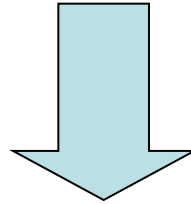


LEGAME COVALENTE: TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

Il legame covalente e la geometria delle molecole possono essere descritti dalla **teoria del legame di valenza**: i legami risultano dalla condivisione di elettroni tra orbitali sovrapposti di atomi diversi.



- ❑ Gli elettroni che partecipano alla formazione del legame è come se fossero localizzati tra i due atomi coinvolti nel legame
- ❑ Ogni orbitale è come se appartenesse ad un singolo atomo
- ❑ Viene utilizzata l'ibridazione per spiegare la geometria molecolare

TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

Nella teoria dell'ORBITALE MOLECOLARE viene postulato che:

LA COMBINAZIONE DI ORBITALI ATOMICI DI ATOMI DIFFERENTI VADA A FORMARE ORBITALI MOLECOLARI (OM), TALI CHE I LORO ELETTRONI APPARTENGONO ALL'INTERA MOLECOLA

La teoria del legame di valenza e quella dell'orbitale molecolare sono descrizioni alternative del legame covalente che presentano sia vantaggi che svantaggi.

Teoria del legame di valenza: è più facilmente descrivibile e visualizzabile; presenta incongruenze con alcune evidenze sperimentali.

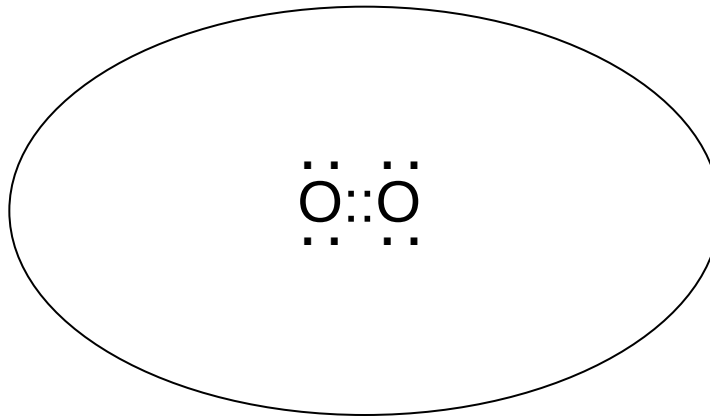
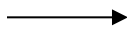
Teoria dell'orbitale molecolare: descrive in modo migliore la distribuzione della nuvola elettronica, dell'energia di legame e delle proprietà magnetiche, ma i suoi risultati non sono facilmente visualizzabili.

TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

DIAMAGNETISMO: Debole repulsione di atomi, molecole o sostanze da parte di un campo magnetico; è associato ad atomi, molecole o sostanze che presentano tutti gli elettroni accoppiati.

PARAMAGNETISMO: Fenomeno che comporta l'attrazione di una sostanza da parte di un campo magnetico; è causato dalla presenza di elettroni spaiati.

Diamagnetica?



Come si costruiscono gli orbitali molecolari

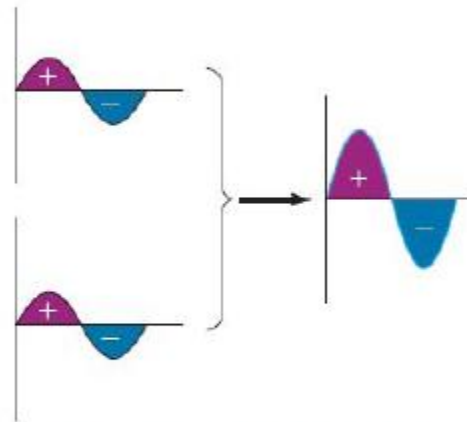
- ❖ Gli orbitali atomici vengono combinati in modo da dare una nuova serie di orbitali molecolari caratteristici dell'intera molecola. *Il numero di orbitali molecolari formati è uguale al numero di orbitali atomici combinati.*
- ❖ Gli orbitali molecolari sono disposti in ordine di energia crescente.
- ❖ In una molecola gli elettroni di valenza sono distribuiti negli orbitali molecolari disponibili rispettando le seguenti regole:
 1. Ogni OM può ospitare al massimo 2 elettroni con spin opposto (principio di esclusione di Pauli)
 2. Gli elettroni occupano gli OM con energia crescente
 3. Viene rispettata la regola di Hund

Teoria degli orbitali molecolari: metodo della combinazione lineare

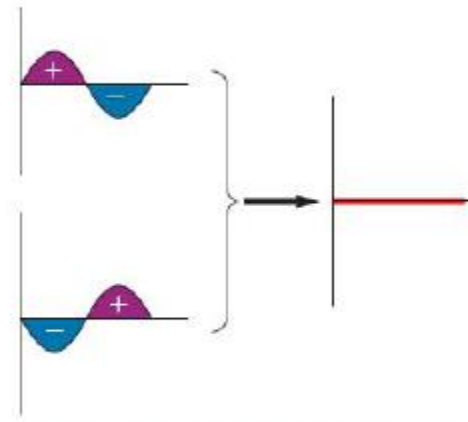
- ❑ Ogni soluzione dell'equazione di Schrödinger, detta funzione d'onda, descrive un orbitale atomico
- ❑ La rappresentazione matematica degli orbitali ibridi nella teoria del legame di valenza può essere ottenuta dalla combinazione lineare delle funzioni d'onda che descrivono due o più orbitali atomici di un singolo atomo
- ❑ La combinazione lineare tra funzioni d'onda di orbitali atomici di atomi diversi rappresenta la descrizione matematica degli orbitali molecolari

Un orbitale ha significato fisico solo quando, per descrivere la densità elettronica, eleviamo al quadrato la sua funzione d'onda. Il segno della funzione d'onda di un orbitale atomico non è importante, ma quando vengono combinati due orbitali i segni delle funzioni d'onda sono significativi.

Le onde infatti possono interagire in modo costruttivo o distruttivo:



(a) Sovrapposizione in fase (somma)



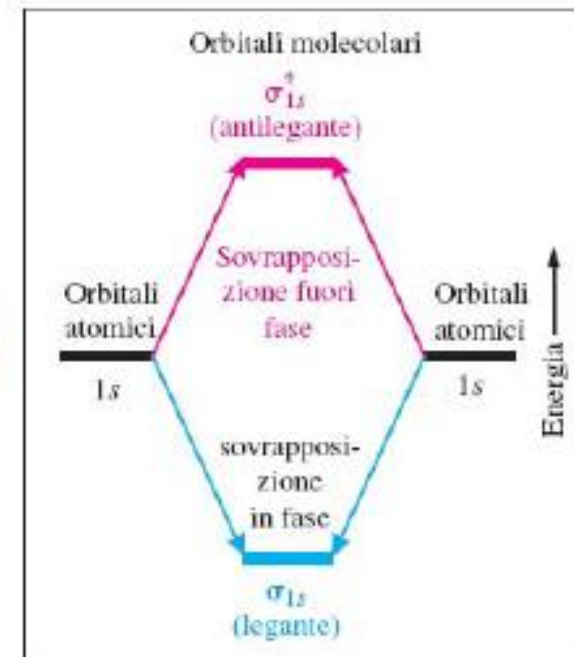
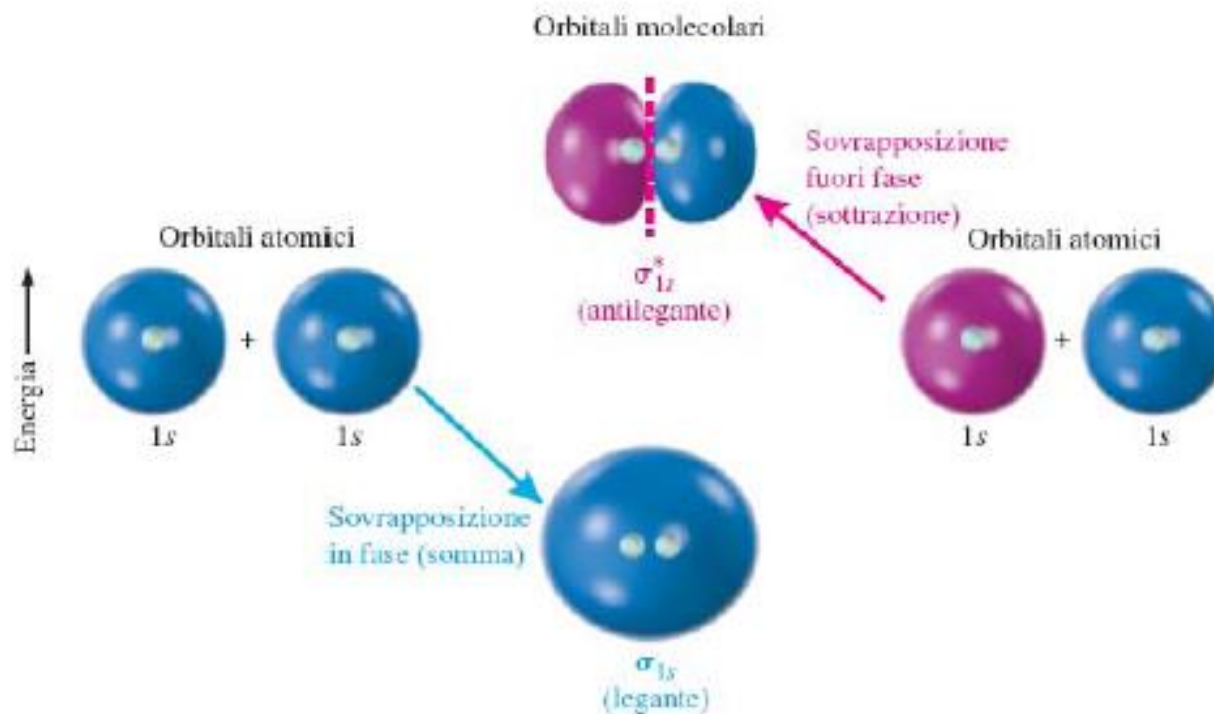
(b) Sovrapposizione fuori fase (sottrazione)

(a) Se due onde identiche sono sommate interferiscono in modo costruttivo generando un'onda più intensa. (b) Se esse sono sottratte è come se la fase (segno) di un'onda fosse invertita e sommata all'altra onda. Questo causa interferenza distruttiva generando un'onda di ampiezza nulla.

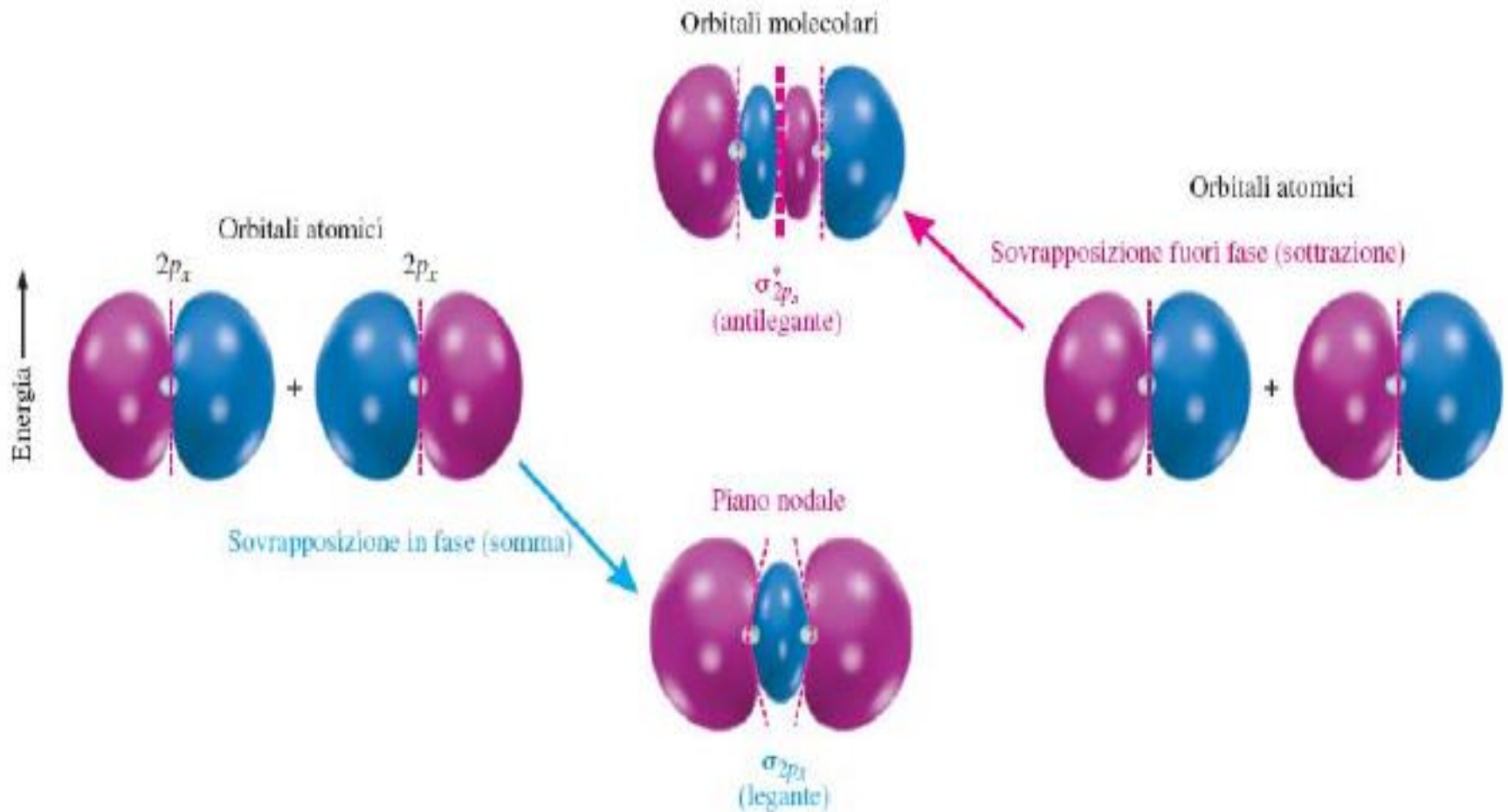
Quando due orbitali atomici si sovrappongono, essi possono essere in fase (sommati) o in opposizione di fase (sottratti).

Quando si sovrappongono in fase, si genera una interazione costruttiva nella regione tra i nuclei e si forma un **ORBITALE DI LEGAME** la cui energia è minore degli orbitali atomici che si combinano.

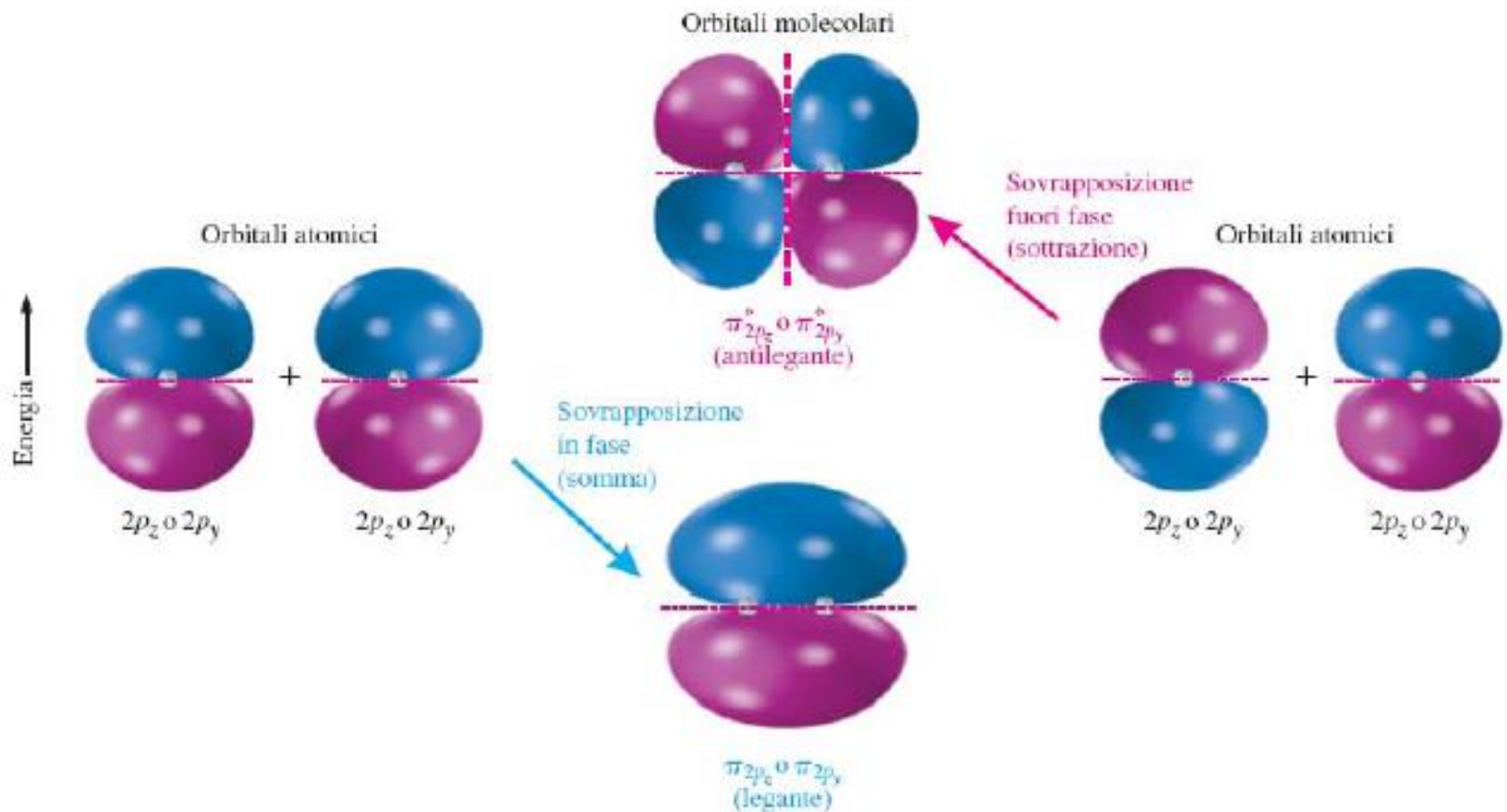
Quando gli orbitali atomici si sovrappongono in opposizione di fase, si crea una interazione distruttiva che riduce la probabilità di trovare elettroni nella regione tra i nuclei e si forma un **ORBITALE DI ANTILEGAME** la cui energia è maggiore degli orbitali atomici che si combinano.



Orbitali molecolari σ : hanno simmetria cilindrica attorno all'asse internucleare.

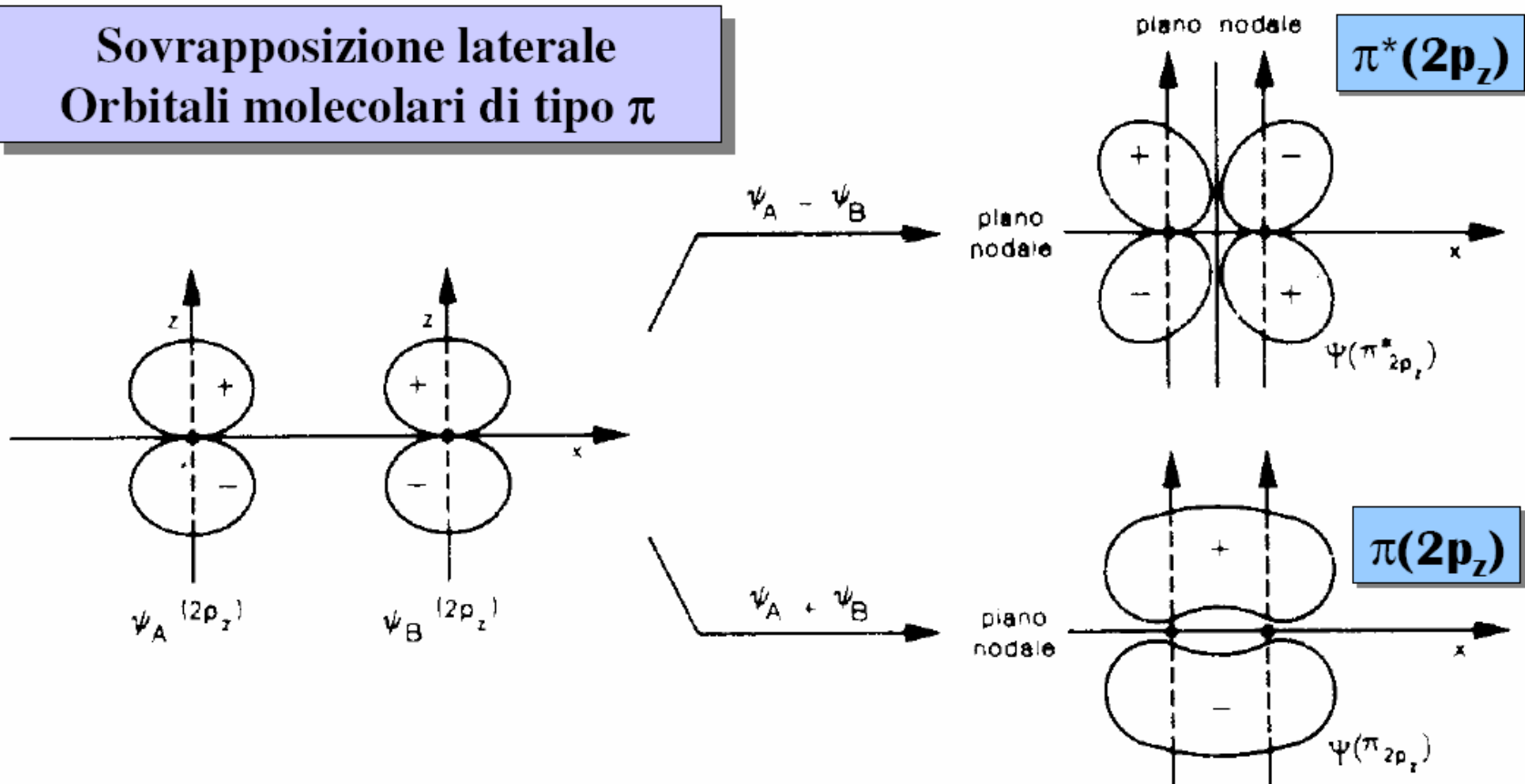


Orbitali molecolari π : non hanno simmetria cilindrica rispetto all'asse internucleare in quanto risultano dalla sovrapposizione laterale di orbitali atomici



Molecole biatomiche omonucleari del 2° Periodo

Sovrapposizione laterale Orbitali molecolari di tipo π



Teoria degli orbitali molecolari - Il metodo della combinazione lineare degli orbitali atomici (LCAO)

orbitale molecolare (OM)

orbitali atomici (OA)

$$\Psi = \sum_i c_i \Psi_i$$

Sommatoria estesa a tutti gli orbitali atomici che si combinano insieme

c_i = coefficienti costanti che determinano il contributo dei singoli orbitali atomici all'orbitale molecolare risultante

I coefficienti c_i vengono determinati imponendo la condizione di normalizzazione

$$\int_{V=\infty} |\Psi|^2 dV = 1$$

Molecola biatomica A-B

$$\Psi_l = c_A^l \Psi_A + c_B^l \Psi_B$$

Orbitale molecolare di LEGAME

livello energetico più basso

$$\Psi_a = c_A^a \Psi_A - c_B^a \Psi_B$$

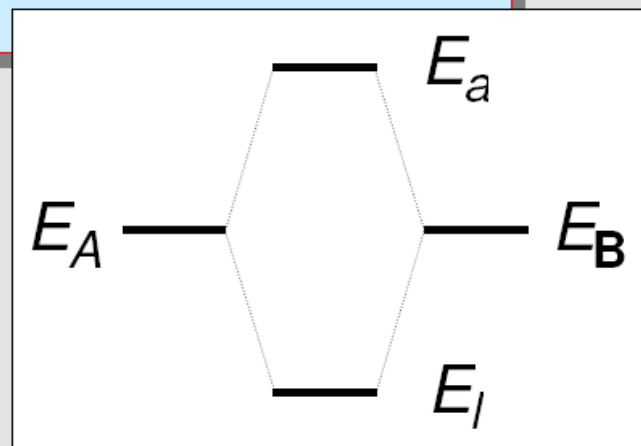
Orbitale molecolare di ANTILEGAME

livello energetico più alto

In generale: dalla combinazione di n OA derivano n OM, a cui corrispondono livelli di energia distinti.

$$\Psi_l \rightarrow E_l < E_A \text{ e } E_B$$

$$\Psi_a \rightarrow E_a > E_A \text{ e } E_B$$



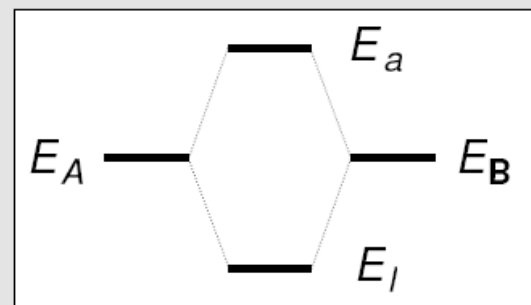
Teoria degli orbitali molecolari - Il metodo della combinazione lineare degli orbitali atomici (LCAO)

Condizioni perché due OA possano combinarsi fra loro:

- ♦ Ψ_A e Ψ_B energeticamente vicini
- ♦ Ψ_A e Ψ_B sovrapponibili estesamente
- ♦ OA con stessa simmetria rispetto all'asse molecolare A-B

1^a condizione di compatibilità fra orbitali atomici:

Ψ_A e Ψ_B energeticamente vicini



Se la differenza $E_A - E_B$ è molto grande i livelli energetici degli OM risultanti coincidono praticamente con quelli degli OA e non si formano OM di legame. Gli OA non combinati costituiscono *orbitali di non legame*.

2^a condizione di compatibilità fra orbitali atomici:

Ψ_A e Ψ_B sovrapponibili estesamente

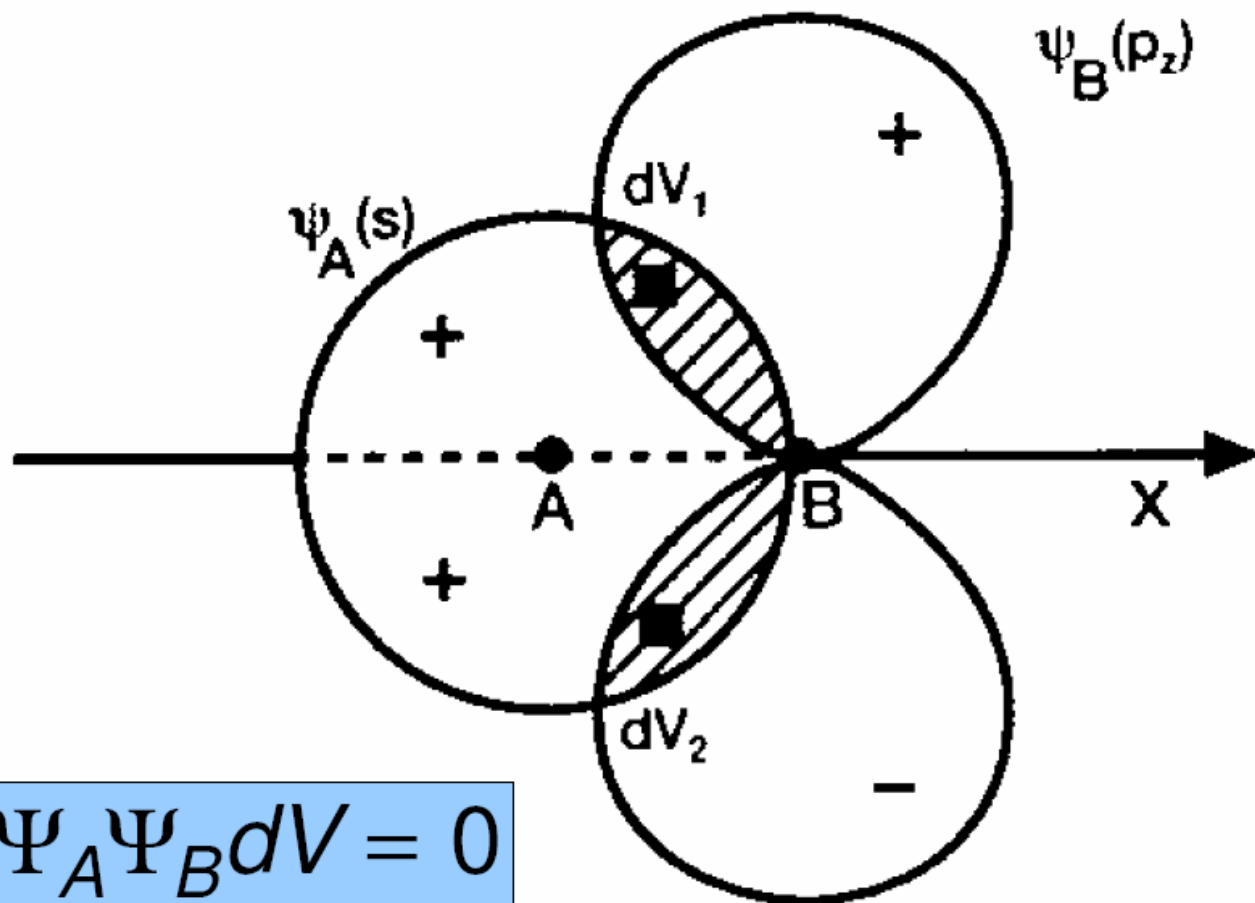
I livelli energetici dei due OM risultano distinti da quelli propri degli OA componenti solo se è diverso da zero l'*integrale di sovrapposizione*:

$$S = \int_{V=\infty} \Psi_A \Psi_B dV$$

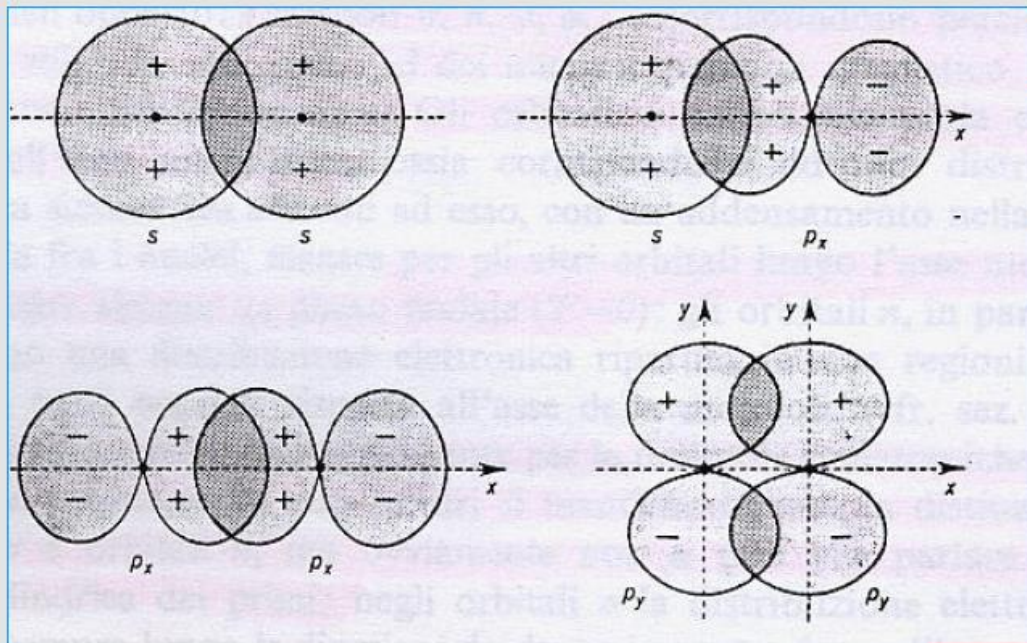
Criterio della massima sovrapposizione: i due OA devono sovrapporsi il più possibile per dare OM.

L'integrale, però, può essere uguale a zero anche se i due OA si sovrappongono: ciò è dovuto a ragioni di simmetria (3^a condizione di compatibilità fra orbitali atomici).

Integrale di sovrapposizione $S=0$ per $2s-2p_y$ e $2s-2p_z$

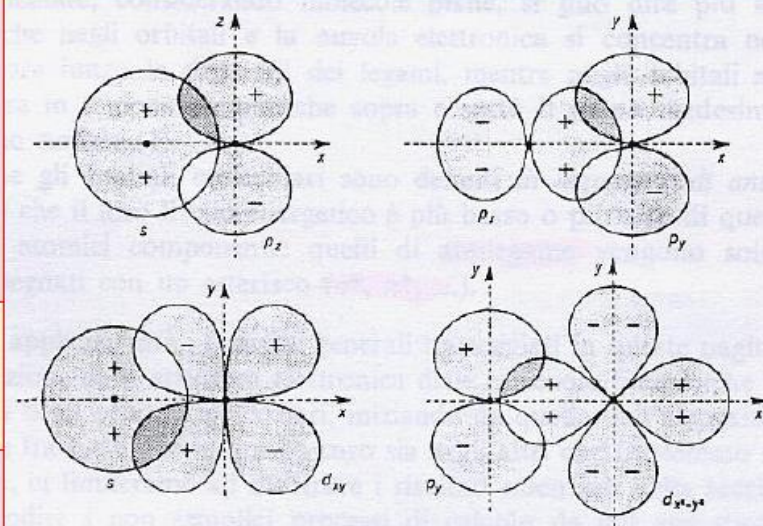


$$S = \int_{V=\infty} \Psi_A \Psi_B dV = 0$$



Combinazione di orbitali atomici permesse

Combinazione di orbitali atomici proibite



DIAGRAMMI DEI LIVELLI ENERGETICI DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

Gli elettroni occupano gli orbitali molecolari seguendo le stesse regole applicate agli orbitali atomici: il Principio di Aufbau, il Principio di esclusione di Pauli e la regola di Hund.

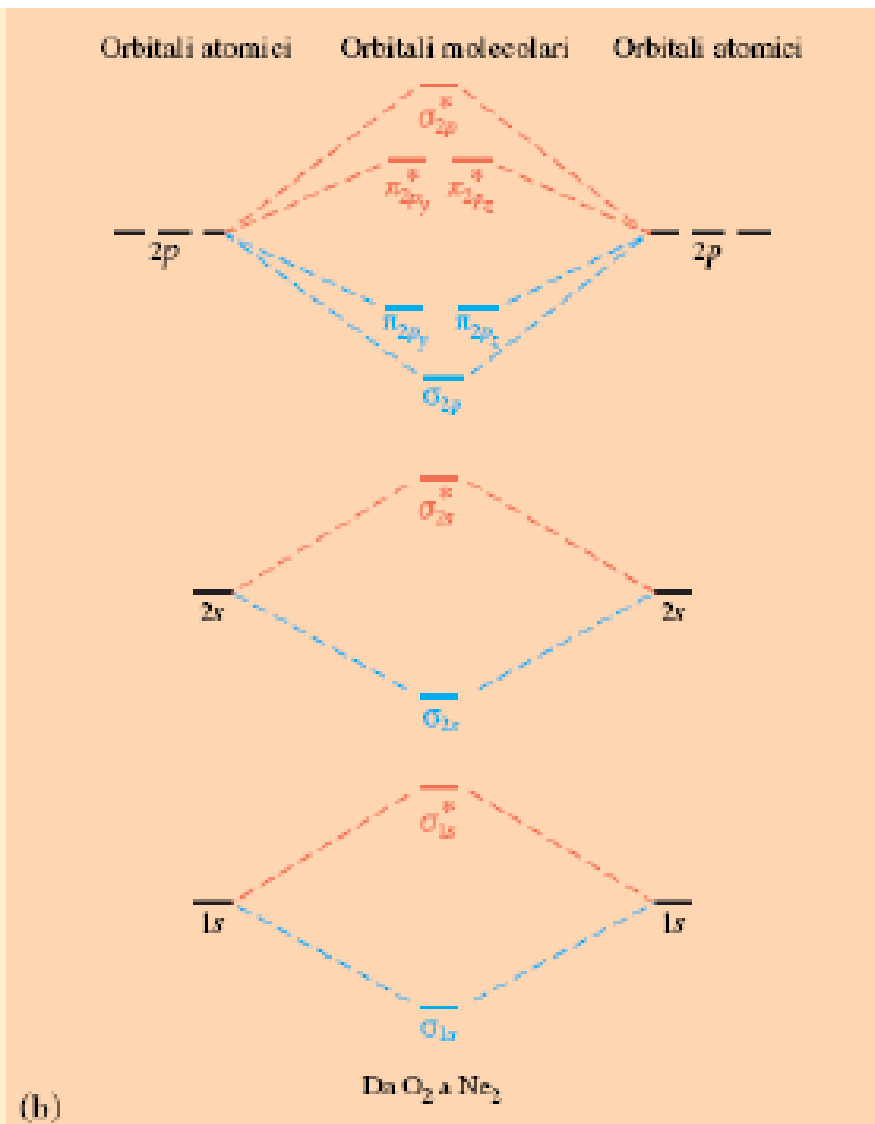
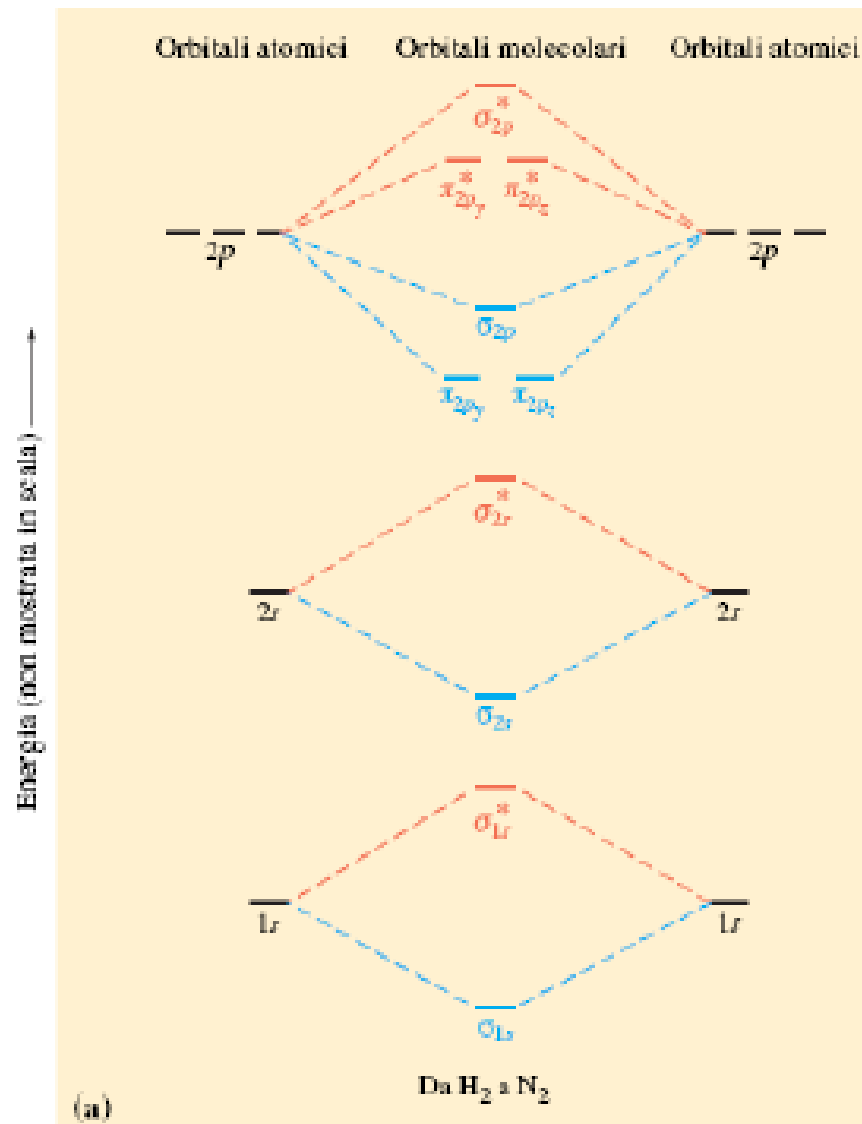
Le regole da seguire sono le seguenti:

1. Disegnare l'appropriato diagramma dei livelli energetici degli OM
2. Determinare il numero totale di elettroni della molecola: sia gli elettroni del guscio interno che quelli di valenza
3. Aggiungere gli elettroni al diagramma dei livelli energetici, mettendo ogni elettrone nel livello ad energia più bassa disponibile
4. Non più di due elettroni con spin antiparallelo possono occupare un OM
5. Gli elettroni debbono occupare tutti gli orbitali degeneri prima di procedere al loro appaiamento (regola di Hund)

Allo stesso modo con cui rappresentiamo la configurazione elettronica dell'atomo isolato (es. $1s^2 2s^2$), possiamo rappresentare la disposizione degli elettroni negli OM come la configurazione elettronica della molecola o ione:



DIAGRAMMI DEI LIVELLI ENERGETICI DEGLI ORBITALI MOLECOLARI



ORDINE DI LEGAME E STABILITA' DEL LEGAME

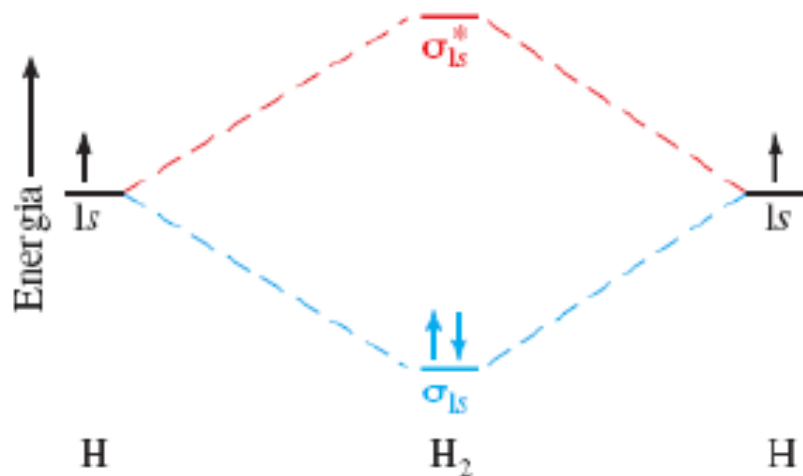
La stabilità di una molecola viene valutata dall'**ORDINE DI LEGAME**:

Ordine di legame = $(n^{\circ} \text{ e}^{-} \text{ di legame}) - (n^{\circ} \text{ e}^{-} \text{ di antilegame}) / 2$

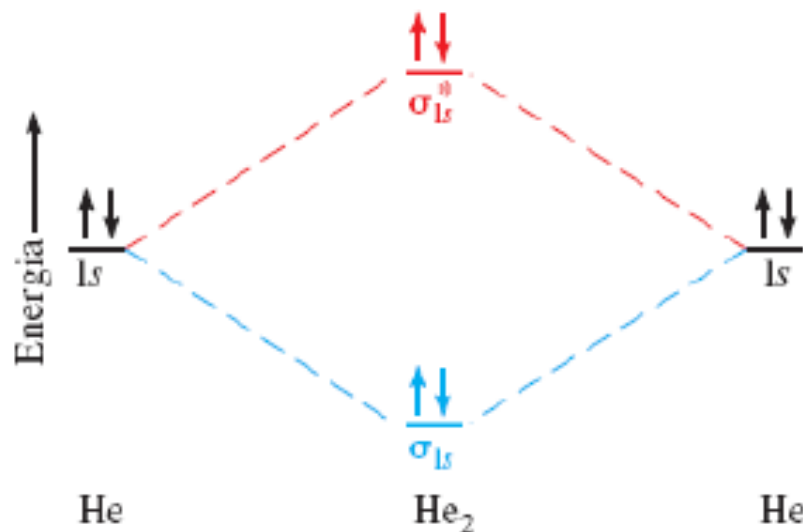
Maggiore è l'ordine di legame di una molecola o di uno ione diatomico, maggiore è la sua stabilità perché ciò significa che gli elettroni di legame, quelli che stabilizzano la molecola, sono numericamente maggiori rispetto a quelli di antilegame (destabilizzanti).

Non esistono molecole con ordine di legame 0 perché ciò significherebbe che la molecola non ha una stabilità maggiore rispetto agli atomi isolati.

Diagrammi degli orbitali molecolari per H_2 e per la molecola ipotetica He_2



Ordine di legame: $2-0/2=1$



Ordine di legame: $2-2/2=0$

LA MOLECOLA DI OSSIGENO, O₂

La teoria VB predice che la molecola di O₂ sia diamagnetica. Dati sperimentali mostrano invece che è paramagnetica, e che possiede 2 elettroni spaiati. La teoria degli OM spiega il comportamento paramagnetico dell' O₂.

Ordine di legame: $10 - 6/2 = 2$

Configurazione elettronica molecolare:

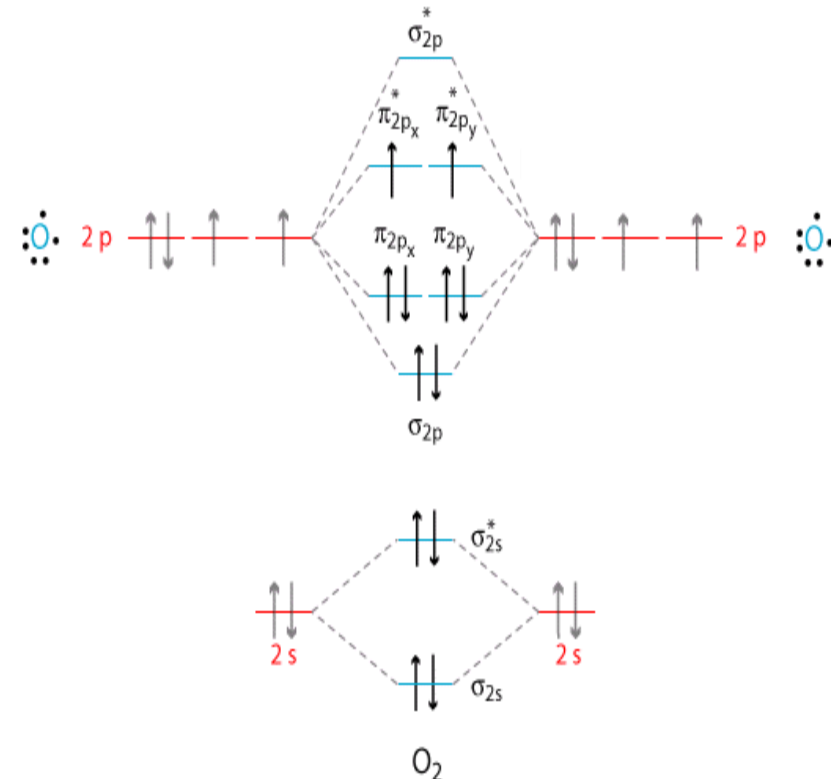
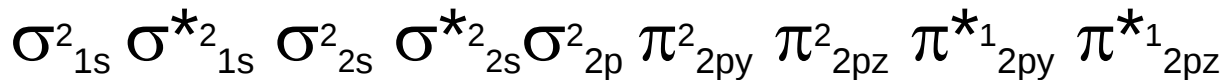


TABELLA 9-1

Orbitali molecolari per molecole diatomiche del primo e secondo periodo. ^a

	H ₂	He ₂ ^c	Li ₂ ^b	Be ₂ ^c	B ₂ ^b	C ₂ ^b	N ₂		O ₂	F ₂	Ne ₂ ^c
Energia crescente ↑											
σ_{2p}^*	—	—	—	—	—	—	—		—	—	↑↓
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	—	—	—	—	—	—	—		↑↑	↑↓	↑↓
σ_{2p}	—	—	—	—	—	—	↑↓		↑↓	↑↓	↑↓
π_{2p_y}, π_{2p_z}	—	—	—	—	↑↑	↑↓	↑↓	π_{2p_y}, π_{2p_z} σ_{2p}	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}^*	—	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}^*	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		↑↓	↑↓	↑↓
Paramagnetica?	no	no	no	no	sì	no	no		sì	no	no
Ordine di legame	1	0	1	0	1	2	3		2	1	0
Distanza di legame osservata (Å)	0.74	—	2.67	—	1.59	1.31	1.09		1.21	1.43	—
Energia di legame osservata (kJ/mol)	436	—	110	9	≈270	602	945		498	155	—

^a Distribuzione degli elettroni negli orbitali molecolari, ordine di legame, distanza di legame, ed energia di legame per molecole diatomiche omonucleari di elementi del primo e secondo periodo. Notare che la molecola di azoto, N₂, ha l'energia di legame più alta tra quelle riportate; essa ha un ordine di legame pari a tre. Le specie C₂ e O₂, che hanno un ordine di legame pari a due, hanno le seconde più alte energie di legame.

^b Esiste solo allo stato di vapore ad elevate temperature.

^c Specie sconosciuta.

MOLECOLE DIATOMICHE ETERONUCLEARI

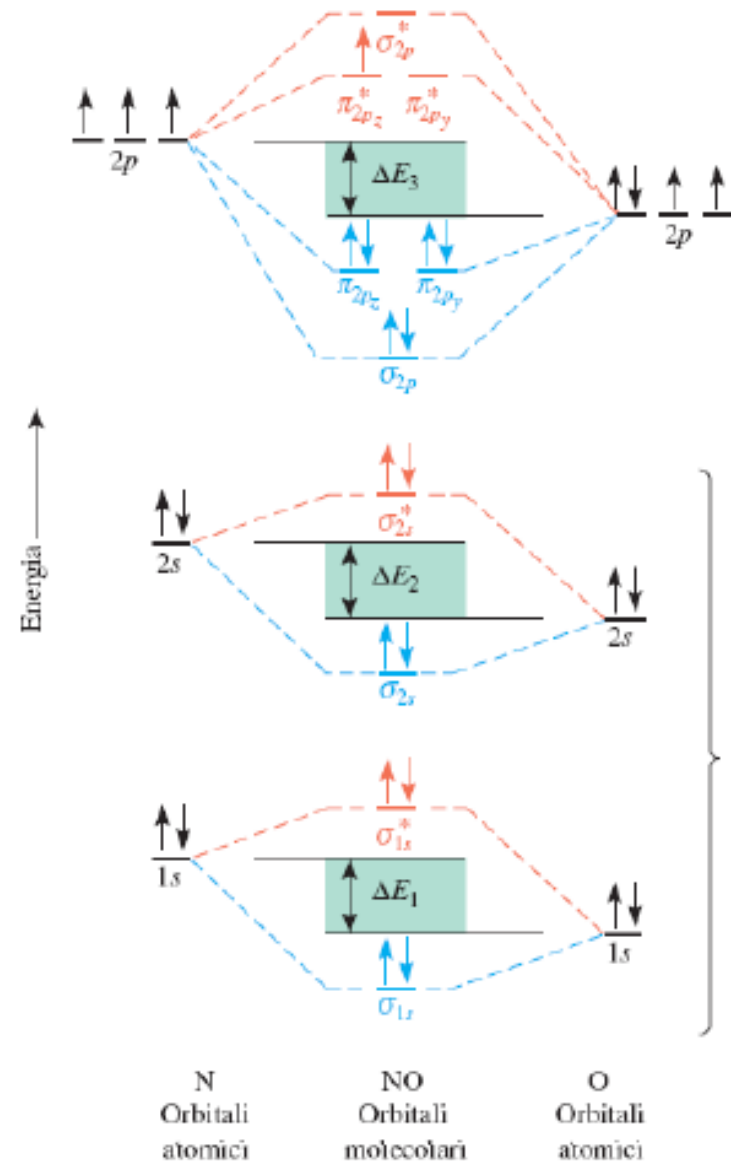
Gli orbitali atomici corrispondenti di due elementi diversi, es. orbitali 2s dell'azoto e dell'ossigeno, hanno diversa energia.

Un diagramma di orbitali molecolari come quello mostrato precedentemente è inappropriato per molecole biatomiche eteronucleari.

Se gli elementi che si legano sono simili (CN, NO) possiamo modificare il diagramma precedente

Più l'energia di un OM è vicina a quella di uno degli OA da cui è composto, più esso mostra un carattere simile a quello di tale OA.

ΔE dipende dalla differenza di elettronegatività tra i due atomi. Maggiori sono queste differenze più polare è il legame. Minori sono queste differenze meglio possono sovrapporsi gli orbitali e maggiore è il carattere covalente del legame.



Se le energie degli orbitali atomici dei due atomi di una molecola o di uno ione diatomico sono molto diverse, il diagramma OM può essere molto diverso da quelli analizzati. Tale diagramma può essere costruito combinando le equazioni di Schrödinger per i due atomi.

Il legame in HF coinvolge l'e⁻ 1s dell'H ed un e⁻ spaiato in un orbitale 2p di F a dare due OM σ_{sp} e σ_{sp}^* . I restanti due orbitali 2p di F non si sovrappongono con alcun orbitale di H e sono detti **orbitali di non legame**. Lo stesso vale per gli orbitali 1s e 2s di F.

