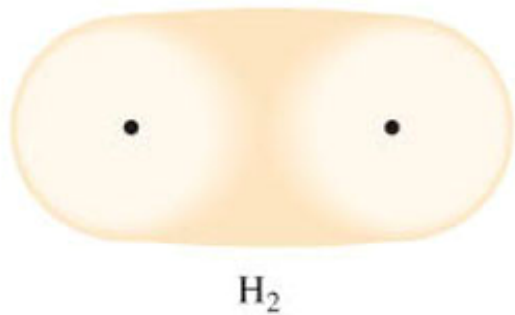


Orbitali molecolari (MO)

Secondo questa teoria la struttura elettronica delle molecole è descritta da orbitali molecolari che si estendono attorno ai nuclei dell'intera molecola.

Analogamente agli orbitali atomici (OA) gli orbitali molecolari (OM) sono descritti da funzioni d'onda (ψ_M) il cui quadrato ψ_M^2 rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone nello spazio attorno ai nuclei della molecola.

Le funzioni d'onda molecolari (ψ_M) si ricavano dalla soluzione dell'equazione d'onda che descrive l'intera molecola. Tuttavia, questo procedimento è molto complesso e difficile per cui, viene spesso usato un metodo approssimato che consiste nella combinazione lineare degli OA degli atomi che costituiscono la molecola.



Il caso dell'H₂

I due atomi di H si trovano alla distanza di legame e i due elettroni si trovano nel campo elettrostatico dei due nuclei, occupando una regione di spazio descritta dalla funzione d'onda molecolare ψ_M .

L'orbitale molecolare della molecola deriva, dunque, dalla combinazione lineare dei due orbitali atomici 1s (**LCAO**).

- Il numero di OM è uguale al numero di OA che vengono combinati. Per la molecola di H₂ sono, quindi, due.

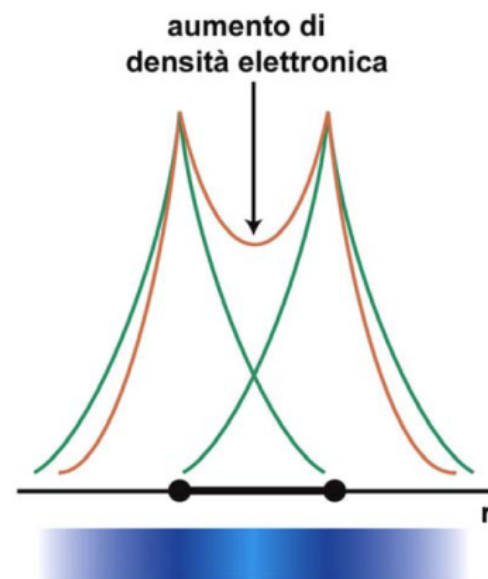
Ci sono due modi per combinare i due OA 1s :

I) $\psi_1 = 1s_A + 1s_B$

in fase

La densità elettronica aumenta fra i due nuclei ed il sistema risulta stabilizzato. Si ha una combinazione costruttiva dei due OA e l'OM corrispondente si dice

Orbitale Molecolare legante

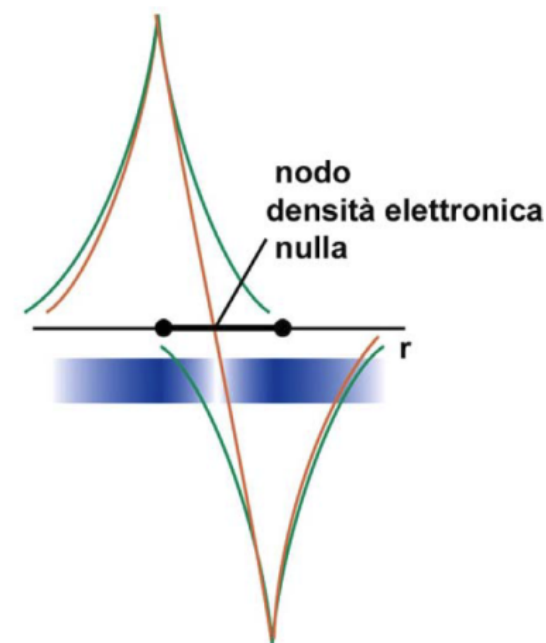


II) $\psi_2 = 1s_A - 1s_B$

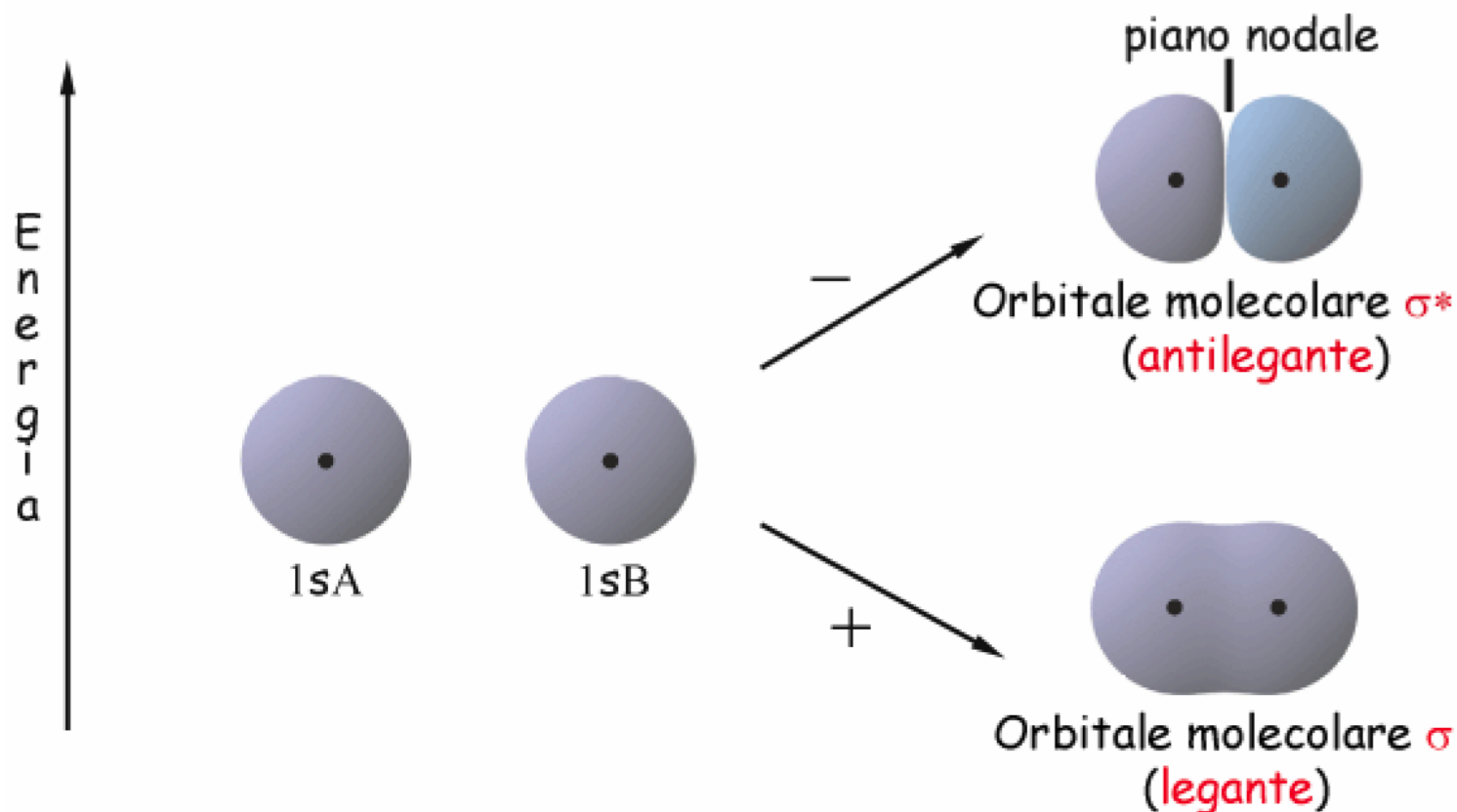
in opposizione di fase

La densità elettronica fra i due nuclei si annulla ed il sistema risulta destabilizzato. Si ha una combinazione distruttiva dei due OA e l'OM corrispondente si dice

Orbitale Molecolare antilegante



Forma degli orbitali molecolari



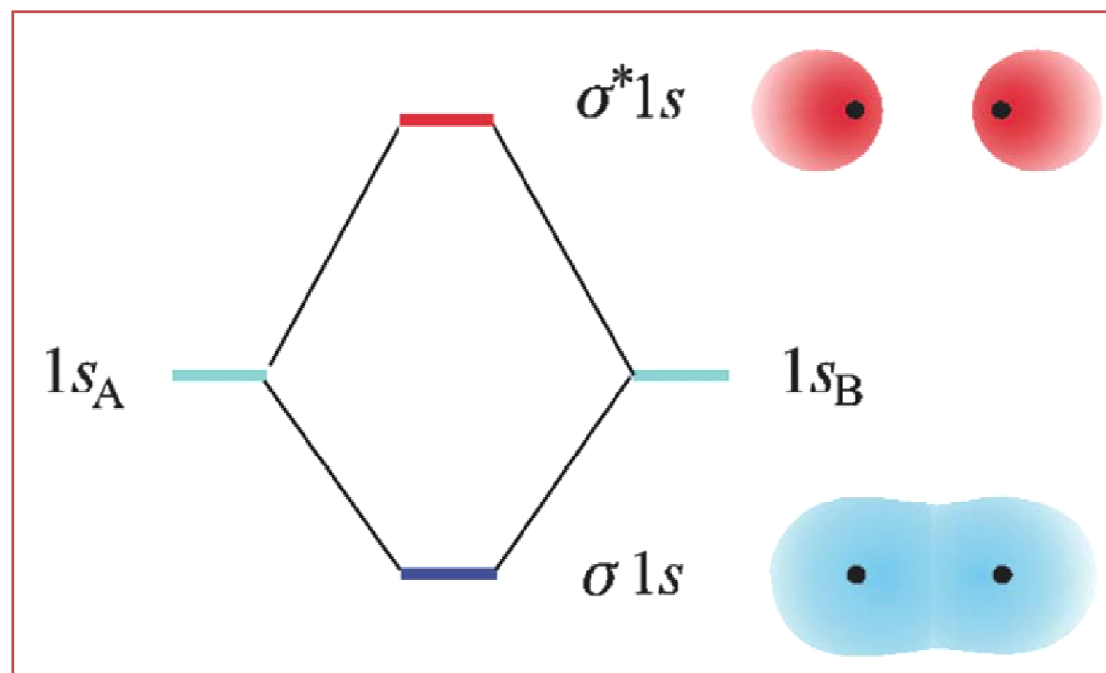
Nel caso della molecola di H_2 l'orbitale legante si indica con il simbolo $\sigma 1s$ e quello antilegante con il simbolo $\sigma^* 1s$.

L'asterisco indica sempre un orbitale antilegante.

L'indice 1s indica, invece, da quale OA si è formato l'OM.

Energia degli OM

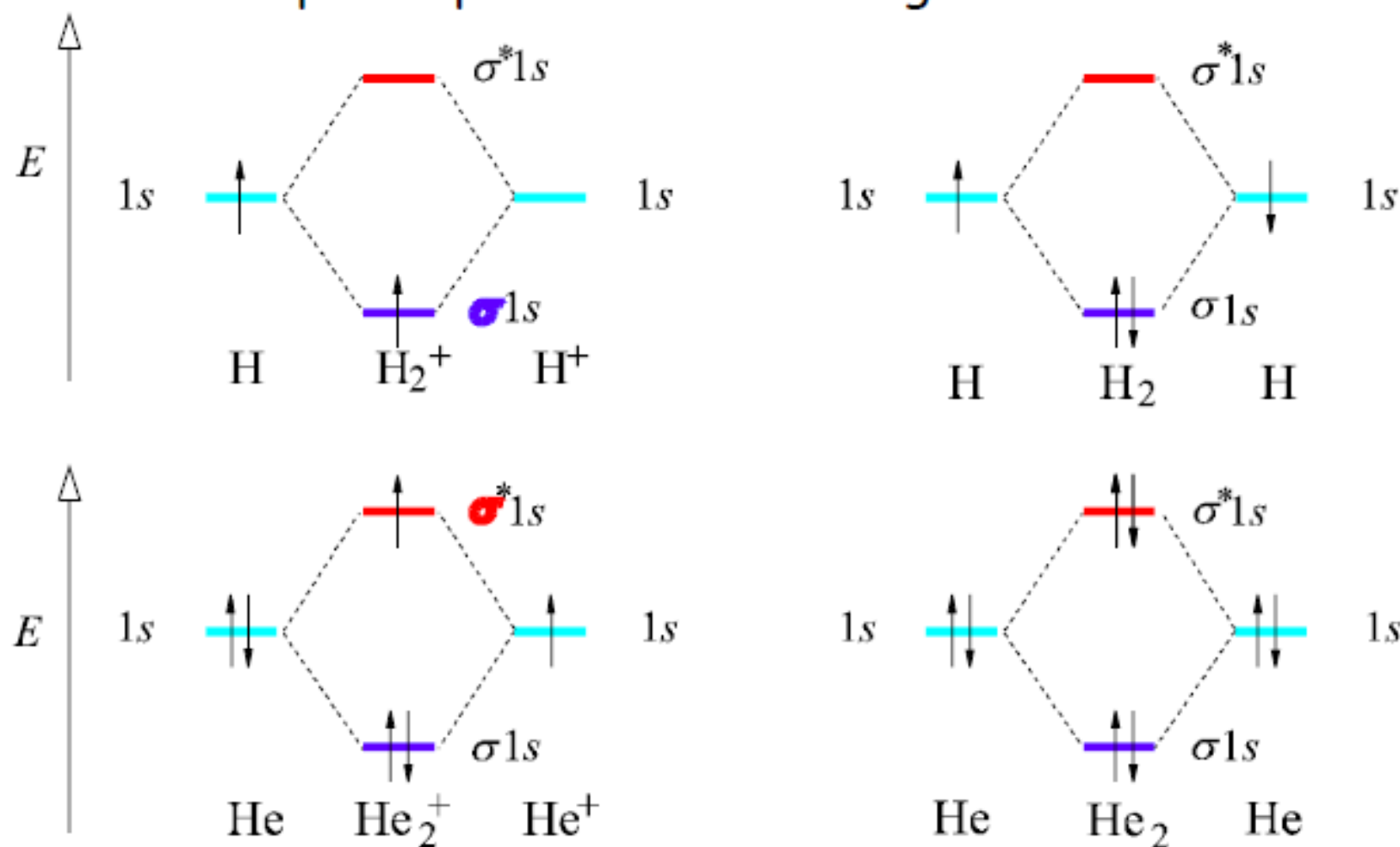
L'energia degli OM leganti è minore rispetto a quella degli OA da cui derivano, mentre quelli antileganti hanno una energia superiore.



Questo schema degli OM è lo stesso (qualitativamente) per tutte le molecole biatomiche omonucleari di atomi che posseggono solo orbitali atomici di tipo $1s$.

- Il riempimento degli OM dello schema segue l'ordine di energia crescente, a partire da quello ad energia minore, rispettando il principio di esclusione di Pauli e quello della massima molteplicità di Hund.

Le configurazioni elettroniche per molecole biatomiche omonucleari del primo periodo sono le seguenti:



Nella teoria MO l'ordine di legame viene definito da:

$$\text{ODL} = (\text{n}^\circ \text{elettr. leganti} - \text{n}^\circ \text{elettr. antileganti})/2$$

ODL è utile per vedere se una molecola è stabile oppure no.

Molecola	Elettroni di legame	Elettroni di antilegame	Ordine di legame	Lunghezza di legame (pm)	Energia di legame (kJ mol ⁻¹)
H ₂ ⁺	1	0	0.5	106	255
H ₂	2	0	1 (stabile)	74,2	436
He ₂ ⁺	2	1	0.5	108	322
He ₂	2	2	0 (non stabile)	-	-

Nell'elio il legame dovuto ai due elettroni leganti $\sigma 1s$ viene annullato dai due elettroni antileganti $\sigma^* 1s$ e il legame non si forma. Gli atomi risultano non legati cioè isolati (gas nobile).

Molecole biatomiche elementi 2° periodo

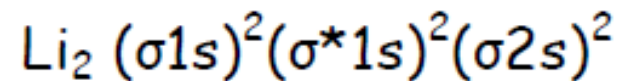
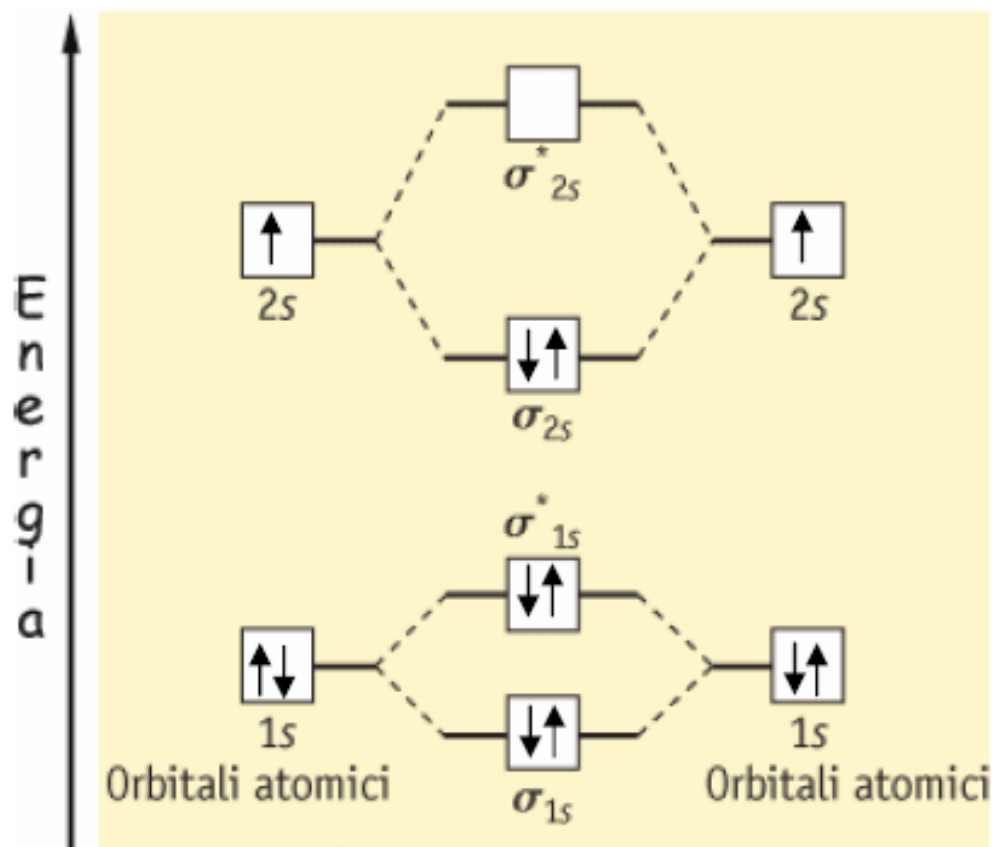
Per gli elementi del secondo periodo, successivi all'elio, nella formazione del legame e degli OM devono essere considerati sia gli OA **s** che i **p**.

- gli OA si combinano a dare OM se le loro **energie** sono uguali o **simili**.
- La separazione fra orbitali leganti (stabilizzati) e antileganti (destabilizzati) è tanto maggiore quanto maggiore è la sovrapposizione degli OA corrispondenti.

Consideriamo, ad esempio, il litio con configurazione elettronica $1s^2 2s^1$. Si può ritenere che nella molecola di Li_2 , si avranno combinazioni solo fra OA dello stesso guscio, $1s$ con $1s$ e $2s$ con $2s$ (per il criterio dell'energia simile).

Gli orbitali atomici $2s$ sono più grandi degli $1s$ e la loro sovrapposizione è maggiore $\rightarrow$ la separazione di energia $\sigma 2s - \sigma 2s^*$ sarà maggiore di quella $\sigma 1s - \sigma 1s^*$.

Molecola di Li_2



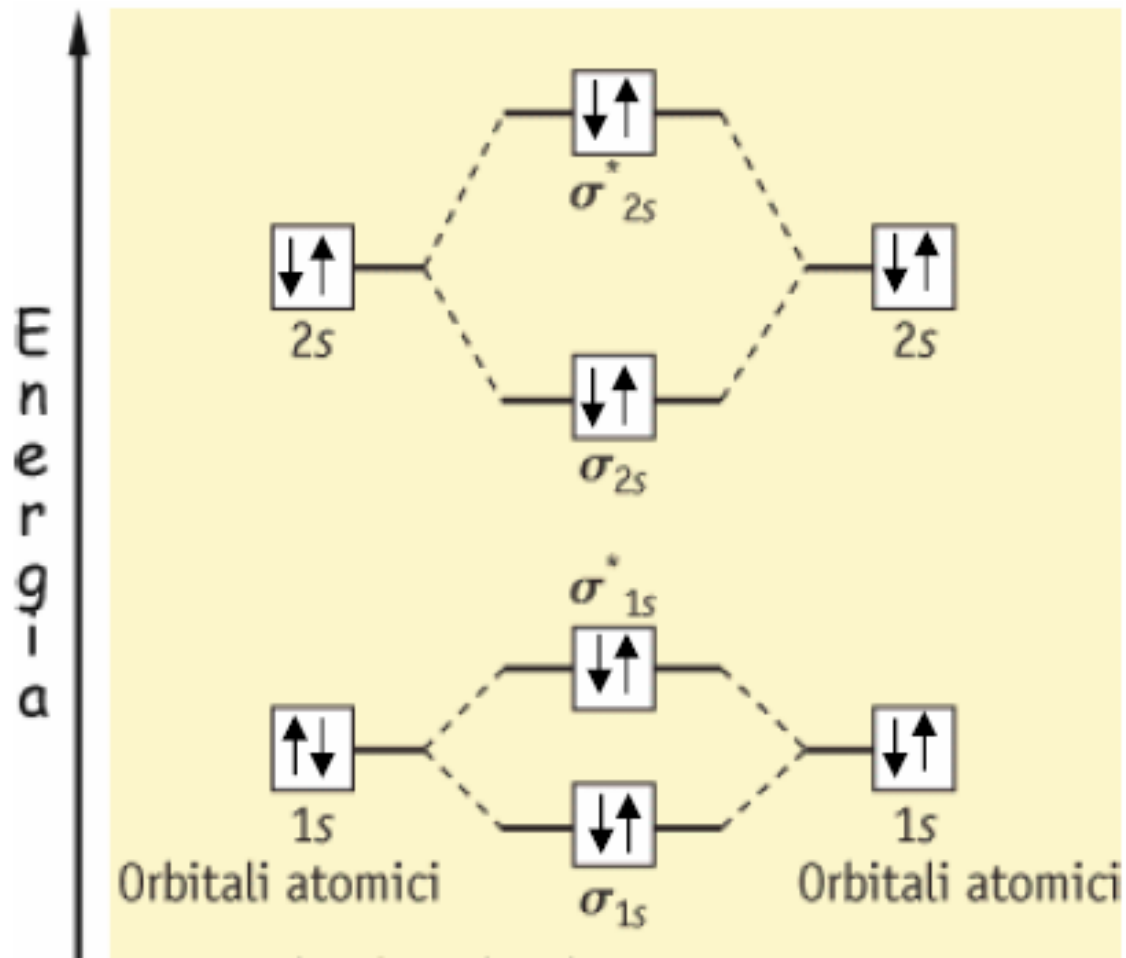
$$\text{ODL} = (2 - 0) / 2 = 1$$

La molecola è stabile

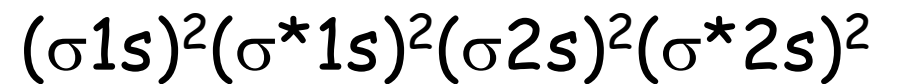
Il contributo degli elettroni del guscio interno è nullo.

La molecola di Li_2 è presente nei vapori di Li mentre a temperatura ambiente il litio è un solido

Molecola di Be₂



Be₂



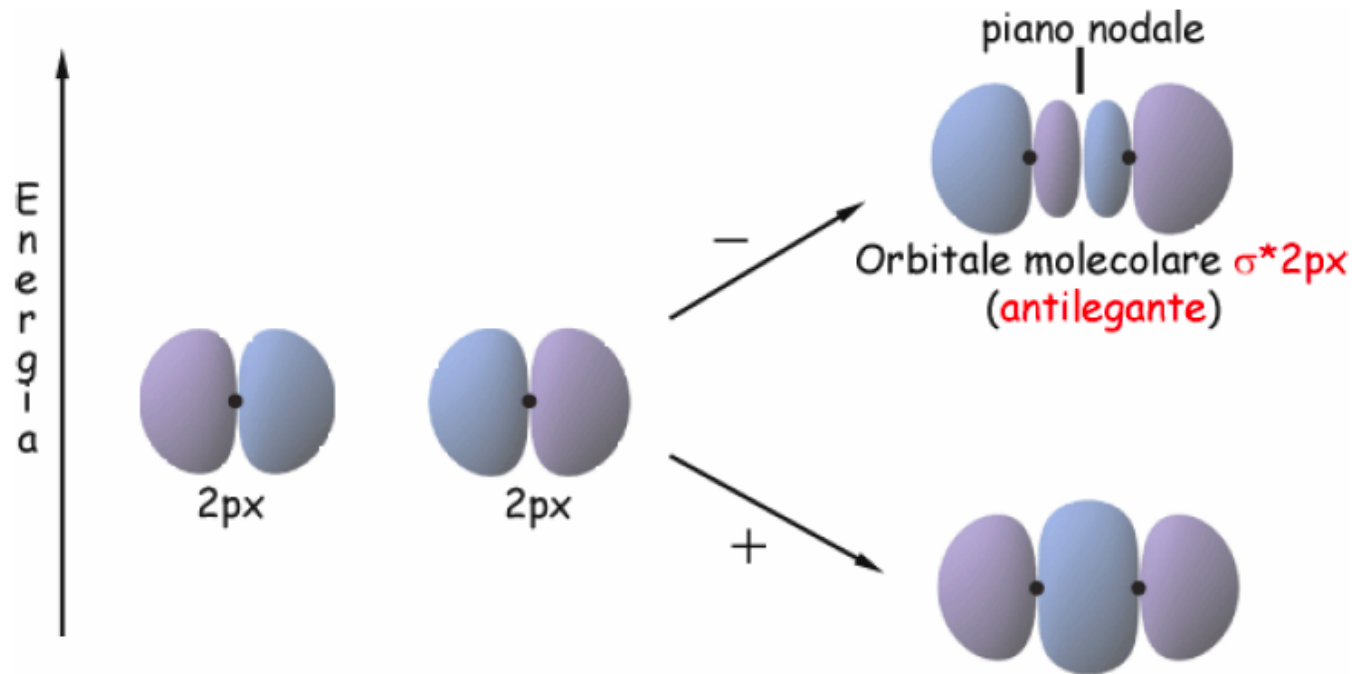
$$l'ODL = (2-2)/2 = 0$$

La molecola non è stabile

Con l'elemento seguente B ($1s^2 2s^2 2p^1$) vanno considerati anche gli OA di tipo p.

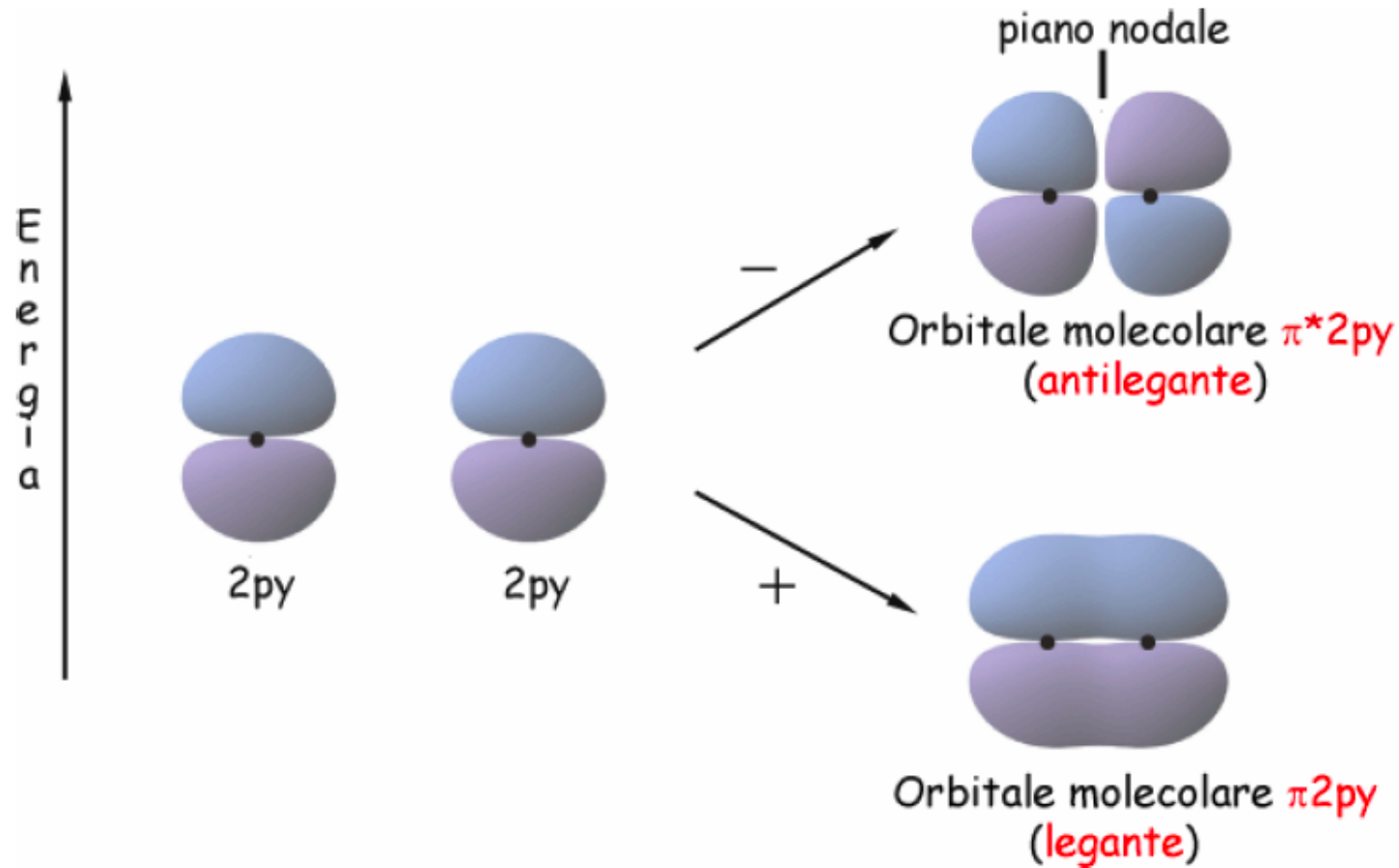
Sappiamo che i tre orbitali p sono orientati secondo i tre assi di un sistema cartesiano. Se scegliamo di congiungere i due atomi che formano il legame lungo la direzione x avremo due modi diversi di combinare gli OA p.

Combinazione dei due OA $2p_x$ lungo la direzione del legame:



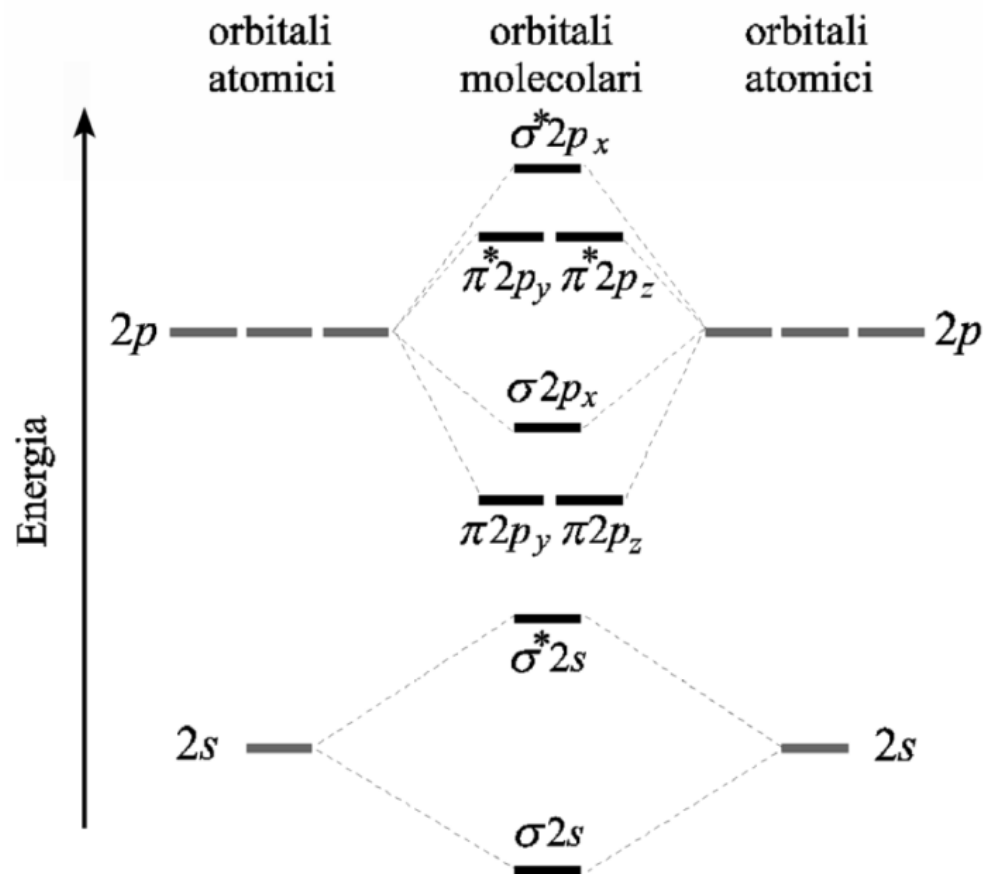
L'OM legante che si forma ha **simmetria cilindrica** rispetto alla direzione di legame ed è quindi di tipo σ ($\sigma 2p_x$). L'orbitale antilegante è $\sigma^* 2p_x$.

Combinazione delle altre due coppie di OA $2p_z$ e $2p_y$ perpendicolari alla direzione del legame:



Gli OM che si formano non hanno simmetria cilindrica rispetto alla direzione del legame, ma sono estesi in regioni che stanno sopra e sotto la direzione del legame $\rightarrow$ sono OM di tipo π . Nel disegno sopra è illustrata la coppia py . La coppia dei p_z è analoga, ruotata però di 90° .

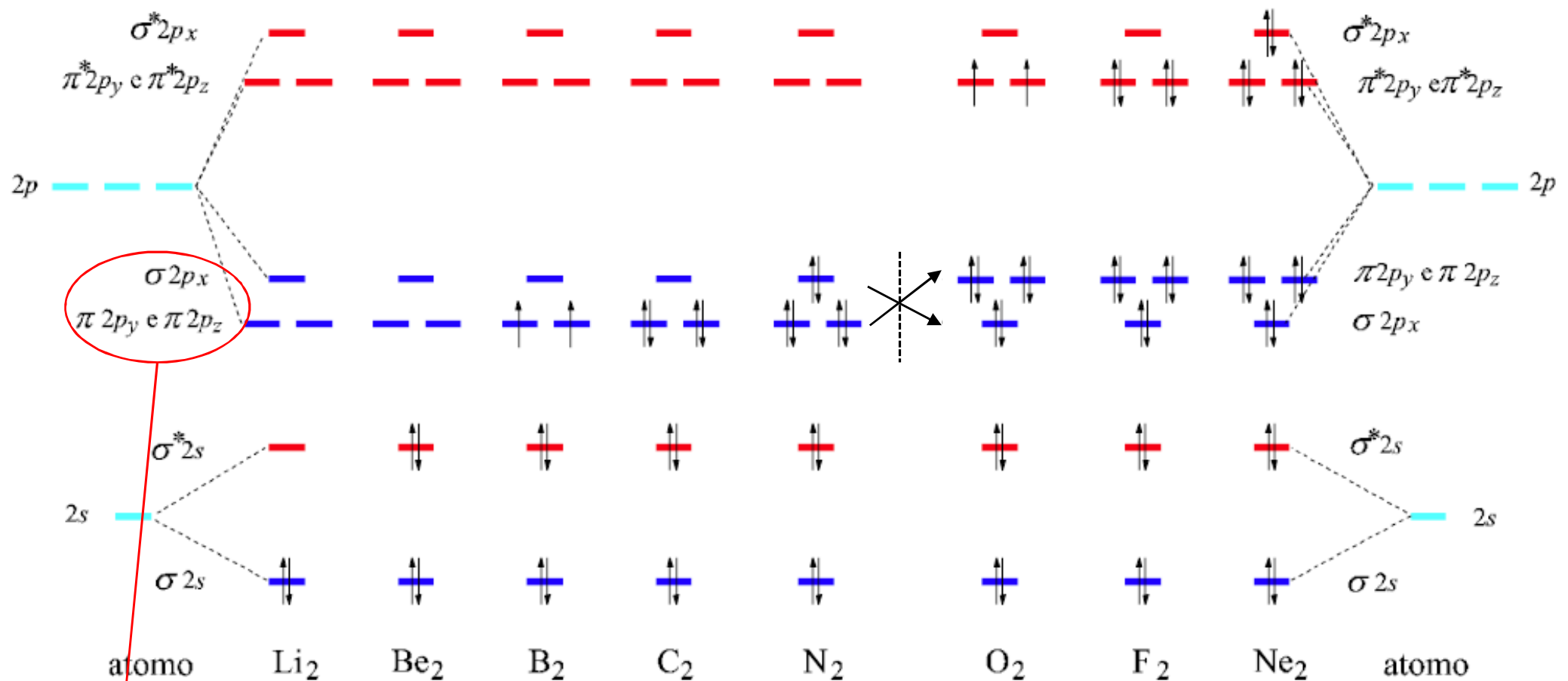
Lo schema delle energie per gli OM derivanti dalla combinazione di OA s e p è il seguente:



Da notare che gli OM $\pi 2p_y$ e $\pi 2p_z$ sono alla stessa energia (degeneri) così come i $\pi^* 2p_y$ e $\pi^* 2p_z$.

Nello schema, inoltre, non sono riportati gli OM del guscio più interno $1s$ in quanto per molecole del secondo periodo non danno contributo al legame.

Si procede quindi al riempimento secondo le regole viste prima:



$$\sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \sigma 2p_x < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x$$

gli OM $\pi 2p$ e $\sigma 2p$ hanno energia molto simile

Molecola	Elettroni di legame	Elettroni di antilegame	Ordine di legame	Lunghezza di legame (pm)	Energia di legame (kJ/mol)
Li₂	2	0	1	267	106
Be₂	2	2	0	–	–
B₂	4	2	1	159	297
C₂	6	2	2	131	607
N₂	8	2	3	110	945
O₂	8	4	2	121	498
F₂	8	6	1	142	159
Ne₂	8	8	0	–	–

Il metodo MO consente di interpretare il paramagnetismo dell'ossigeno che non è possibile prevedere con la teoria VB.

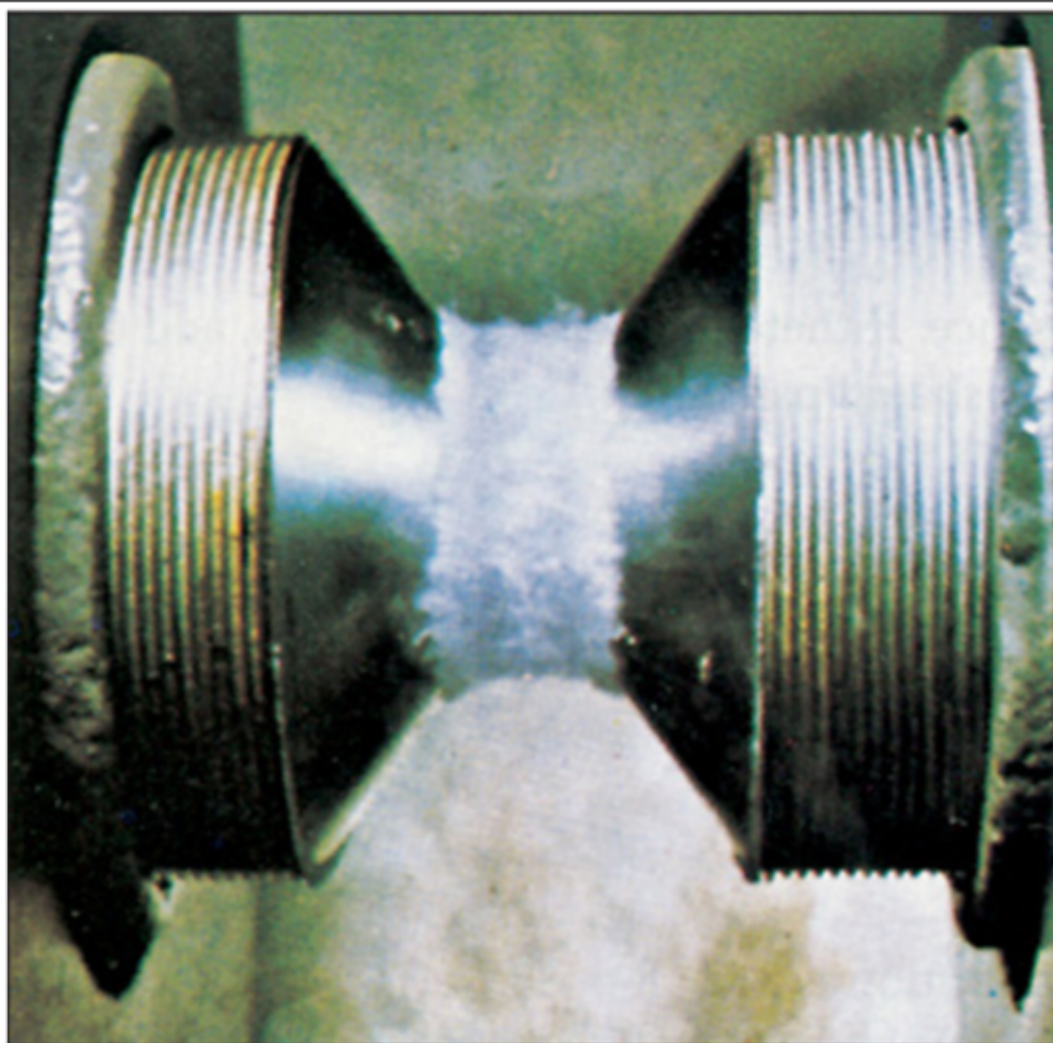


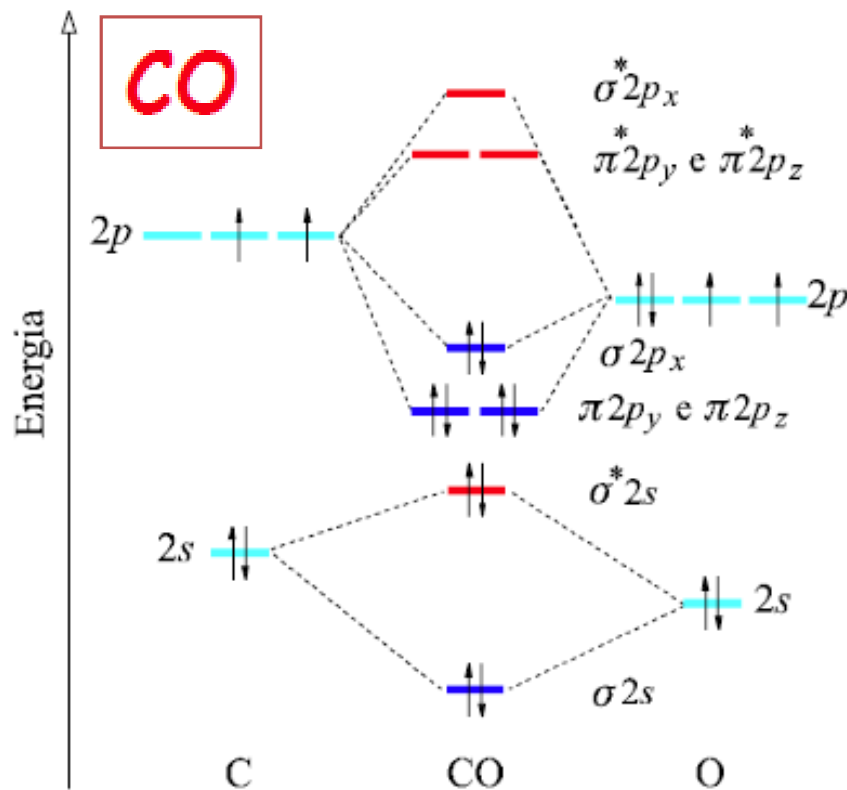
FIGURA 7.3

L'ossigeno (O_2) in un campo magnetico. L'ossigeno liquido, di colore blu, è attratto all'interno di un campo magnetico tra i poli di un elettromagnete. Sia il paramagnetismo che il colore blu sono dovuti agli elettroni spaiati nella molecola O_2 .

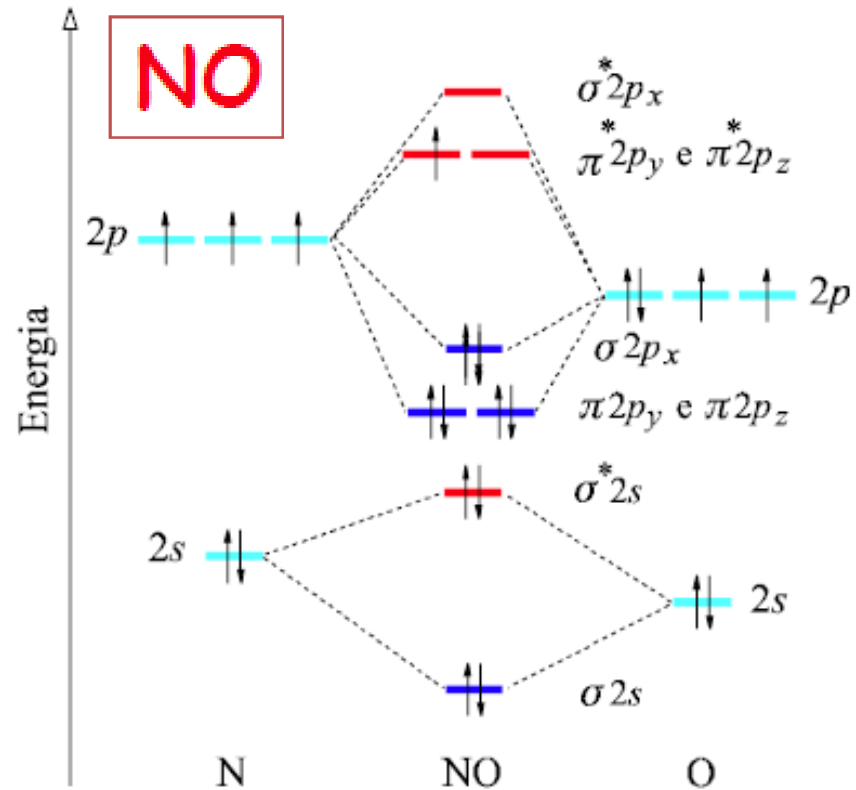
Molecole biatomiche eteronucleari

Se i due atomi nella molecola sono simili (vicini nella tavola periodica) lo schema degli OM è analogo a quello ricavato per le molecole biatomiche omonucleari.

Gli OA dell'elemento con Z più alto risultano a energia più bassa rispetto a quelli dell'altro.



$$\text{ODL} = 3$$



$$\text{ODL} = 2,5$$

Se i due atomi nella molecola sono distanti nel sistema periodico, il diagramma dei livelli energetici può essere molto diverso.

