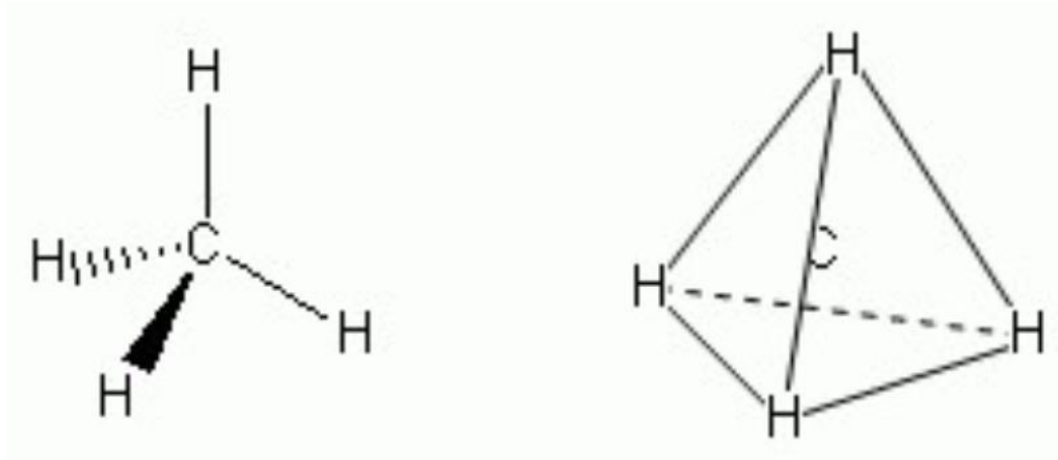


IBRIDAZIONE E GEOMETRIA MOLECOLARE

l'ibridazione NON è un fenomeno fisico che accade davvero nella natura. È un modello matematico, uno strumento che i chimici hanno inventato per descrivere e spiegare quello che osservano in laboratorio.

struttura della molecola di metano CH_4

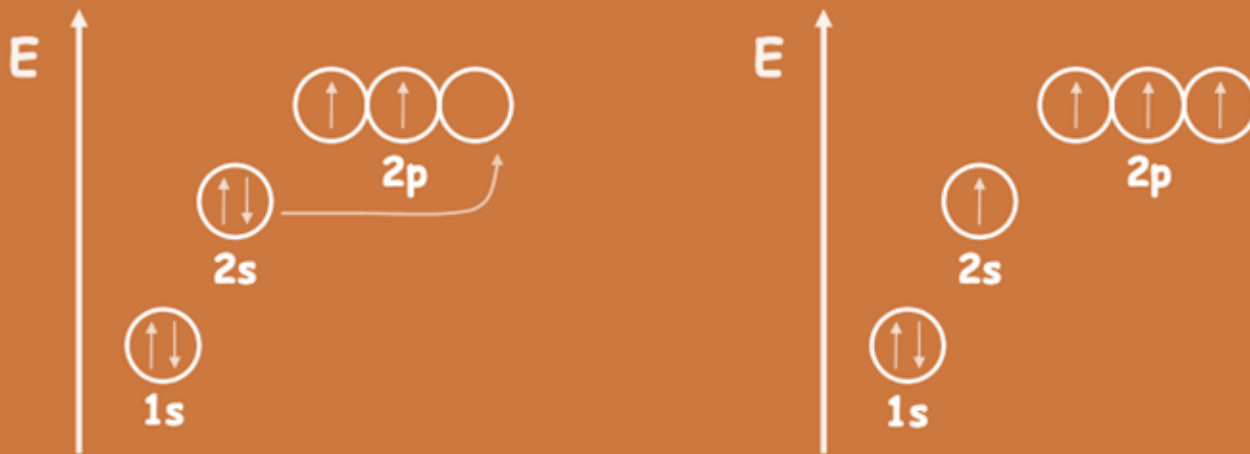


. Il carbonio ha in totale 6 elettroni. I primi 2 stanno nell'orbitale $1s$. I successivi 2 stanno nel $2s$. E gli ultimi 2 stanno nel livello $2p$: uno in $2p_x$ e uno in $2p_y$, l'orbitale $2p_z$ è vuoto.
Ora, un elettrone spaiato, cioè da solo nel suo orbitale, è quello disponibile per formare legami. Il carbonio nello stato fondamentale ha solo 2 elettroni spaiati. Ma il metano ha 4 legami C–H.



Configurazione elettronica del C

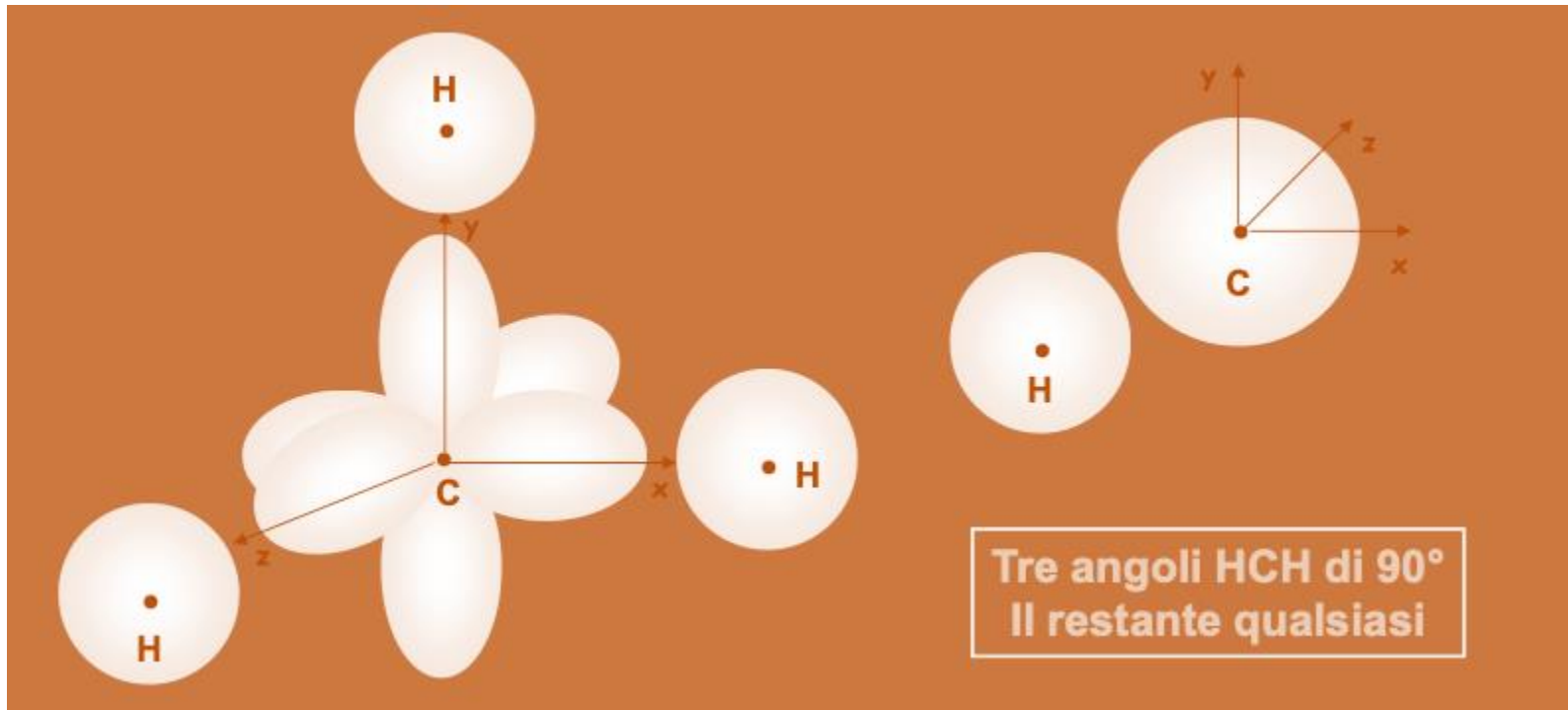
Per esempio il carbonio può utilizzare la configurazione in cui un elettrone 2s viene eccitato e va ad occupare l'orbitale 2p vuoto



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

il carbonio 'spende' un po' di energia per spostare uno degli elettroni del 2s nell'orbitale 2p che era vuoto. Ora ha 4 elettroni spaiati invece di 2. L'energia richiesta per fare questo spostamento è compensata e superata dall'energia che si guadagna formando non 2 ma 4 legami con gli idrogeni. Dal punto di vista energetico conviene.

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:

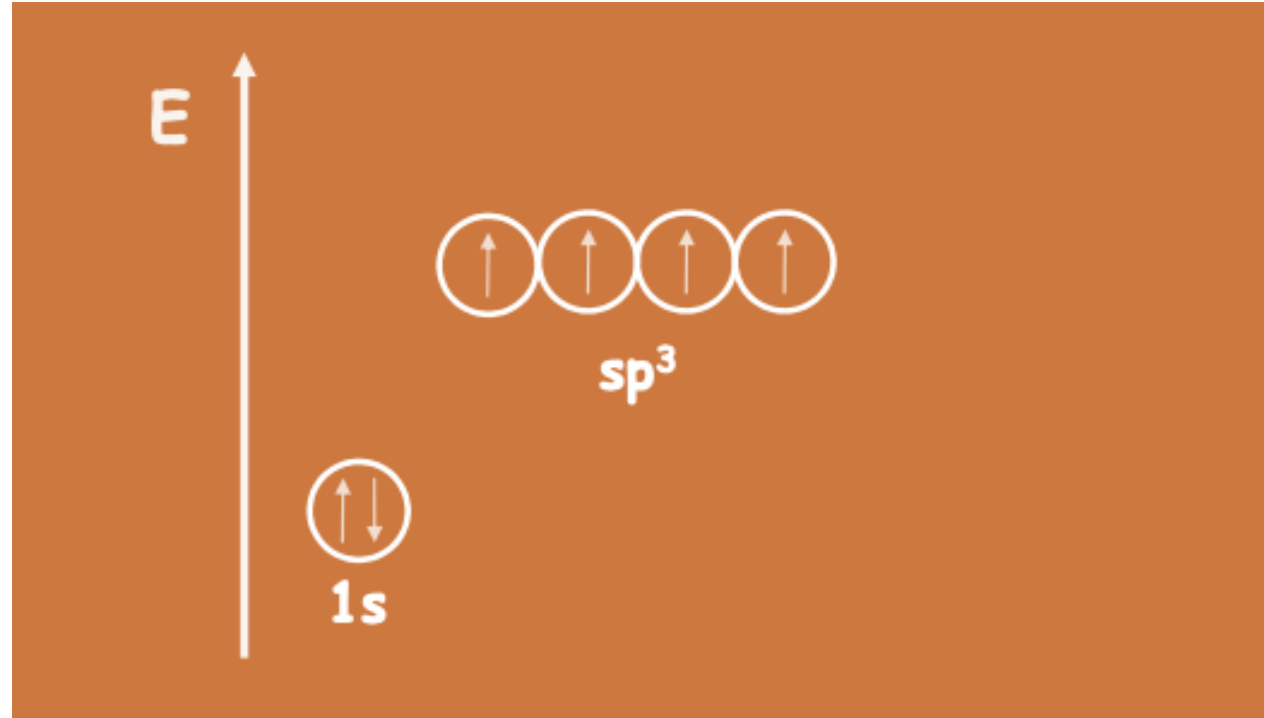


Queste previsioni sono però in contrasto con i dati sperimentali secondo cui i quattro legami C-H del CH₄ sono equivalenti. Il metano ha infatti una geometria tetraedrica con i quattro legami C-H tutti della stessa lunghezza e gli angoli HCH tutti uguali e pari a 109.5° Nella teoria VB si assume che i quattro orbitali di valenza del carbonio si combinino fra di loro per dare quattro nuovi orbitali equivalenti e isoenergetici detti **orbitali ibridi**.

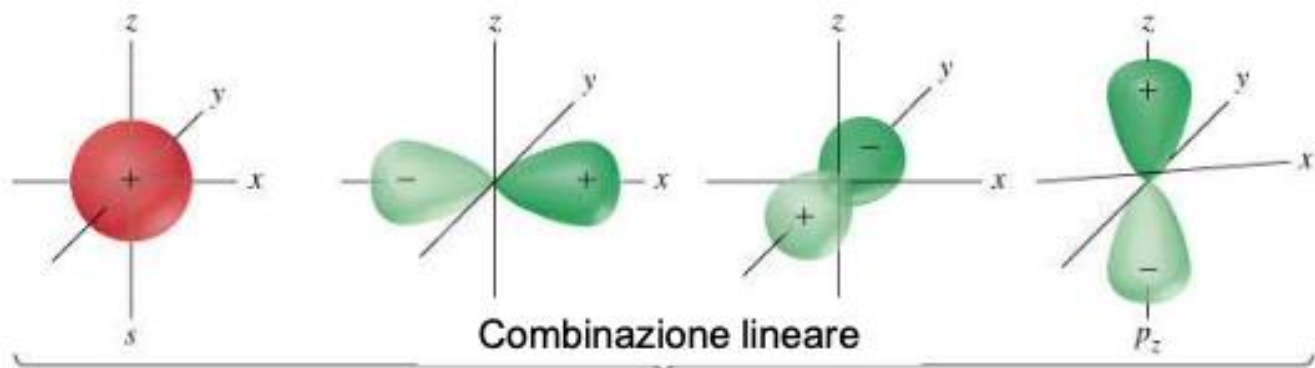
In generale un orbitale ibrido è una **combinazione lineare** di orbitali atomici di uno stesso atomo.

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.

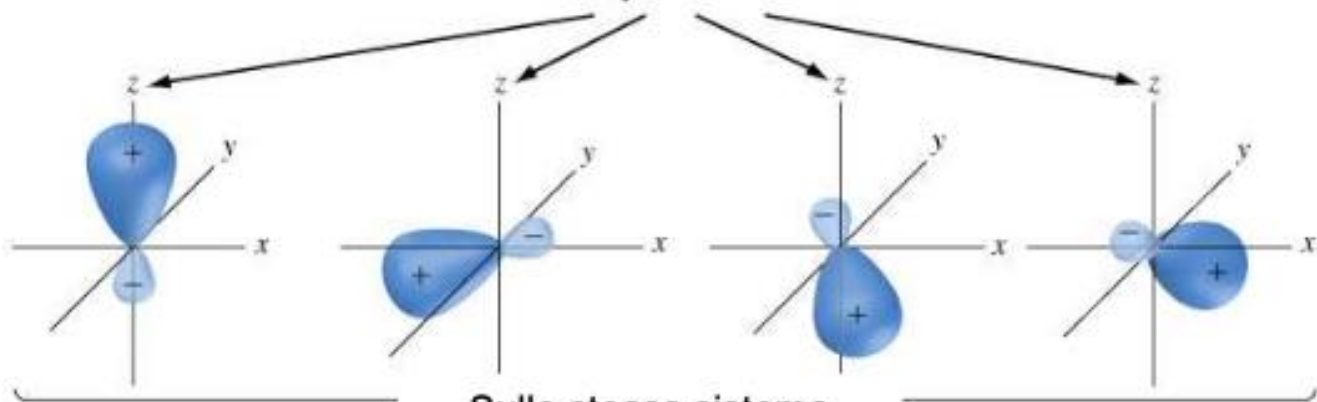
I quattro orbitali ibridi sono isoenergetici e vanno riempiti in accordo con la regola di Hund:



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.



Combine to generate
four sp^3 orbitals

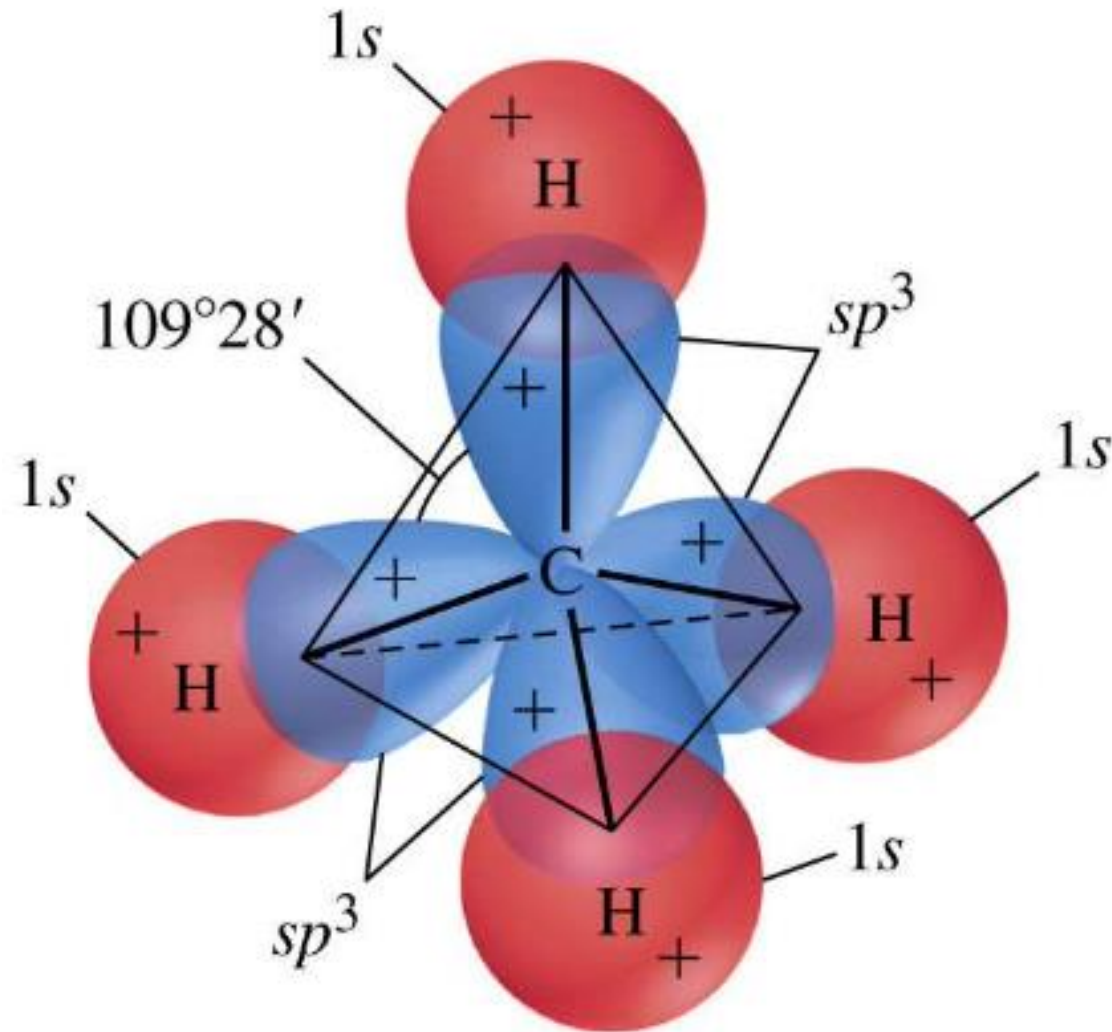


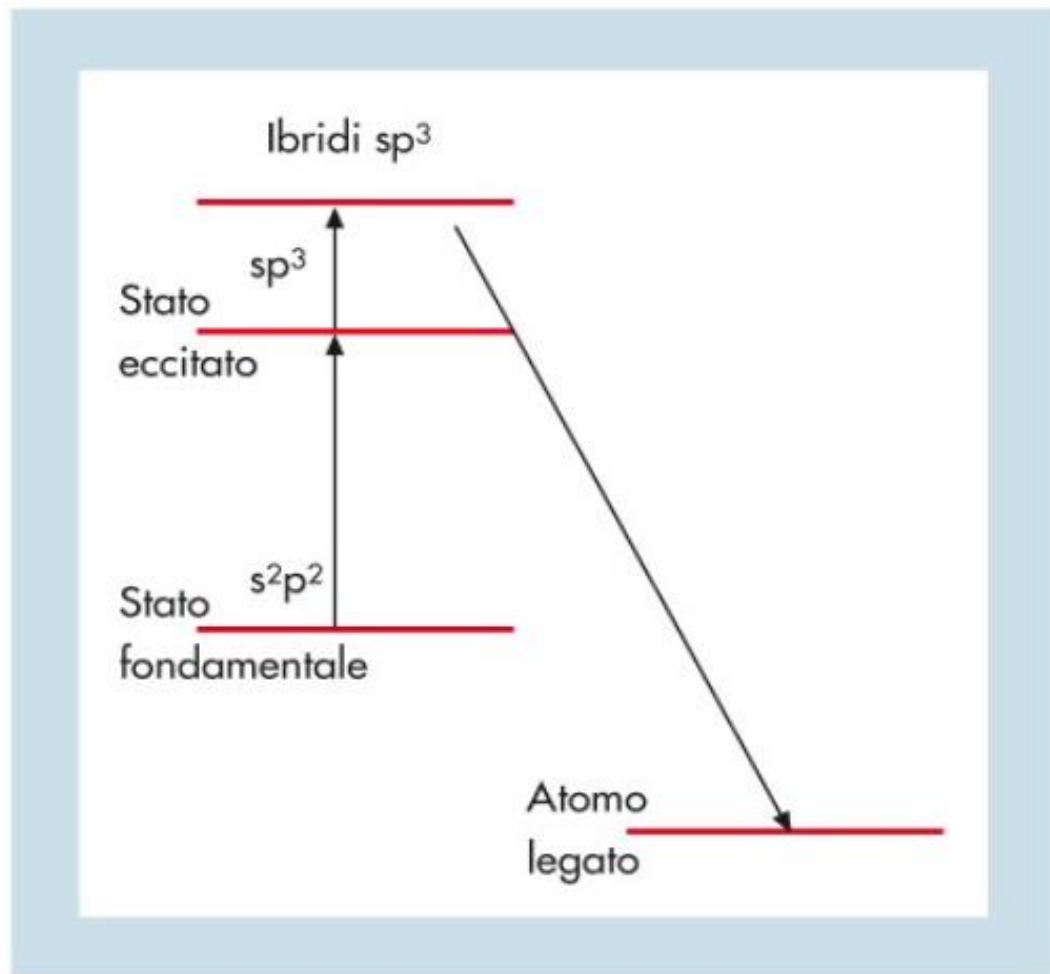
Sullo stesso sistema
cartesiano



in alto ci sono gli orbitali originali, la sfera rossa (orbitale s) e i tre 'manubri' verdi (orbitali p lungo i 3 assi). Questi si combinano e in basso vedete i 4 nuovi orbitali sp^3 in blu, tutti disposti sullo stesso sistema cartesiano. Nessuno punta più lungo un asse preciso: sono rotati in modo da stare il più lontano possibile l'uno dall'altro e questo ci dà l'angolo di 109.5° .

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.





Questo schema mostra l'energia del sistema nelle varie fasi. Partiamo dallo stato fondamentale del carbonio. Poi l'eccitazione fa salire un po' l'energia. Poi l'ibridazione non cambia l'energia in modo importante. Ma quando si formano i legami con gli idrogeni, l'energia scende moltissimo: il sistema guadagna tantissima stabilità. Il risultato finale, la molecola CH_4 con orbitali ibridi sp^3 , è molto più stabile del punto di partenza. Ecco perché conviene.

Formazione della molecola del metano.

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**



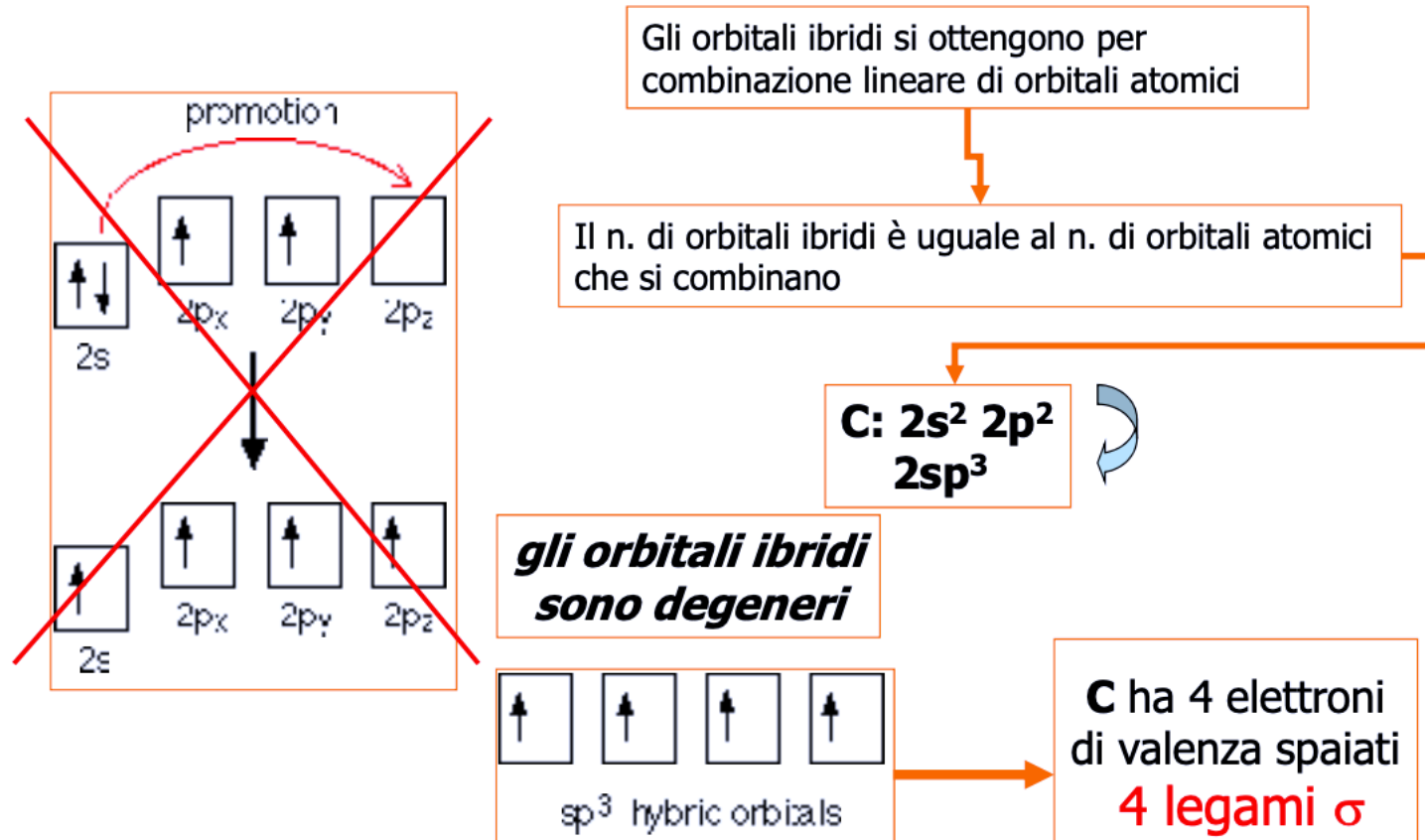
La sovrapposizione con i 4 orbitali 1s dell'idrogeno ognuno con un elettrone permette al carbonio di rispettare la regola dell'ottetto

**Atomo C
in CH₄**



Orbitali ibridi

Il carbonio nei suoi i composti -*escluso CO (monossido di carbonio)* –
ha 4 elettroni, ma solo 2 spaiati, nel livello più esterno



Si possono ottenere tipi diversi di orbitali ibridi combinando linearmente tipi diversi (e/o in numero diverso) di orbitali atomici. 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 gli orbitali ibridi sp^3 si chiamano così perché derivano dalla combinazione di un orbitale s e tre orbitali p e sono quattro perché 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:



Orbitali ibridi sp^2

Il boro ha configurazione elettronica fondamentale $1s^2 2s^2 2p^1$ con un solo elettrone spaiato e la formazione di tre legami covalenti con il fluoro in BF_3 e la sua geometria trigonale planare vengono spiegate nella teoria VB con uno schema di ibridizzazione simile a quello visto per il carbonio.

Atomo B
config. fondamentale



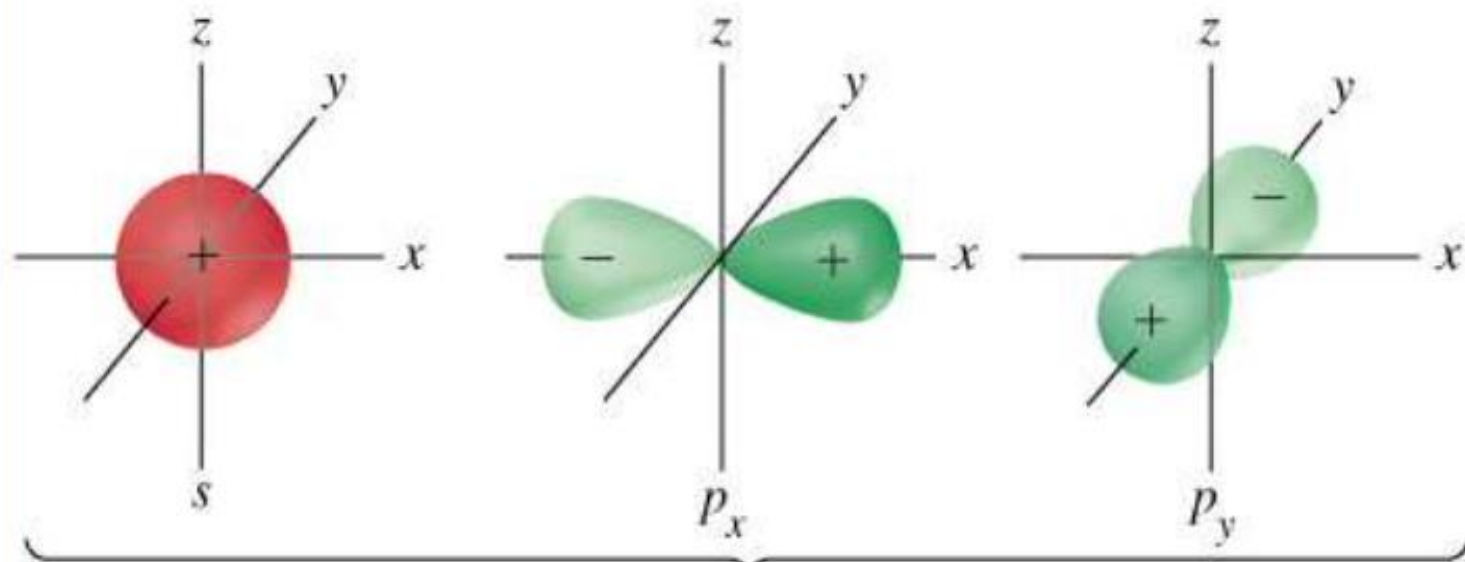
Atomo B
config. eccitata



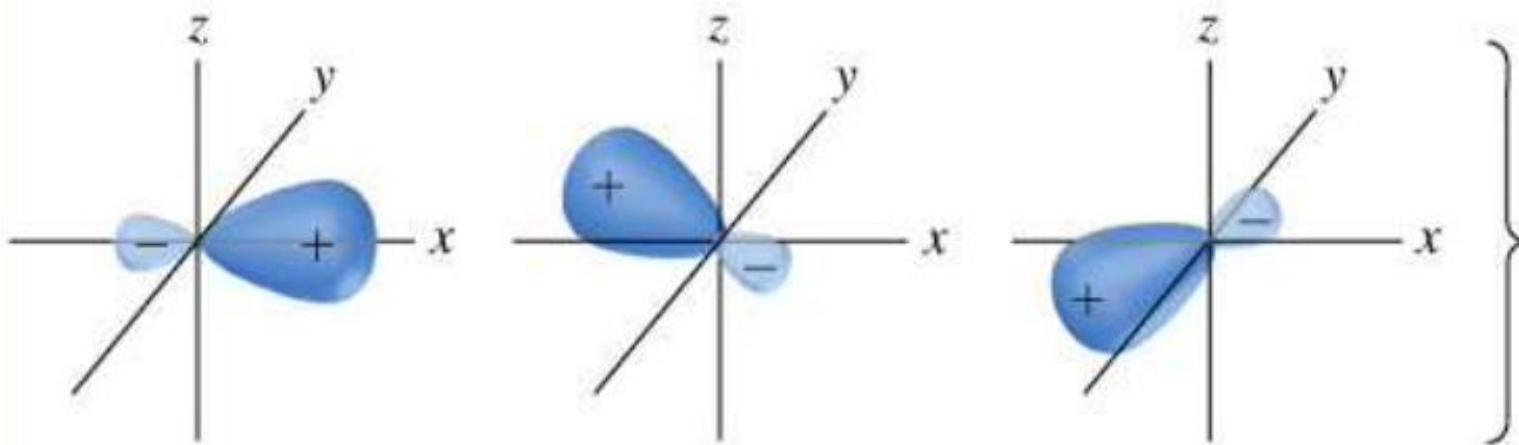
Atomo B
ibridizzato



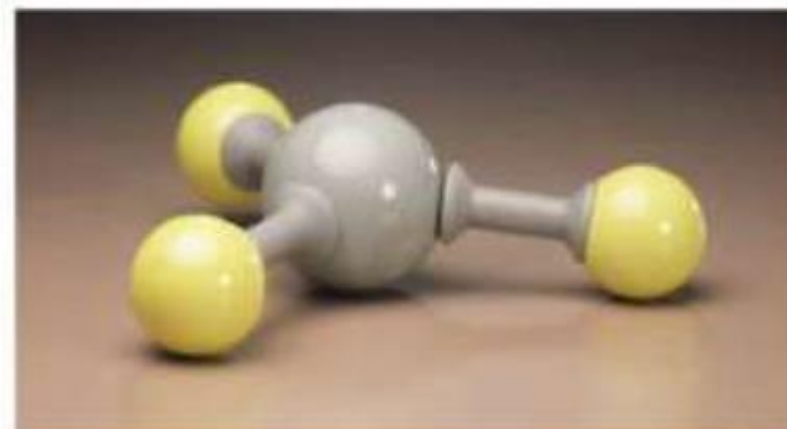
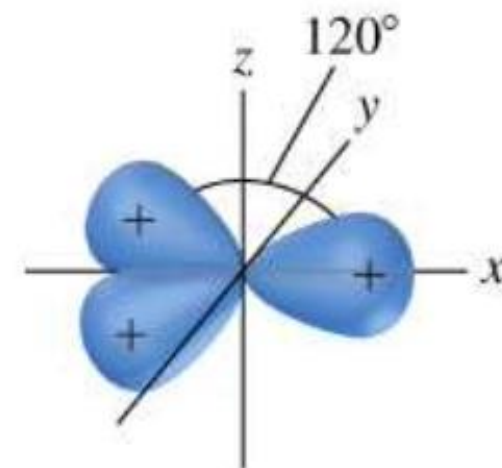
Un orbitale 2s e due orbitali 2p = tre orbitali ibridi sp^2



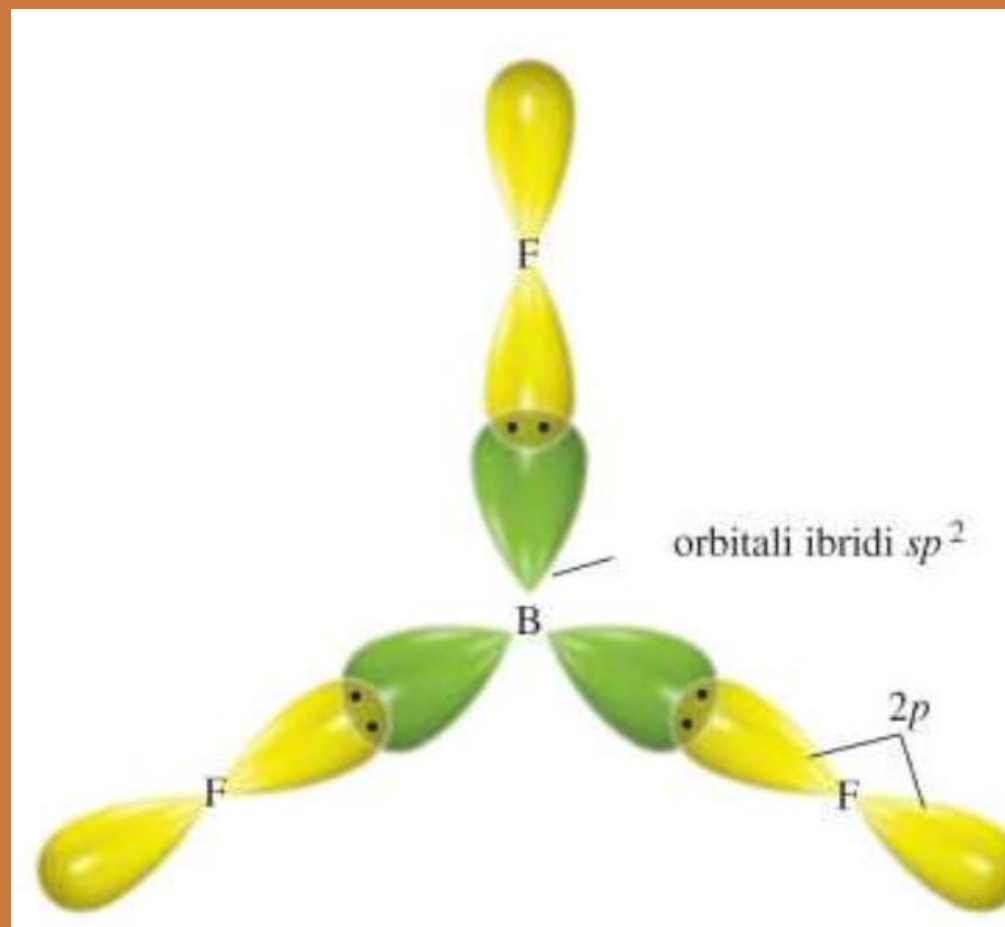
Combine to generate
three sp^2 orbitals

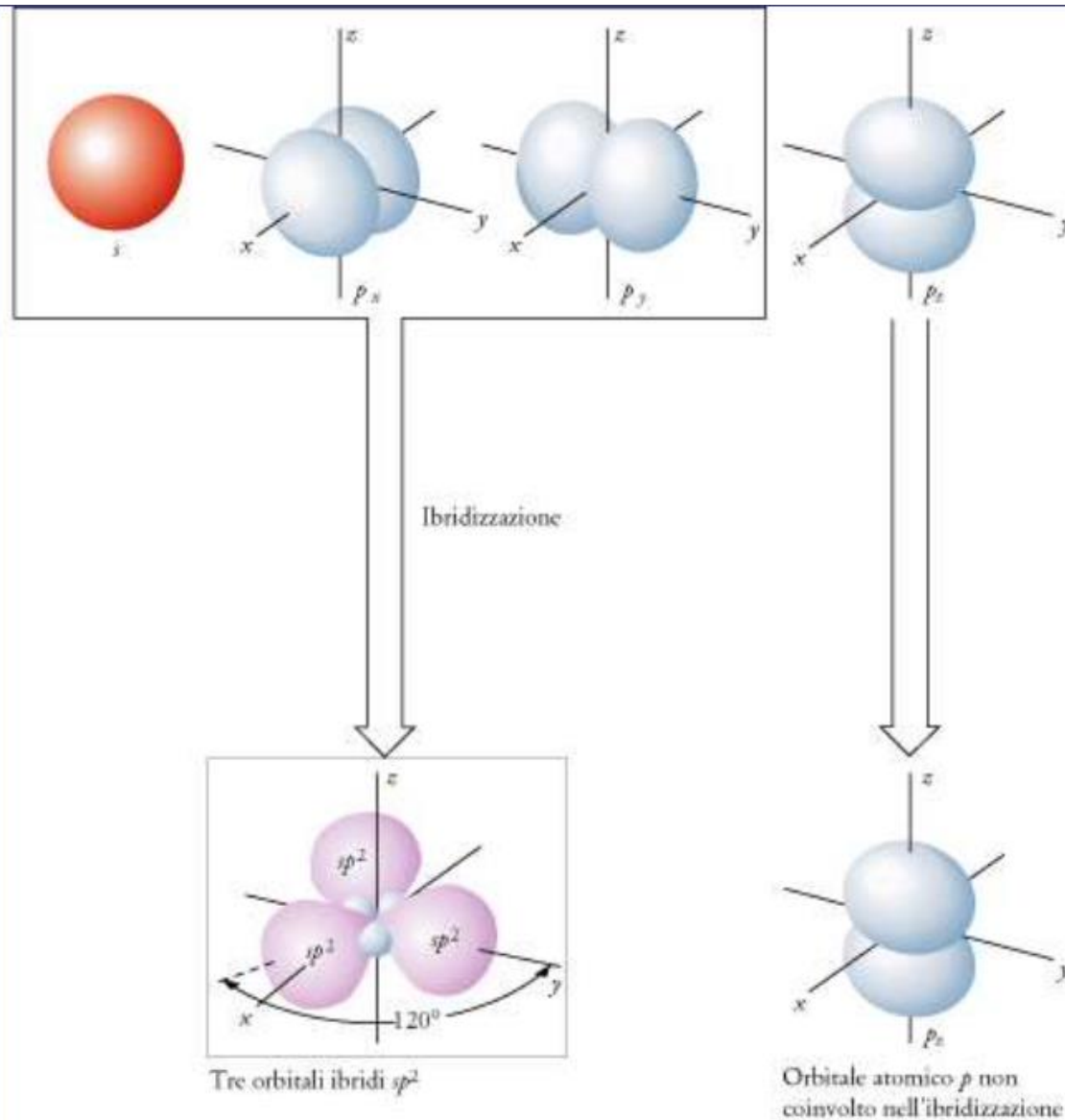


Which are
represented
as the set



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





Si noti che il boro conserva un orbitale $2p$ non ibrido, vuoto, perpendicolare al piano della molecola che ne determina importanti proprietà chimiche

Orbitali ibridi sp

Il berillio ha configurazione elettronica fondamentale $1s^2 2s^2$ senza alcun elettrone spaiato e la formazione di due legami covalenti con il fluoro in BeF_2 e la geometria lineare vengono spiegate nella teoria VB con il seguente schema di ibridizzazione:

Atomo Be
config. fondamentale



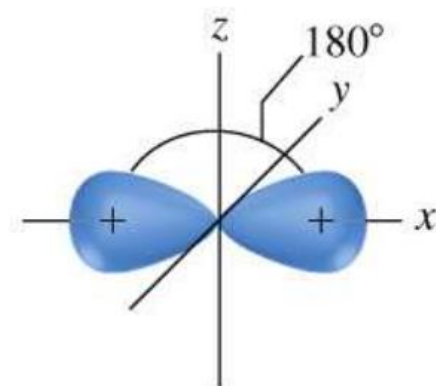
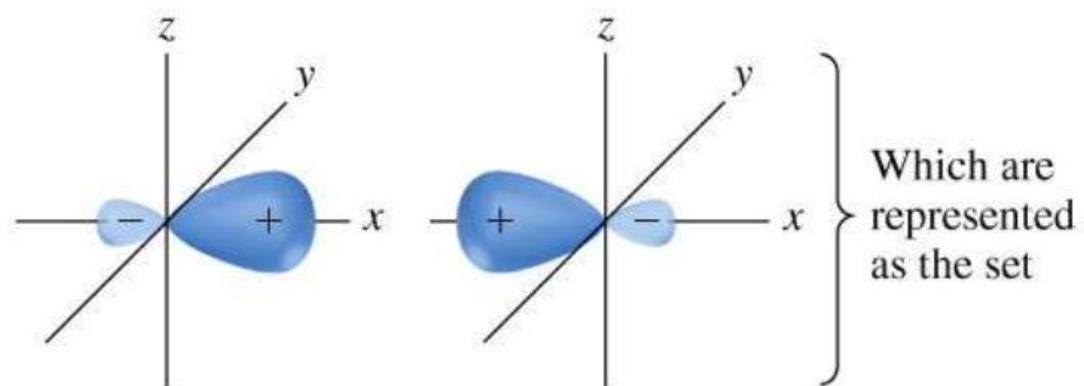
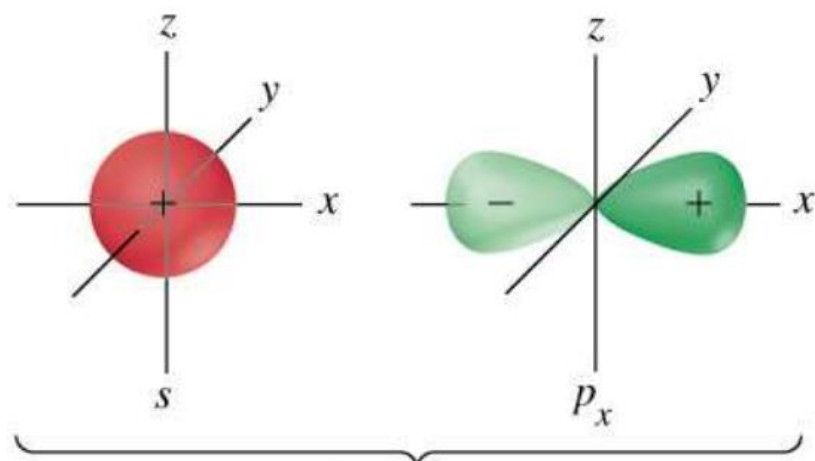
Atomo Be
config. eccitata



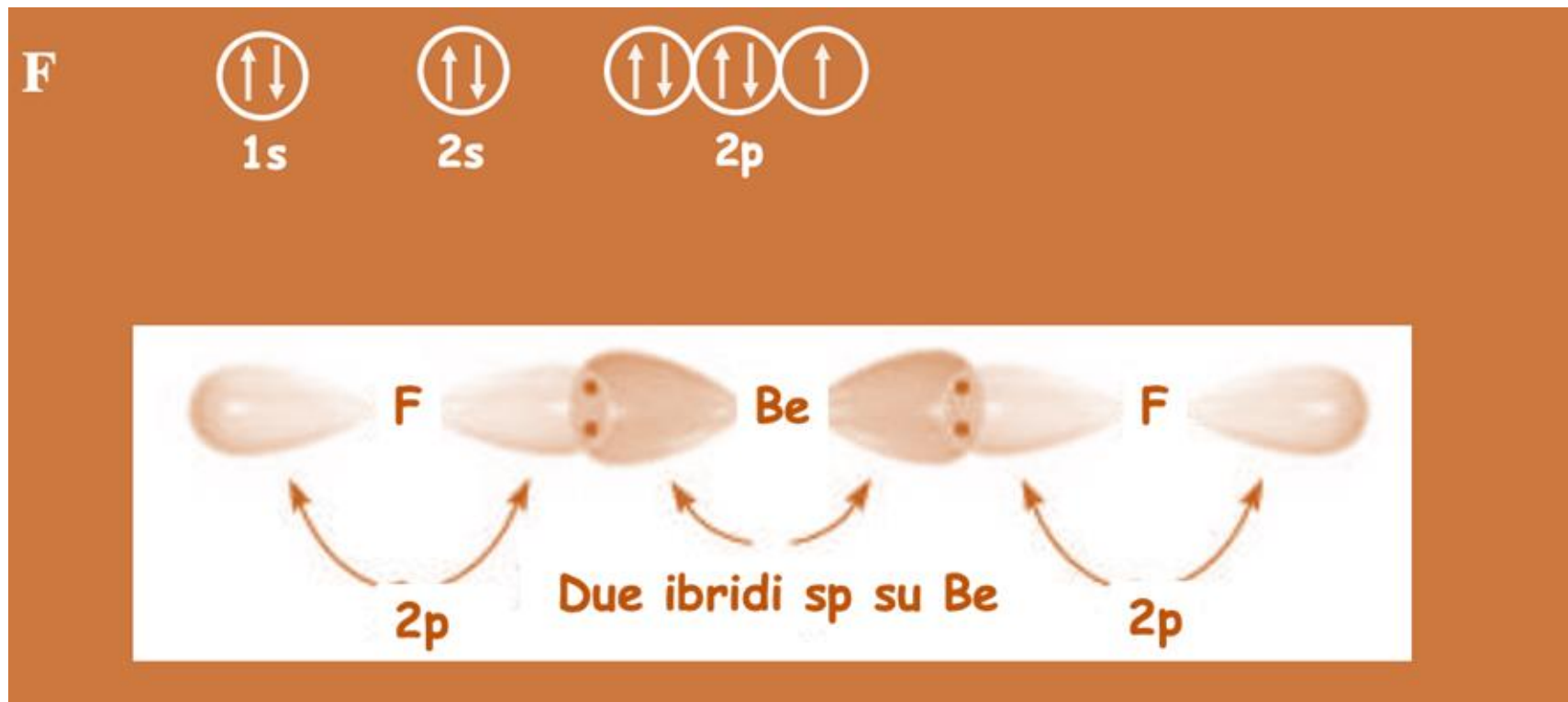
Atomo Be
ibridizzato

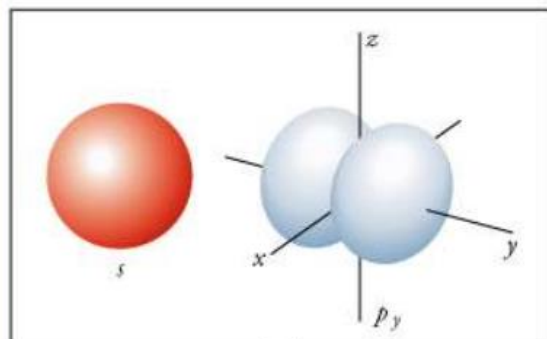


Un orbitale 2s e un orbitale 2p = due orbitali ibridi sp

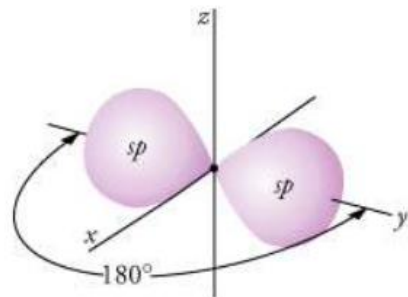


I due legami Be-F si formano per sovrapposizione dei due orbitali ibridi sp del berillio con ciascuno degli orbitali contenenti un elettrone del fluoro

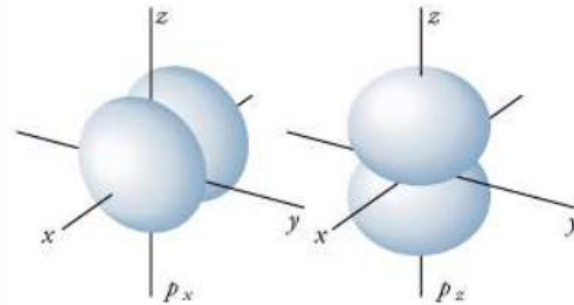




Ibridizzazione



Due orbitali ibridi sp



Orbitali atomici p non coinvolti nell'ibridizzazione

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

L'ibridazione 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). Questi orbitali semplificano la descrizione della molecola.

L'ibridazione viene introdotta per spiegare una **geometria molecolare** diversa da quella che ci si aspetterebbe con l'uso degli orbitali atomici puri.

Dal punto di vista degli atomi che si legano l'ibridazione spiega l'incremento della **forza del legame** formato (dovuta alla maggior sovrapposizione con gli orbitali degli atomi esterni rispetto a quando siano utilizzati orbitali puri) e quindi la maggior stabilità del composto

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°

Atomo O
config. fondamentale

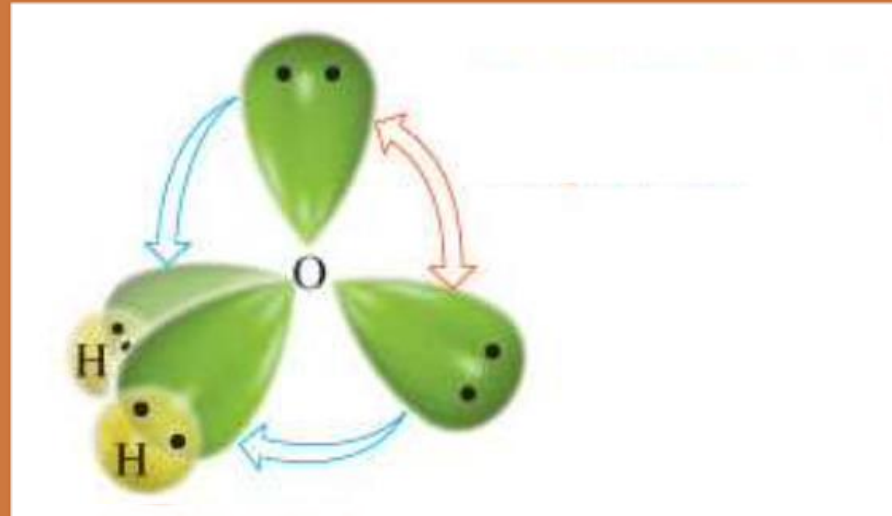


Atomo O
ibridizzato



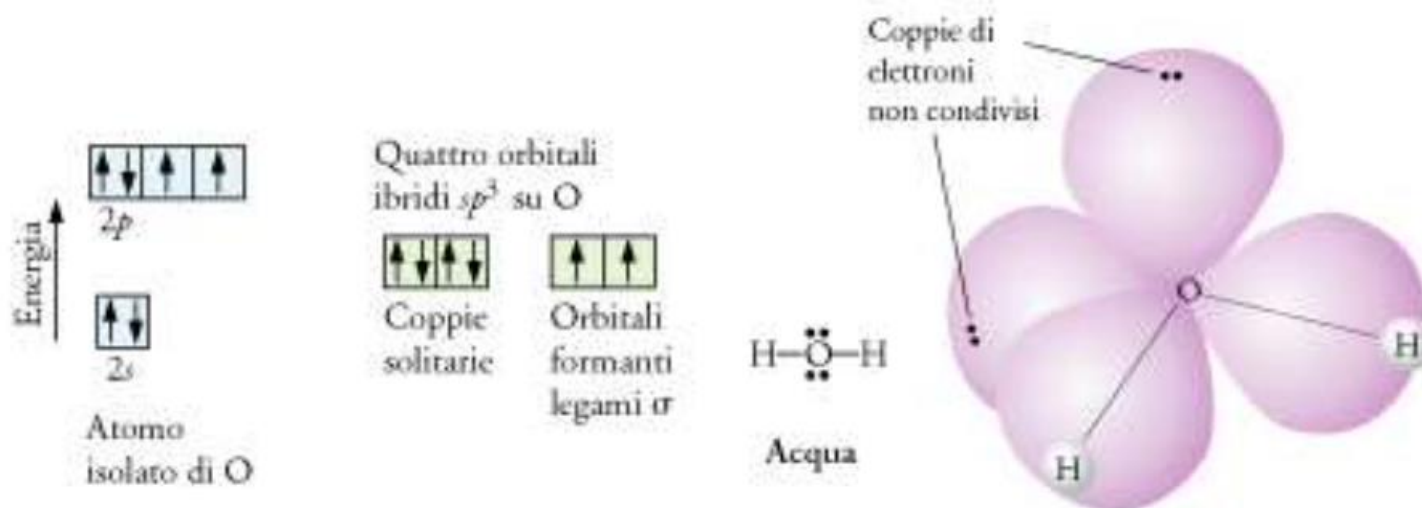
Formazione dei 2 legami O-H secondo la teoria VB per sovrapposizione dei due sp^3 semiriempiti con gli 1s dei due idrogeni.

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 semiriempiti e formano i due legami O-H per sovrapposizione con gli orbitali 1s dei due atomi di idrogeno.

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 $\text{HNH}=107^\circ$

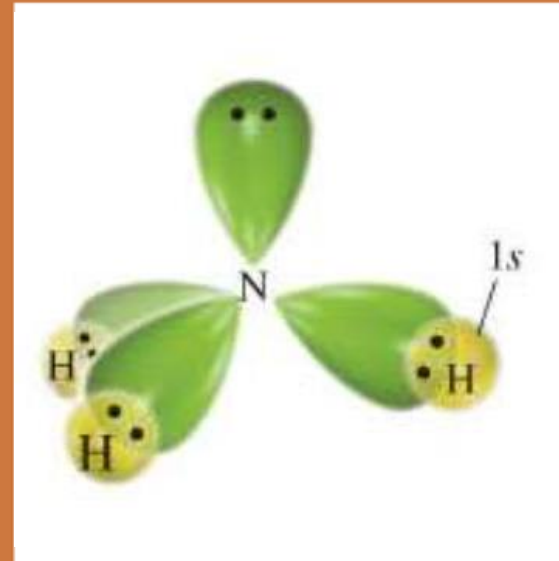
Atomo N
config. fondamentale



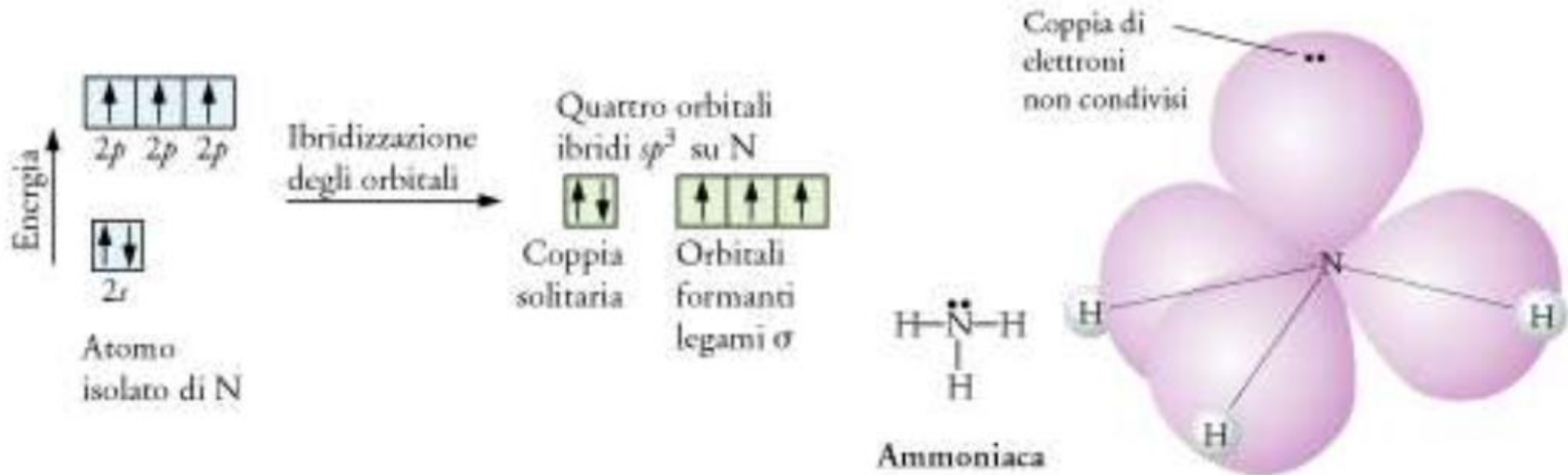
Atomo N ibridizzato



Formazione dei 3 legami N-H secondo la teoria VB per sovrapposizione dei tre sp^3 semiriempiti 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 occupati da un elettrone spaiato e formano i legami N-H per sovrapposizione con gli orbitali 1s degli atomi di idrogeno. Anche qui se non si facesse uso degli ibridi sp^3 i legami N-H sarebbero formati dalla sovrapposizione di tre orbitali 2p con gli 1s degli H e l'angolo HNH dovrebbe essere di 90° in disaccordo con il valore sperimentale.

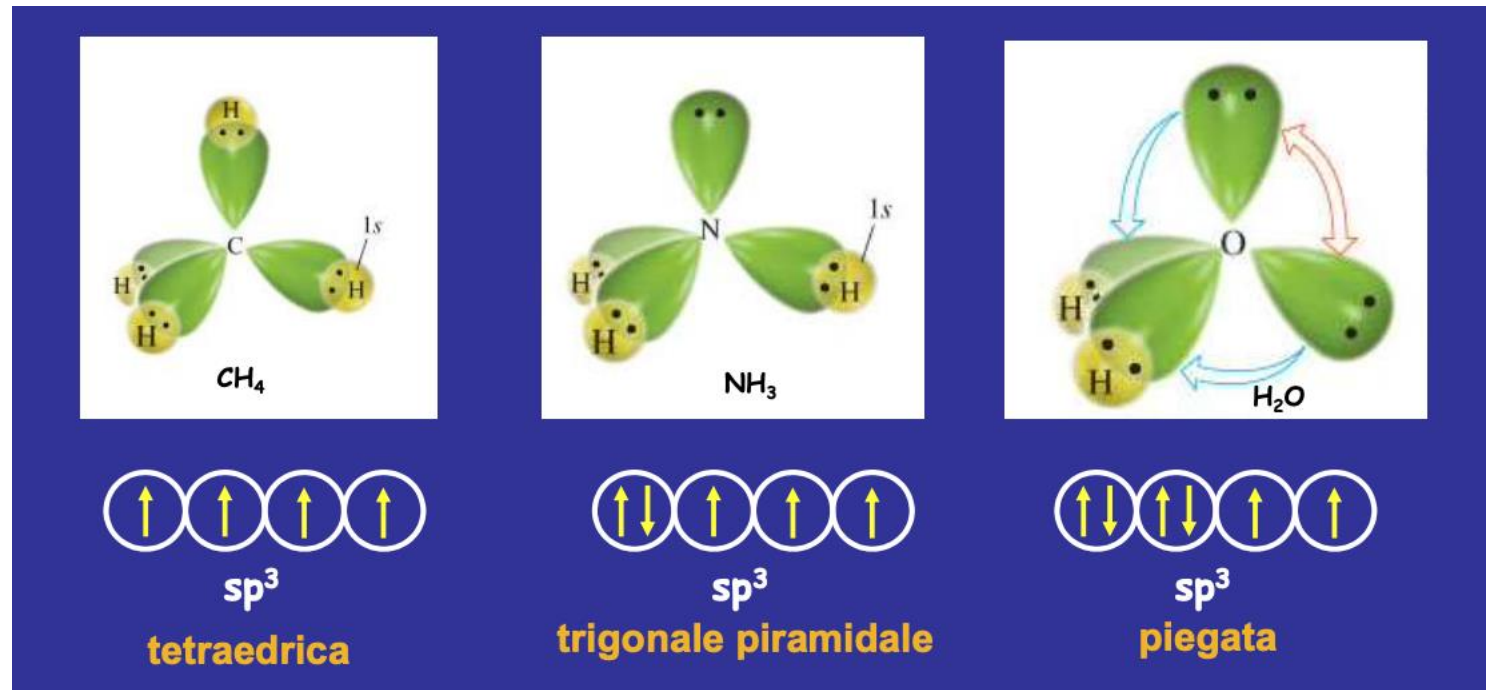


Orbitali ibridi e teoria VSEPR

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 per l'atomo centrale tale che gli orbitali ibridi corrispondenti sono disposti nello spazio con quella stessa geometria e, in seguito alla sovrapposizione con un orbitale degli atomi esterni, conducono esattamente alla geometria molecolare in questione.

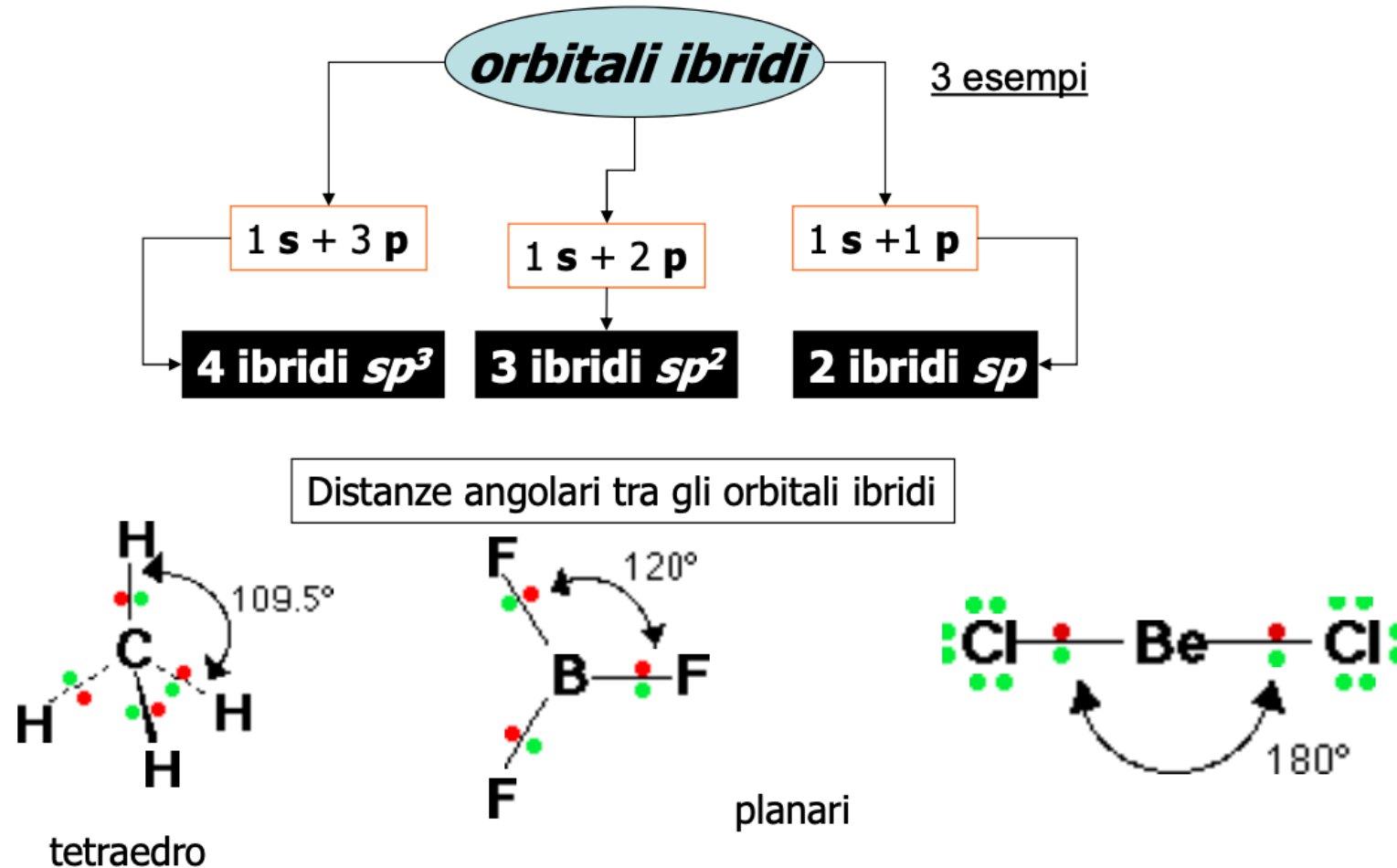
Orbitale ibrido	n° orbitali	geometria	VSEPR n° coppie
sp	2	lineare	2
sp ²	3	trigonale planare	3
sp ³	4	tetraedrica	4
sp ³ d	5	trigonale bipyramidale	5
sp ³ d ²	6	ottaedrica	6

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 semiriempito dell'atomo esterno. Ad esempio le seguenti molecole hanno tutte la stessa disposizione tetraedica dei quattro ibridi sp^3 , ma geometrie molecolari diverse



Architettura delle molecole e forza dei legami

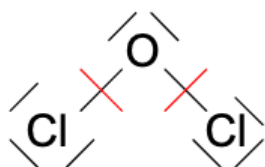
Nella formazione di **legami** gli **orbitali ibridi** permettono la massima distanza tra le coppie di elettroni (**geometrie molecolari**) e la maggior sovrapposizione (**legami più forti**)



Carica formale

La coppia di elettroni che costituisce un legame è in compartecipazione tra i due atomi legati.

Immaginiamo di spezzare tutti i legami nella molecola attribuendo per ogni legame un elettrone ad ogni atomo legato:



carica formale: Cl = 0, O = 0

La carica che l'atomo viene ad assumere è detta **carica formale**, essa è la differenza tra il numero di elettroni dell'atomo neutro ed il numero di elettroni della particella così formata

Quando per una molecola è possibile scrivere più di una formula di struttura elettronica, la formula più probabile è quella in cui gli atomi hanno carica formale più bassa o uguale a 0.

Esempio: POCl₃, BeCl₂

Risonanza

Esempio: struttura della molecola SO_3 (ordine di legame = 1.33), C_6H_6 (ordine di legame = 1.5)

Quando la struttura elettronica di una molecola reale viene descritta come una combinazione di **n formule limite**, si dice che si ha **“risonanza”** tra le n formule limite e che la struttura elettronica della molecola reale è un **ibrido di risonanza** delle forme limite

L'**energia di risonanza** è la differenza tra il valore più basso delle energie delle formule limite e l'energia effettiva della molecola

se $E_I < E_{II}$

e l'energia della molecola reale $E < E_I$

$$\text{l'energia di risonanza} = E_I - E$$

Esercizio. scrivere le formule risonanti per le seguenti molecole o ioni molecolari:
 NO_2 , NO_3^- , SO_3^{2-}