

Sintesi - Capitolo 16

La teoria del legame di valenza

Caratteristiche

Una buona teoria del legame chimico deve essere capace di prevederne la forza e la geometria, cioè lunghezze e angoli. A tale riguardo esistono due diversi approcci:

- La *teoria del legame di valenza* (VB)
- La *teoria degli orbitali molecolari* (OM).

Il primo prevede che due atomi si avvicinino reciprocamente, con i propri elettroni, sino a sovrapporre i rispettivi orbitali più esterni, ciascuno dei quali deve contenere o un solo elettrone (**legame covalente**) oppure uno di essi deve contenerne due e uno nessuno (**legame dativo**).

Il sistema all'inizio possiede un'energia indicata con zero nel grafico. Lo zero è inteso come riferimento, non come valore reale. Quindi, avvicinandosi gli atomi, essa diminuisce fino a un minimo corrispondente all'energia di legame.

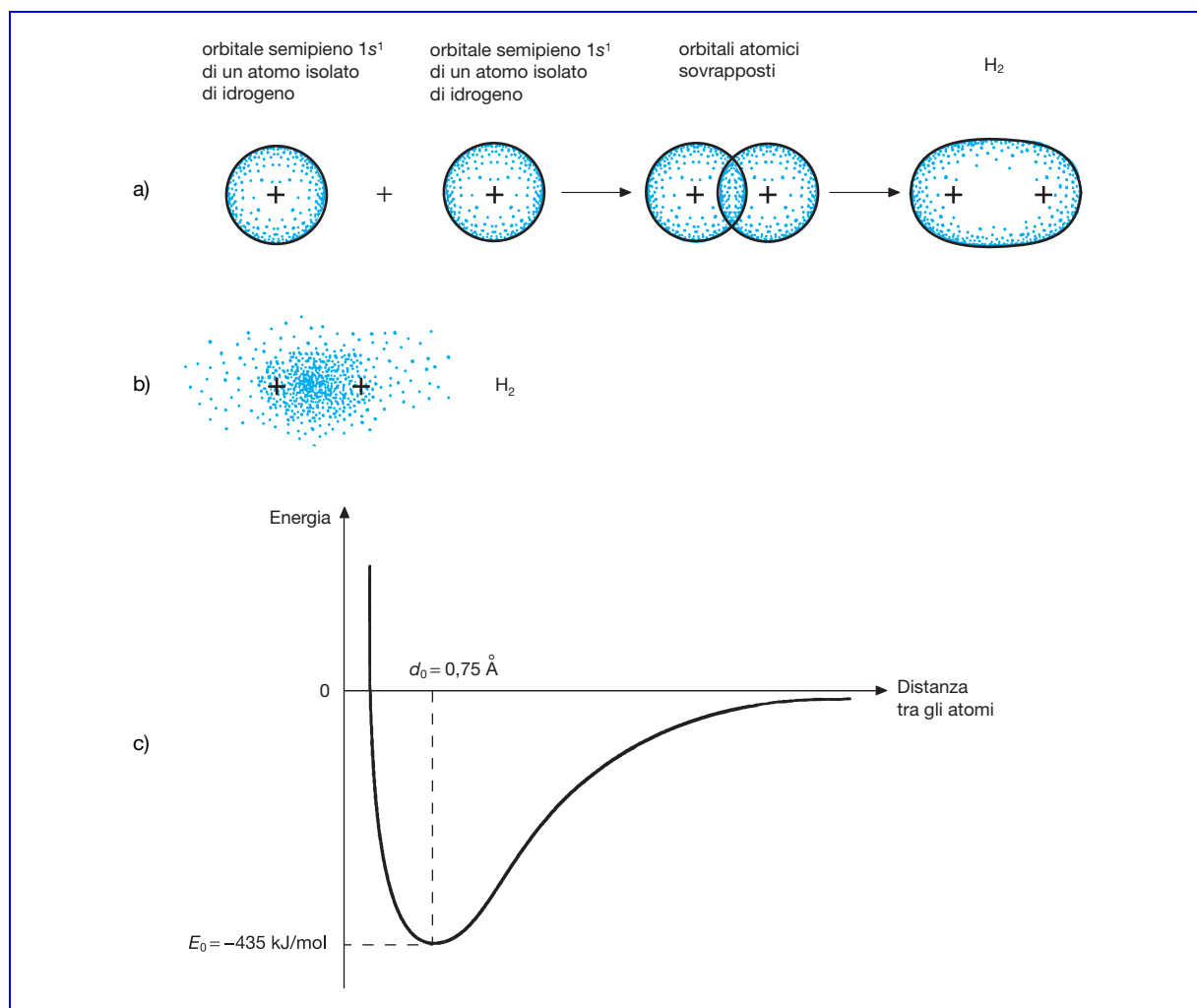


Figura 6.1 a) Formazione del legame covalente tra due atomi di idrogeno. b) Molecola di idrogeno. c) Energia di due atomi di idrogeno in funzione della loro distanza.

La distanza alla quale si realizza tale situazione è la **lunghezza di legame**. Poi l'energia torna ad aumentare, a causa della repulsione tra i nuclei.

Questa semplice descrizione, tuttavia, non risulta sufficiente. Per esempio, non riesce a spiegare l'esistenza e la struttura di una molecola ben nota come quella dell'idruro di berillio (BeH_2), dove il berillio, appunto, ha configurazione elettronica esterna $2s^2$.

Si deve quindi immaginare che il processo avvenga in modo più complesso.

Promozione allo stato di valenza e ibridazione

Un elettrone, quando viene *promosso allo stato di valenza*, passa dall'orbitale di propria competenza (in questo caso, il $2s$) a quello libero immediatamente successivo (in questo caso, il $2p$), raggiungendo quindi la configurazione $2s^1 2p^1$.

Con l'*ibridazione* gli orbitali coinvolti nella formazione del legame si «rimescolano» (in realtà si ricombinano matematicamente), dando luogo a nuovi orbitali ibridi con diversa forma e diversa orientazione nello spazio, in modo da rendere massima la loro distanza reciproca.

Per gli elementi del secondo periodo possono ibridarsi:

- un orbitale s con un orbitale p (ibridazione sp , geometria lineare, angolo di legame 180° , come in BH_2);
- un orbitale s con due orbitali p (ibridazione sp^2 , geometria planare trigonale, angolo di legame 120° , come in BF_3);
- oppure un orbitale s con tre orbitali p (ibridazione sp^3 , geometria tetraedrica, angolo di legame $109^\circ 28'$, come in CH_4).

È anche necessario ritenere che non sempre tutti gli orbitali semioccupati che si formano con la promozione allo stato di valenza partecipino all'ibridazione.

Un caso particolarmente importante è rappresentato dall'atomo di carbonio: la sua configurazione elettronica esterna è $2s^2 2p^2$, che, una volta promossa, diviene $2s^1 2p^3$. Questi orbitali possono ibridizzarsi tutti, come nel caso di CH_4 , oppure solo parzialmente. Gli orbitali atomici che non partecipano mantengono perciò la forma e l'orientamento iniziali.

Quando gli atomi vengono portati l'uno verso l'altro, i primi a entrare in contatto e a sovrapporsi efficacemente sono gli orbitali ibridi disposti lungo la direzione di avvicinamento, dando luogo a legami forti (**legami di tipo σ**). Solo dopo si sovrappongono anche gli orbitali atomici non ibridizzati, e solo marginalmente, non essendo orientati lungo tale direzione; danno quindi luogo alla formazione di legami più deboli (**legami di tipo π**).

Così, per esempio, nell'etene (o etilene), $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, ciascun atomo di carbonio è ibrido sp^2 , forma tre legami σ (uno con l'altro carbonio e due con gli idrogeni) e uno π , dando luogo a un doppio legame carbonio-carbonio; i due legami, però, sono di forza diversa, perché uno è σ e uno π . Analogamente, nell'etino (acetilene), $\text{CH}\equiv\text{CH}$, ciascun carbonio è ibrido sp , forma due legami σ (uno con l'altro carbonio e uno con un idrogeno) e due legami π , generando poi un triplo legame carbonio-carbonio.