei legami come **sovrapposizione di orbitali ibridi sp^3 con orbitali 1s** per gli atomi di idrogeno porta alla descrizione geometrica corretta!!!

In ogni orbitale sp^3 c'è un elettrone così come in ogni orbitale 1s.

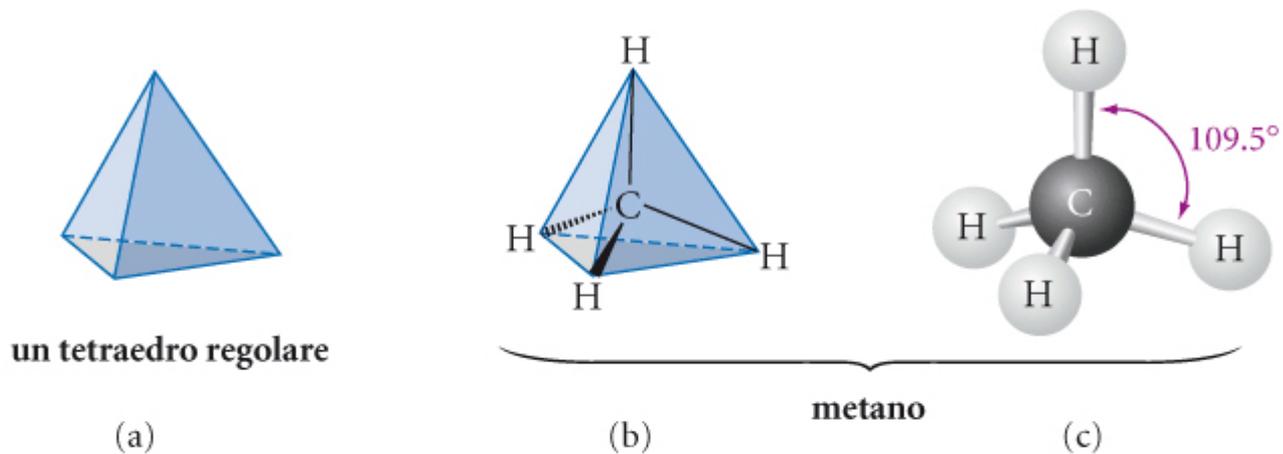
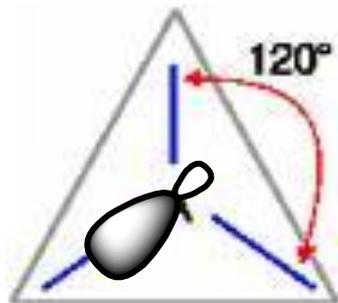
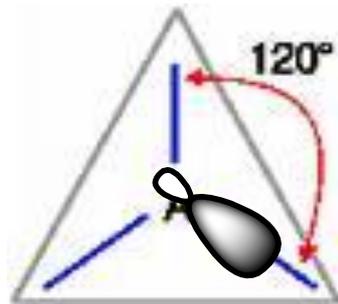
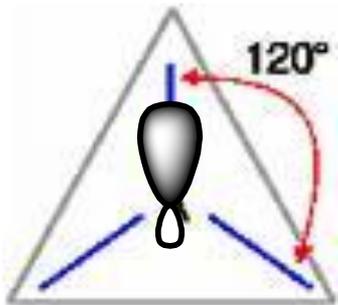
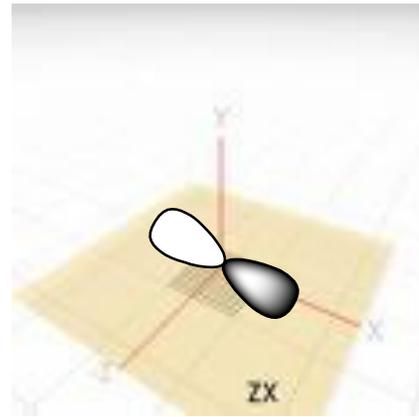
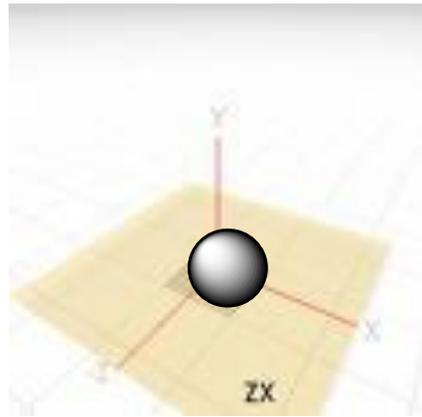
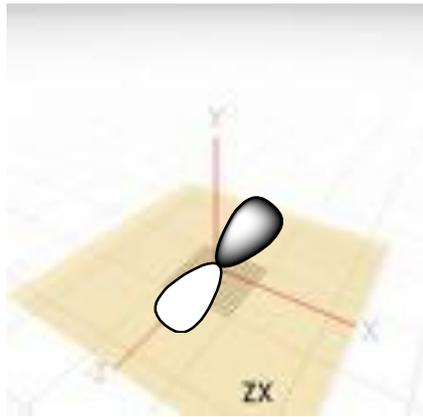
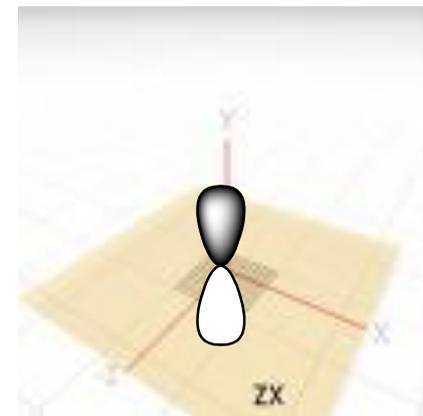


Figura 1.4 La geometria tetraedrica del metano. (a) Un tetraedro regolare. (b) Nel metano, il carbonio si trova al centro di un tetraedro e i quattro idrogeni giacciono ai vertici. (c) Il modello a sfere e bastoncini del metano. La geometria tetraedrica richiede un angolo di legame di 109.5° .

I 3 ORBITALI IBRIDI sp^2 DEL CARBONIO

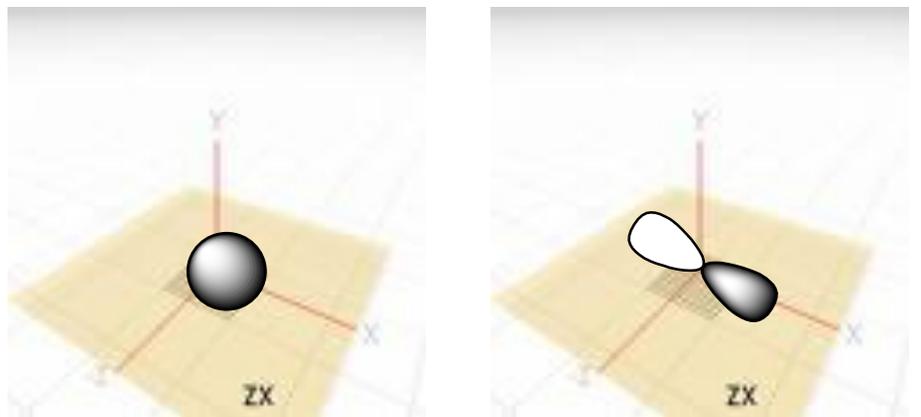


+

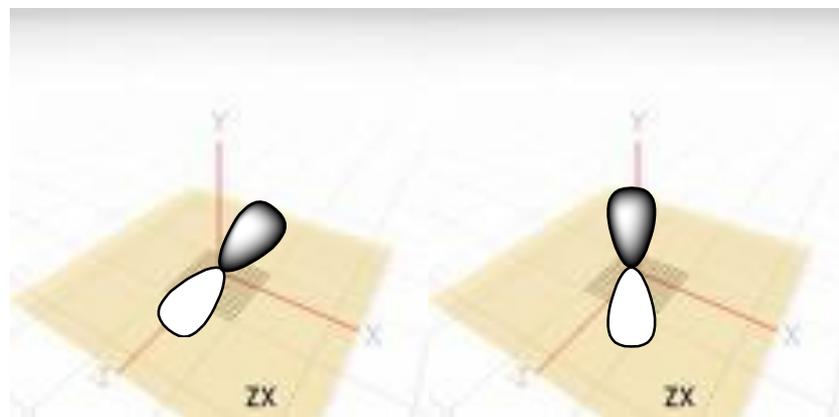
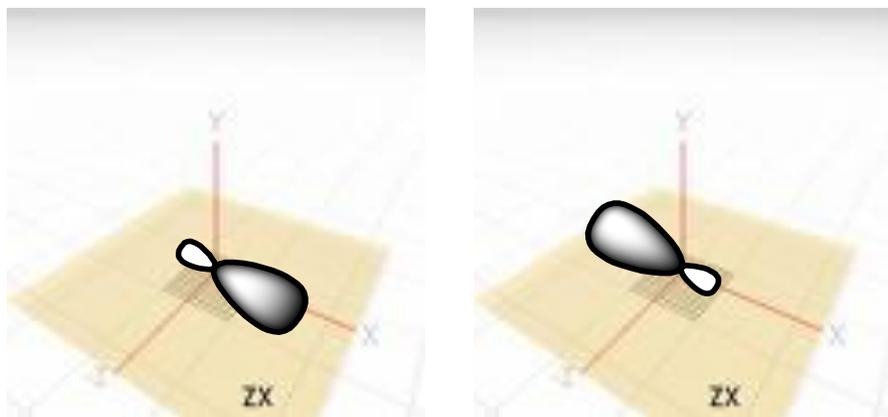


L'orbitale p_y non è stato combinato!

I 2 ORBITALI IBRIDI sp DEL CARBONIO



p_y e p_z non combinati



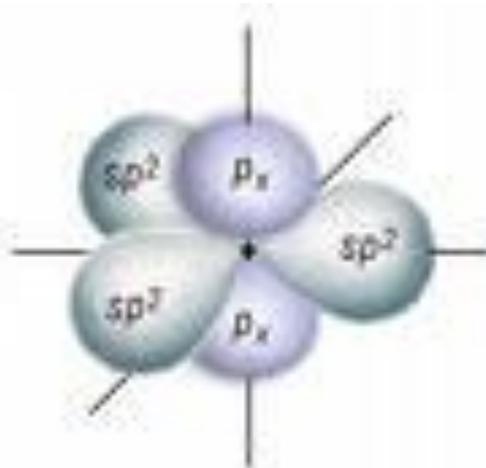
I tre orbitali sp^2 hanno $1/3$ di carattere s e $2/3$ di carattere p

I due orbitali sp hanno $1/2$ di carattere s e $1/2$ di carattere p

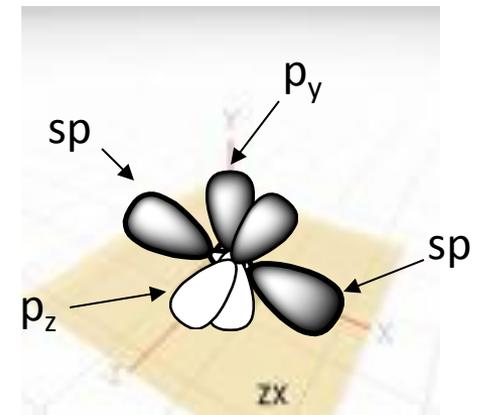
Visione di insieme dei vari ibridi



sp^3



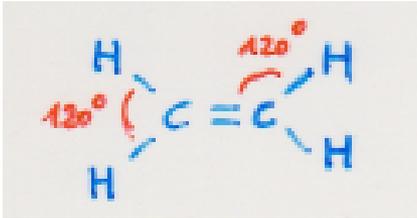
sp^2



sp

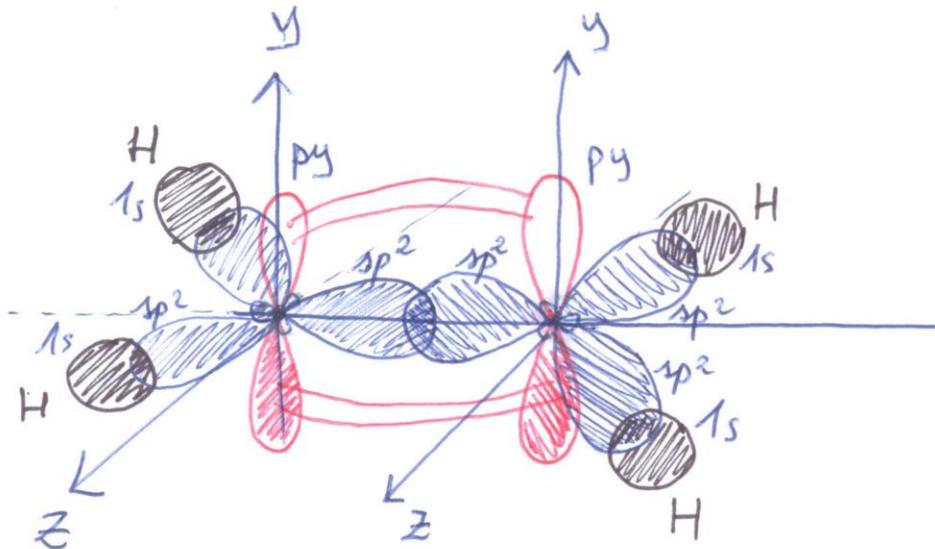
LEGAMI PI-GRECO (π)

Sono presenti nel caso di doppi o tripli legami



Etilene (doppio legame)

Ogni carbonio ha ibridazione sp^2 . Ogni orbitale sp^2 contiene 1e così come ogni orbitale 1s e ogni orbitale p_y .



Sovrapposizioni:

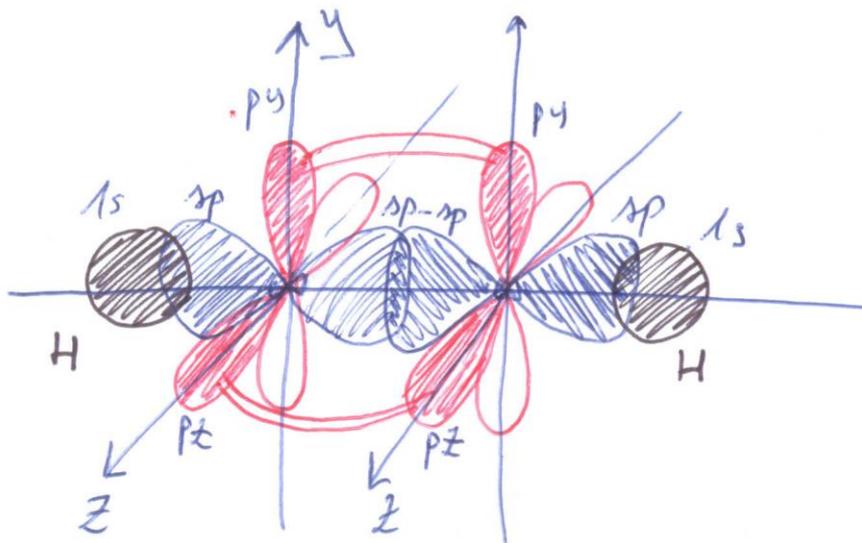
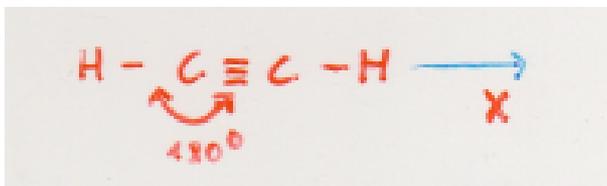
$sp^2-sp^2 \rightarrow$ legame σ

$sp^2-1s \rightarrow$ legame σ

$p_y-p_y \rightarrow$ legame π

Se a seguito della sovrapposizione di due orbitali si ottiene la formazione di una nube elettronica sopra e sotto l'asse di legame, si dice di aver ottenuto un legame **pi-greco**

Caso dell'acetilene (triplo legame)



Sovrapposizioni:

$sp-sp \rightarrow$ legame σ

$sp-1s \rightarrow$ legame σ

$p_y-p_y \rightarrow$ legame π

$p_z-p_z \rightarrow$ legame π

Riassumendo...

Legame singolo $\rightarrow \sigma$

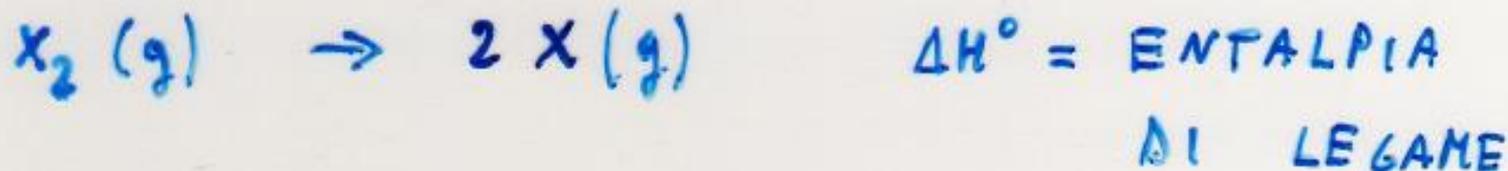
Legame doppio $\rightarrow 1\sigma$ ed 1π

Legame triplo $\rightarrow 1\sigma$ ed **2π**

PARAMETRI di LEGAME

Forza di legame

Si misura dal valore dell'entalpia associata a questa reazione:



L'entalpia di legame viene indicata anche con la lettera **B** ed è positiva.

Si determinano sperimentalmente. Nelle molecole biatomiche il valore è univoco, mentre nelle molecole poliatomiche il valore è influenzato dalla presenza degli altri legami.

Es.

NH_3

NH_2OH

CONSIDERAZIONI ENERGETICHE

	DOPPI	LEGAMI
B (C-C)	348	KJ/mol
2 x B (C-C)	696	"
B (C=C)	612	"
3 x B (C-C)	1044	"
B (C≡C)	837	"

Da questa tabella si evince che i legami π sono più deboli dei legami σ . Per C-C $\Delta E = 84$ KJ/mole.

NON è possibile a temperatura ambiente avere libera rotazione attorno ad un doppio legame. Andrebbe perduta la sovrapposizione tra gli orbitali p che formano il legame pi-greco con conseguente rottura dello stesso.

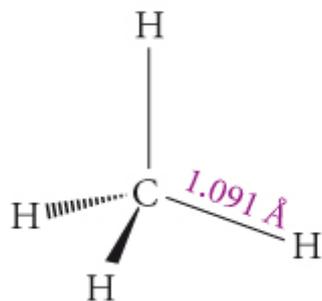
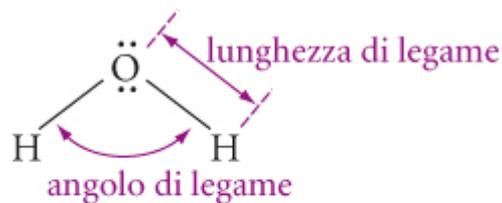
Entalpie medie di alcuni legami

Tabella 8.3 Valori medi di alcune entalpie di legame, in kilojoule per mole

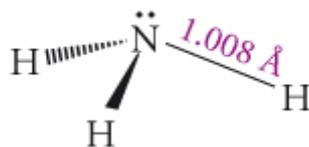
C—H	412	N—H	388
C—C	348	N—N	163
C=C	612	N=N	409
C—C	518 nel benzene		
C=C			
		O—H	463
		O—O	157
C≡C	837	F—H	565
C—O	360	Cl—H	431
C=O	743	Br—H	366
C—N	305	I—H	299

Nel benzene il valore di **B** è superiore alla energia media tra legame semplice e legame doppio. Entra in gioco l'energia di risonanza.

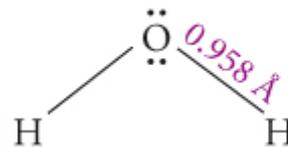
LUNGHEZZA di LEGAME



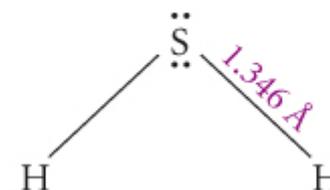
metano



ammoniaca



acqua



solfo di idrogeno

Figura 1.2 Effetto della dimensione degli atomi sulla lunghezza di legame. (Nell'ambito di ciascuna struttura, tutti i legami con l'atomo di idrogeno sono equivalenti. I legami tratteggiati sono dietro il piano della pagina, mentre quelli in grassetto sono davanti.) Confronta le lunghezze di legame nel solfuro di idrogeno con quelle delle altre molecole e osserva che le lunghezze di legame aumentano andando verso periodi più alti della tavola periodica. Confronta le lunghezze di legame nel metano, nell'ammoniaca e nell'acqua e nota che esse diminuiscono andando verso gli atomi con numero atomico maggiore in un periodo (riga) della tavola periodica.

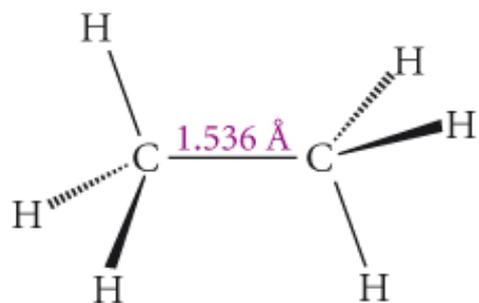
LUNGHEZZA di LEGAME

Distanza media di due nuclei tenuti insieme da legame covalente (o anche somma dei raggi covalenti degli stessi atomi).

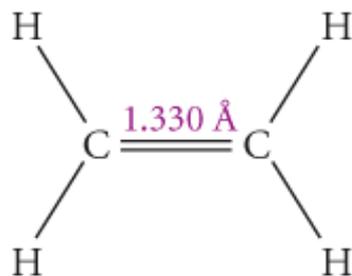
Correlazione distanza di legame e forza di legame

Legame	Entalpia di legame (KJ)	Lunghezza di legame (pm)
C-C	348	154
C=C	612	134
C≡C	837	120

Nel benzene la distanza carbonio-carbonio è 139 pm



etano



etilene



Figura 1.3 Effetto dell'ordine di legame sulla lunghezza di legame. Quando l'ordine di legame carbonio-carbonio aumenta, diminuisce la lunghezza di legame.