CAPITOLO 11 Le nuove teorie di legame

I dati sperimentali confermano che in una molecola la densità elettronica è maggiore tra i nuclei degli atomi coinvolti in un legame che non nelle zone limitrofe, ma non è possibile stabilire quanti e quali elettroni siano presenti nelle zone a maggior densità elettronica.
Come superare la teoria di Lewis?

Può essere necessario ricorrere a una descrizione più rigorosa del comportamento degli elettroni sia liberi sia di legame, con una delle due teorie di legame che conseguono dalla meccanica quantistica

Per spiegare alcuni dati sperimentali può essere sufficiente considerare gli **ibridi di risonanza**, molecole la cui struttura reale è intermedia tra due o più possibili strutture di Lewis.

la **teoria del legame di valenza** (**VB**): proposta da Pauling e Slater, fornisce un metodo approssimato per descrivere la formazione del legame covalente a partire dagli orbitali atomici esterni di due atomi vicini. Il legame è concepito come sovrapposizione di orbitali atomici.

Gli **orbitali atomici ibridi** sono funzioni matematiche che derivano dalla somma algebrica di un certo numero di orbitali atomici aventi energia simile (le caratteristiche della molecola di metano si spiegano per esempio con questo concetto).

A seconda del numero e del tipo di orbitali che si mescolano, si ottengono diverse geometrie molecolari:

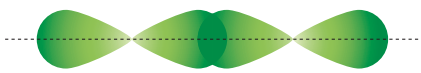
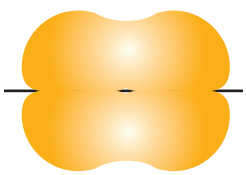
- tetraedrica, se i tre orbitali *p* e l'orbitale *s* si combinano in quattro ibridi sp^3;
- triangolare piana, se i due orbitali *p* e l'orbitale *s* si combinano in tre ibridi sp^2;
- lineare, se un orbitale *p* e l'orbitale *s* si combinano in due ibridi *sp*.

la **teoria degli orbitali molecolari** (**MO**): proposta da Mulliken e Hund, assume che gli elettroni presenti in una molecola siano associati a tutti i nuclei che essa contiene.

L'**orbitale molecolare di legame**, che ospita, come quello atomico, due elettroni aventi spin opposti, è una funzione d'onda combinazione di due orbitali atomici.
In base alla teoria degli orbitali molecolari, il legame covalente si forma quando orbitali atomici di energia e simmetria simili si combinano per formare un orbitale molecolare di energia inferiore a quella degli orbitali atomici di partenza; a tale orbitale molecolare deve corrispondere una coppia di elettroni aventi spin opposti.

Oltre all'orbitale molecolare di legame, dalla combinazione degli orbitali atomici si ottiene anche un orbitale molecolare con energia superiore agli orbitali atomici di partenza: si tratta dell'**orbitale molecolare di antilegame**, così chiamato perché, se occupato, destabilizza la molecola.
Anche in questo caso vale il principio di Aufbau: si riempiono prima gli orbitali a più bassa energia e una molecola si forma solo se il numero di elettroni negli orbitali di legame è maggiore rispetto a quelli negli orbitali di antilegame.
Con questa teoria si spiegano inoltre il comportamento magnetico di alcune molecole e l'esistenza di molecole con legame a tre centri (diborano).

Se la distribuzione elettronica è concentrata lungo l'asse di legame e questo ne è anche l'asse di simmetria, si ha un orbitale molecolare di legame di tipo σ (sovrapposizione testa-testa).



Se la distribuzione elettronica è concentrata lungo in due zone situate da parti opposte rispetto all'asse di legame e non è disposta simmetricamente intorno a esso, si ha un orbitale molecolare di legame di tipo π (sovrapposizione laterale).