

Corso di Chimica Generale



UNIVERSITÀ DI PISA

Dipartimento di Farmacia

Orbitali molecolari

Orbitali molecolari

Alcuni aspetti dei legami non possono essere spiegati né dalla Teoria di Lewis né dalla Teoria del Legame di Valenza. Ad esempio, il motivo per il quale la molecola di O₂ è paramagnetica.

Per queste molecole si deve usare la Teoria degli Orbitali Molecolari (MO)

Principio: Come gli elettroni di un atomo si trovano in orbitali atomici, così quelli di una molecola si trovano in orbitali molecolari.

Orbitali molecolari

A livello quantomeccanico una molecola è visualizzata come un insieme di nuclei circondati da orbitali molecolari delocalizzati.

Proprietà degli orbitali molecolari:

- ciascuno contiene due elettroni;**
- hanno energie definite;**
- possono essere visualizzate con diagrammi come gli orbitali atomici;**
- sono associati all'intera molecola.**

Orbitali molecolari

Calcolare gli orbitali molecolari risolvendo direttamente l'equazione di Schrödinger per tutti gli elettroni della molecola è molto complicato.

Si usa l'approssimazione LCAO: le funzioni d'onda degli orbitali molecolari si ottengono da una combinazione lineare di funzioni d'onda di orbitali atomici.

Combinando n orbitali atomici si ottengono n orbitali molecolari.

Orbitali molecolari

In una molecola biatomica gli orbitali atomici dei due atomi si combinano a coppie: un orbitale del primo atomo si combina con l'analogo dell'altro atomo.

Se le funzioni d'onda si combinano positivamente (si rafforzano) si forma un MO legante (c'è una regione di elevata densità di carica tra i nuclei)

Se le funzioni d'onda si combinano negativamente (si annullano) si forma un MO antilegante (si ha un nodo tra i nuclei, ovvero una regione di densità elettronica zero).

Orbitali molecolari

La molecola di idrogeno

Quando si combinano due AO si formano due MO

Quindi, $1s(\text{H}) + 1s(\text{H})$ deve dare due MO per H_2 :

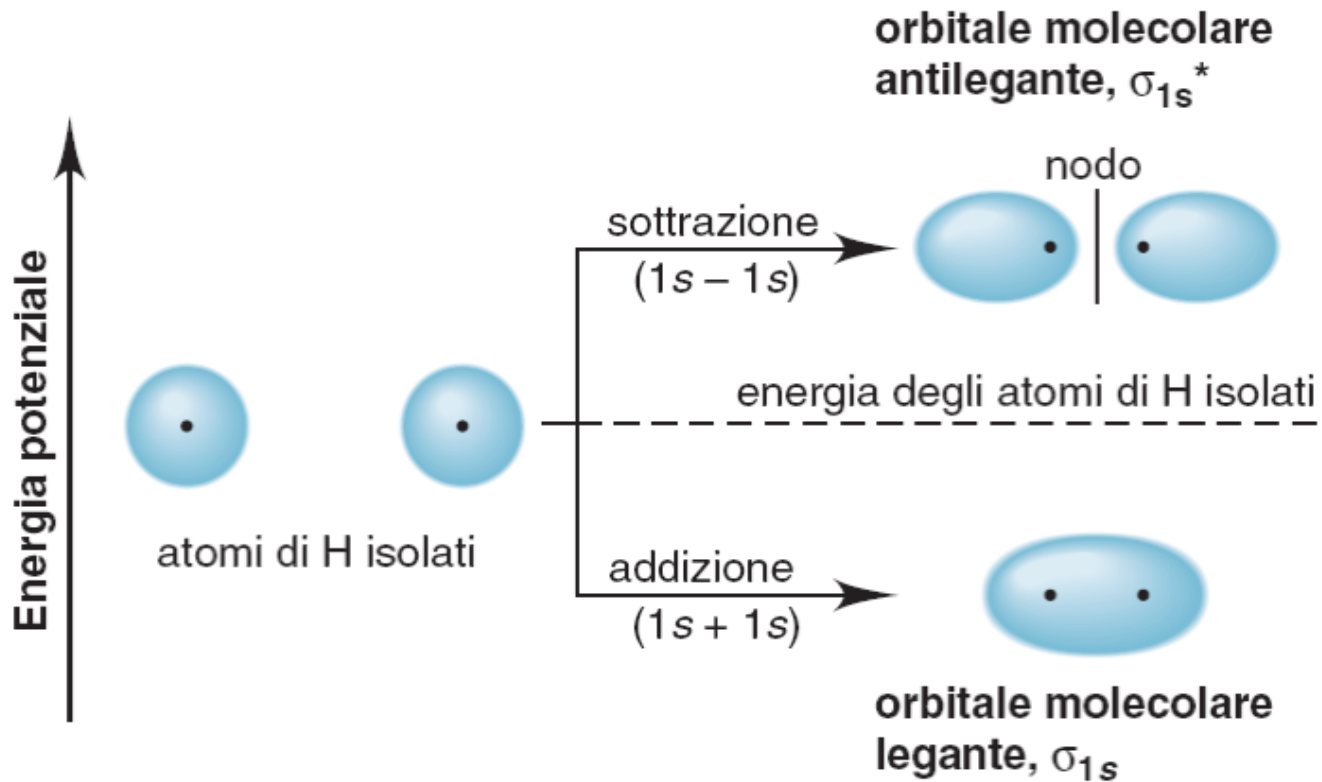
- Un MO ha alta densità elettronica tra i nuclei (MO legante);**
- L'altro ha bassa densità elettronica tra i nuclei (MO antilegante)**

Gli MO che derivano da orbitali s sono MO σ .

L'orbitale molecolare legante σ ha energia più bassa dell'orbitale molecolare antilegante σ^* .

Orbitali molecolari

La molecola di idrogeno

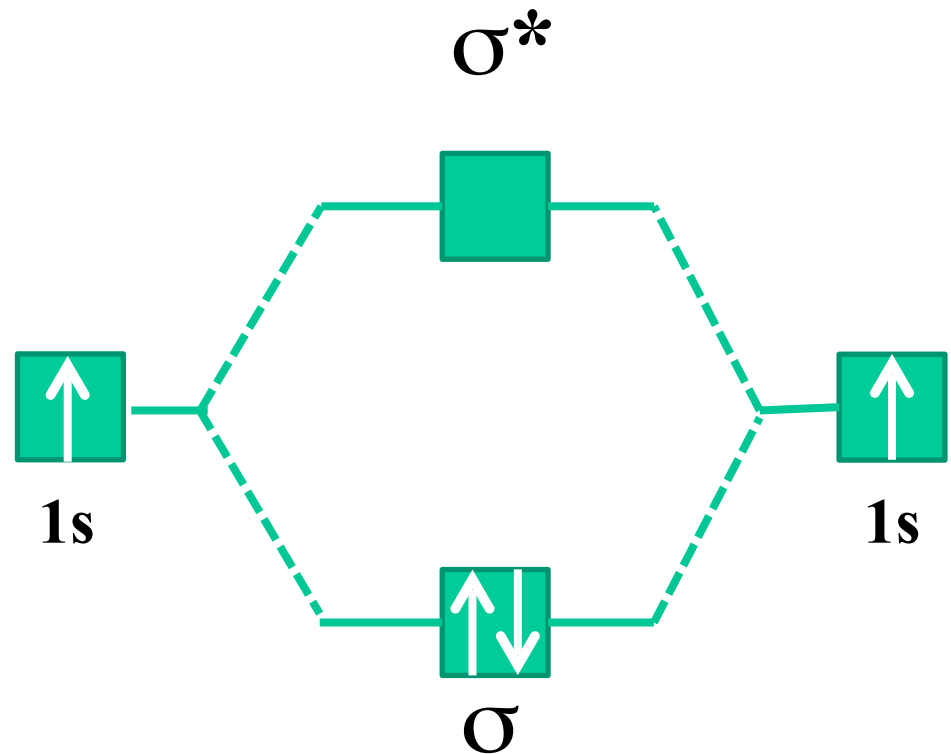


Orbitali molecolari

La molecola di idrogeno

Il diagramma dei livelli energetici degli MO è analogo a quello degli AO in un atomo.

Dalla combinazione dei due AO 1s si formano due MO, uno, legante, a energia più bassa, l'altro, antilegante ad energia più alta. Gli elettroni si piazzano negli MO partendo dall'orbitale a energia minore.



Orbitali molecolari

La molecola di idrogeno

Gli MO si riempiono con gli elettroni partendo da quello che ha l'energia più bassa(σ_{1s}) seguendo poi le stesse regole utilizzate per riempire gli AO di un atomo, quindi in ogni MO ci possono stare al massimo 2 elettroni a spin contrapposto.

H₂ ha due elettroni nel MO legante (elettroni leganti).

Orbitali molecolari

Ordine di legame

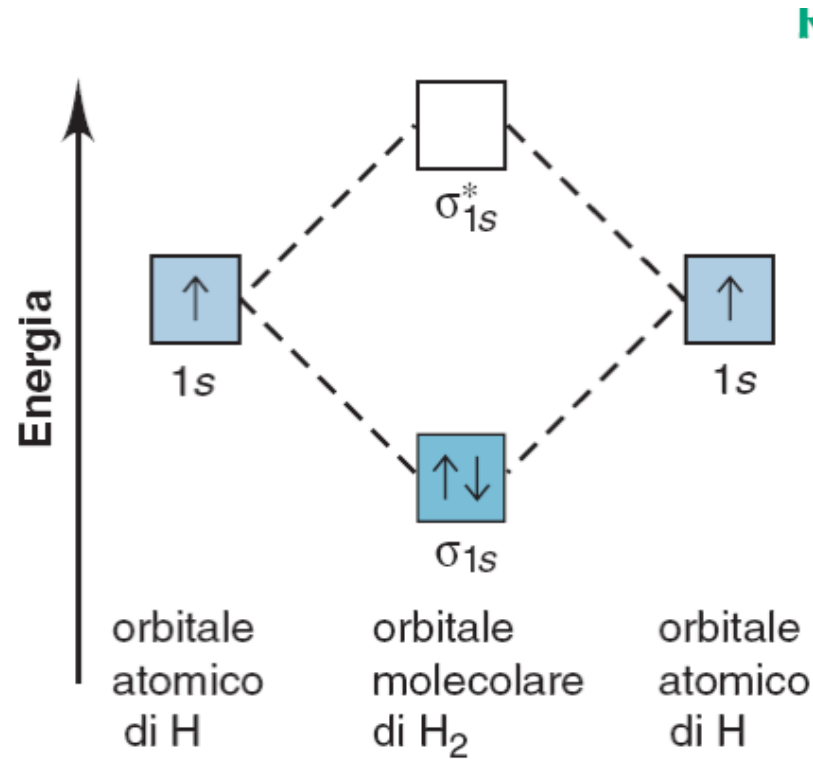
Si definisce **Ordine di legame** = $\frac{1}{2}(\text{numero di elettroni leganti} - \text{numero di elettroni antileganti})$.

- Ordine di legame = 1 legame singolo
- Ordine di legame = 2 legame doppio
- Ordine di legame = 3 legame triplo

Sono possibili valori frazionari per l'ordine di legame.

Orbitali molecolari

La molecola di idrogeno



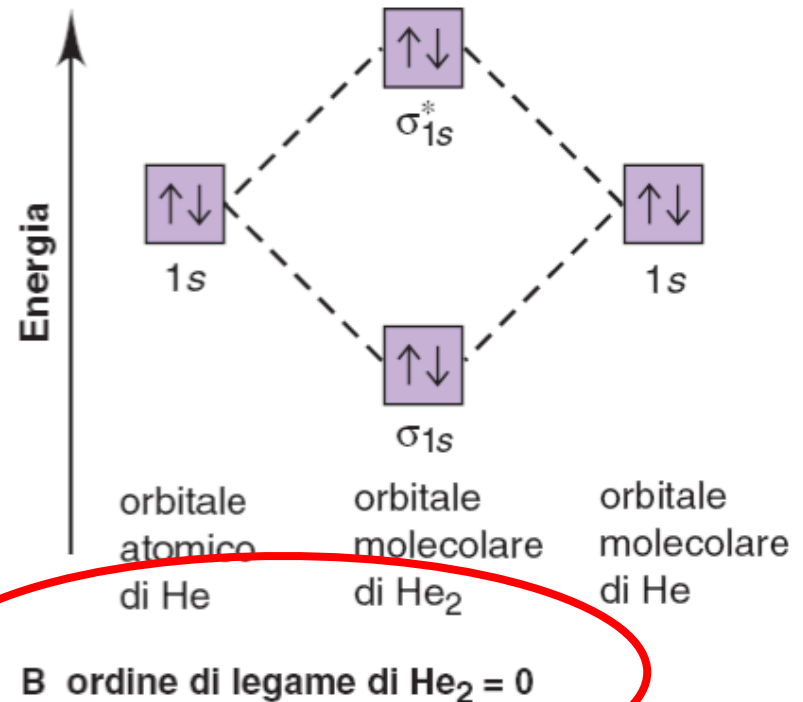
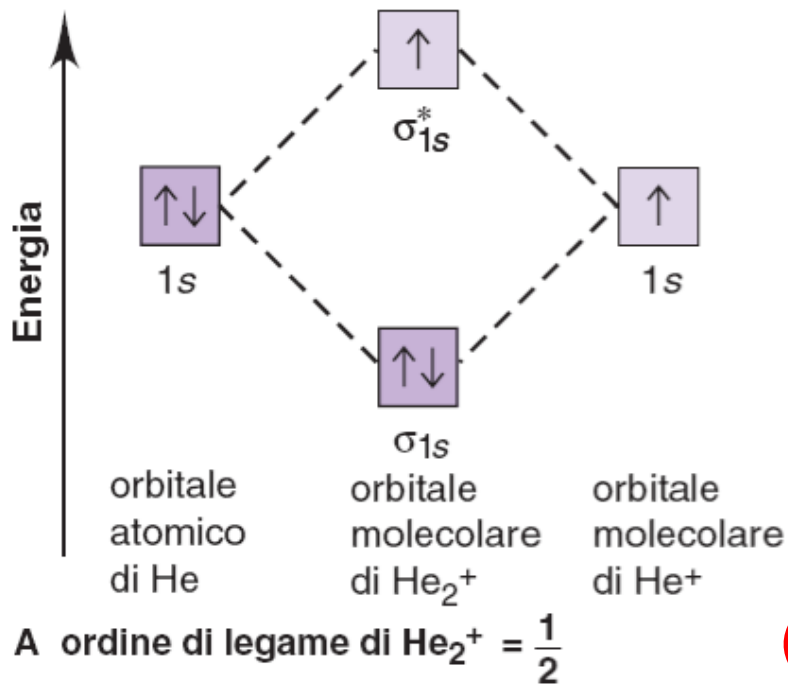
$$\text{ordine di legame in H}_2 = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$$

Orbitali molecolari

La molecola He_2 e lo ione He_2^+

He_2 ha 2 elettroni leganti e 2 antileganti. Ordine di legame = 0.

NON ESISTE

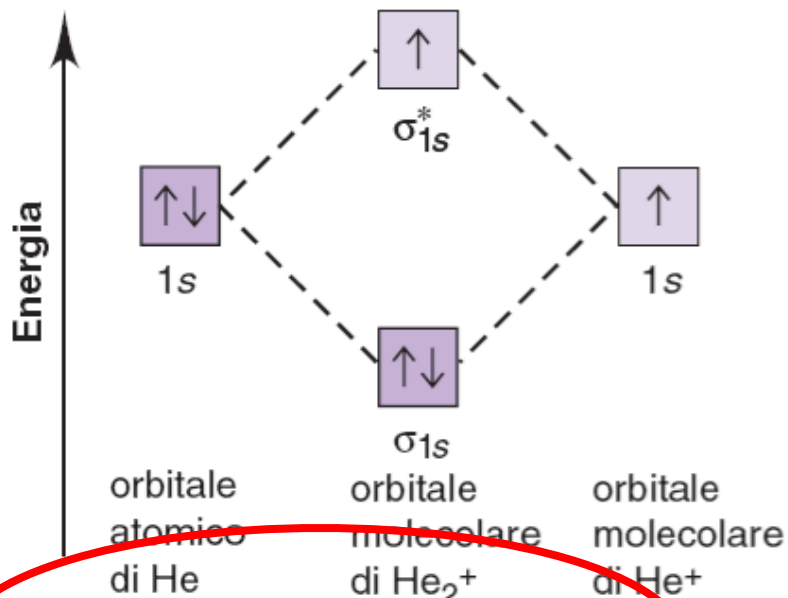


Orbitali molecolari

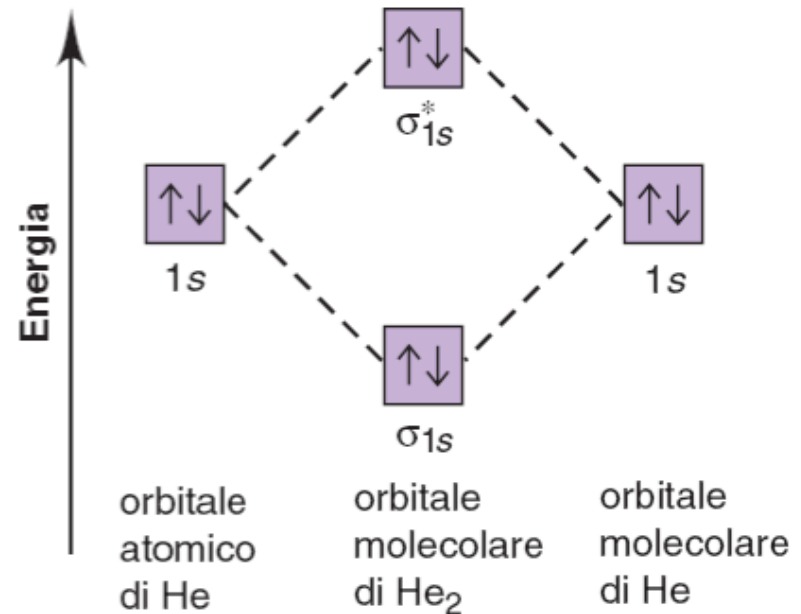
La molecola He_2 e lo ione He_2^+

He_2^+ ha 2 elettroni leganti e 1 antilegante. Ordine di legame = $1/2$

Questo ione è stabile



A ordine di legame di $\text{He}_2^+ = \frac{1}{2}$



B ordine di legame di $\text{He}_2 = 0$

Orbitali molecolari

Ordine di legame

Ordine di legame per $\text{H}_2 = \frac{1}{2}(\text{elettroni leganti} - \text{elettroni antileganti}) = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$.

Quindi la teoria degli OM prevede per H_2 un legame singolo.

Ordine di legame per $\text{He}_2 = \frac{1}{2}(\text{elettroni leganti} - \text{elettroni antileganti}) = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$.

Allora la molecola He_2 non è stabile.

Molecole diatomiche del secondo periodo

Consideriamo le molecole diatomiche omonucleari (Li_2 , Be_2 , B_2 etc.).

Gli AO si combinano secondo le seguenti regole:

- Il numero di AO è uguale al numero di MO;**
- Si combinano tra loro AO della stessa energia (ad es. $1s + 1s$ piuttosto che $1s + 2s$);**
- Principio di esclusione di Pauli (un MO al massimo ha due elettroni a spin contrapposto);**
- Regola di Hund (nel caso di orbitali degeneri, ognuno di essi si riempie dapprima con un singolo elettrone).**

Molecole diatomiche del secondo periodo

Orbitali molecolari di Li_2 e Be_2

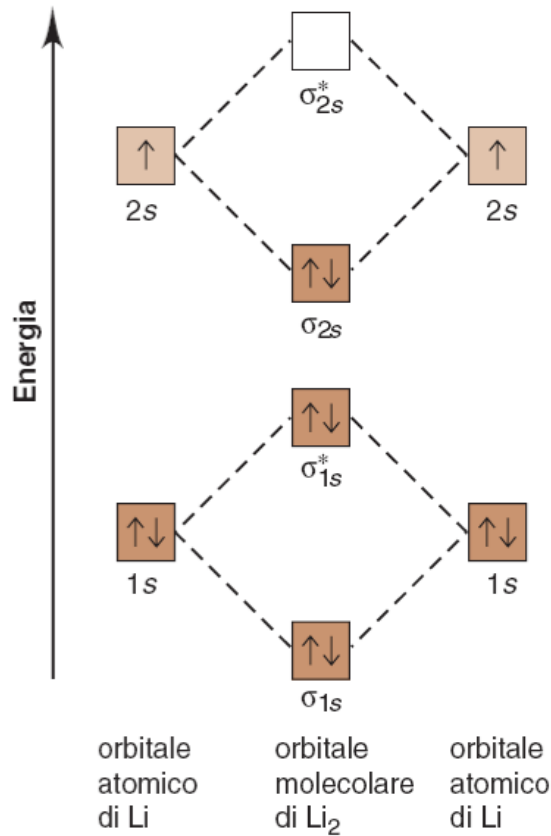
Ogni orbitale $1s$ si combina con un altro orbitale $1s$ per dare un orbitale σ_{1s} ed uno σ^*_{1s} , entrambi totalmente occupati (Li e Be hanno configurazione elettronica $1s^2$).

Ogni orbitale $2s$ si combina con un altro orbitale $2s$ orbital per dare un orbitale σ_{2s} ed uno σ^*_{2s} .

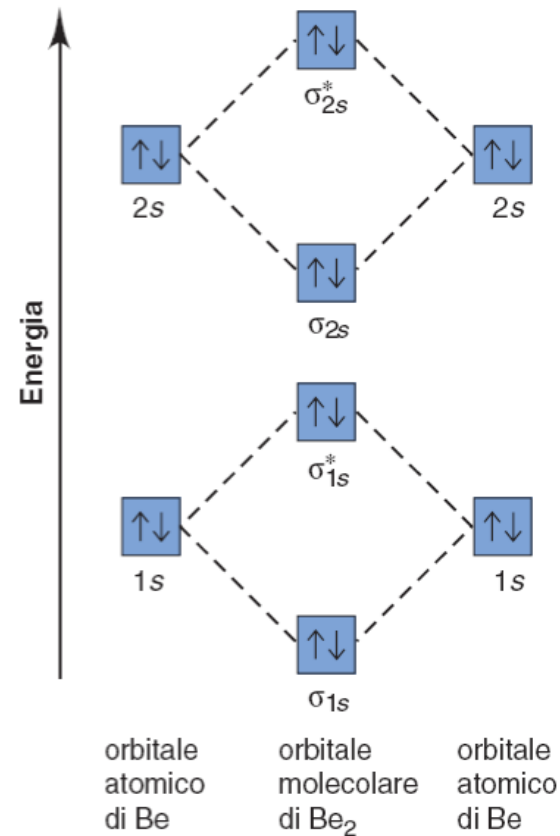
Le energie degli orbitali $1s$ e $2s$ sono sufficientemente differenti da non permettere il mescolamento dei due orbitali, cioè non si ha $1s + 2s$.

Molecole diatomiche del secondo periodo

Orbitali molecolari di Li_2 e Be_2



A ordine di legame di $\text{Li}_2 = 1$



B ordine di legame di $\text{Be}_2 = 0$

Molecole diatomiche del secondo periodo

Orbitali molecolari di Li_2 e Be_2

Nel Li_2 ci sono 6 elettroni:

- 2 elettroni in σ_{1s} ;
- 2 elettroni in σ_{1s}^* ;
- 2 elettroni in σ_{2s} ;
- 0 elettroni in σ_{2s}^* .

Allora l'ordine di legame è $\frac{1}{2}(4 - 2) = 1$.

Nel Be_2 ci sono 8 elettroni:

- 2 elettroni in σ_{1s} ;
- 2 elettroni in σ_{1s}^* ;
- 2 elettroni in σ_{2s} ;
- 2 elettroni in σ_{2s}^* .

Allora l'ordine di legame è $\frac{1}{2}(4 - 4) = 0$.

Be_2 non esiste

Molecole diatomiche del secondo periodo

Orbitali molecolari di Li_2 e Be_2

Dato che gli AO $1s$, appartenenti ad un guscio interno, sono completamente occupati, allora gli MO σ_{1s} e σ^*_{1s} sono anch'essi completamente occupati.

Quindi il contributo all'ordine di legame da parte di MO derivanti da AO dei gusci interni vale 0, perché sia MO leganti che antileganti sono completamente pieni.

Per questo generalmente si costruiscono solo gli MO che derivano dagli AO del guscio di valenza.

Molecole diatomiche del secondo periodo

Orbitali molecolari derivanti da orbitali atomici p

Ci sono due maniere per combinare tra loro orbitali p,

- testa-testa; in questo modo il massimo della densità elettronica del MO sta sull'asse congiungente i due nuclei (sono gli MO di tipo σ);**

- di fianco; in questo modo il massimo di densità elettronica del MO sta sopra e sotto l'asse congiungente i due nuclei (sono gli MO di tipo π).**

La sovrapposizione dei sei orbitali p (3 per ciascuno dei due atomi) determina la formazione di 6 MO:

σ , σ^* , π , π^* , π , and π^* .

Molecole diatomiche del secondo periodo

Orbitali molecolari derivanti da orbitali atomici p

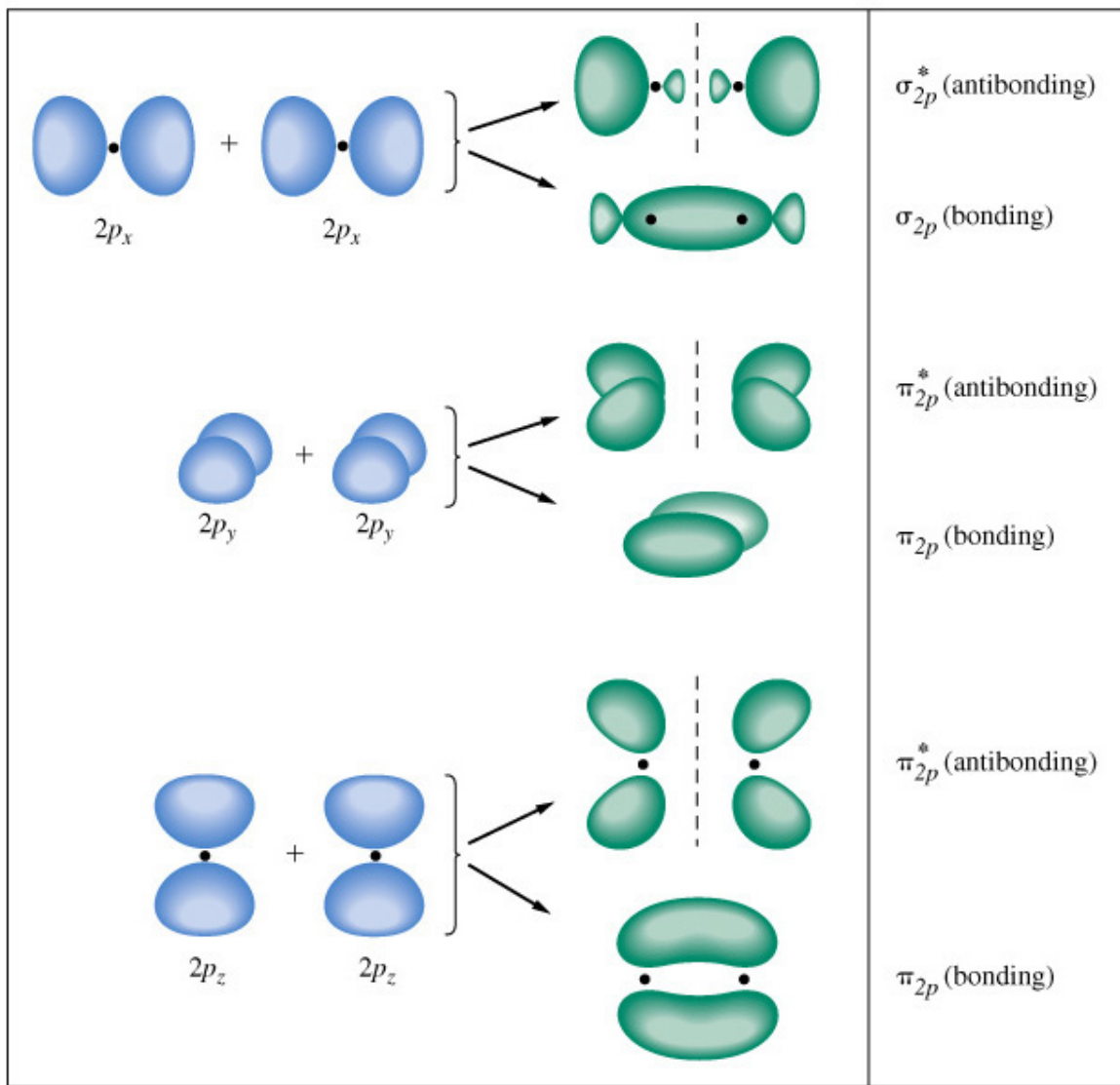
C'è una corrispondenza tra teoria degli orbitali molecolari e teoria del legame di valenza: sovrapporre orbitali atomici (VB) o combinarli (MO) non è sostanzialmente differente.

Come nel caso del VB gli orbitali molecolari di tipo σ hanno energia più bassa di quelli di tipo π in quanto c'è maggiore sovrapposizione tra gli orbitali p orientati lungo l'asse congiungente i due nuclei (legame σ nel VB, orbitali molecolari σ nel MO).

Per lo stesso motivo gli orbitali molecolari di tipo σ^* hanno energia più alta di quelli di tipo π^* .

Molecole diatomiche del secondo periodo

Orbitali molecolari derivanti da orbitali atomici p



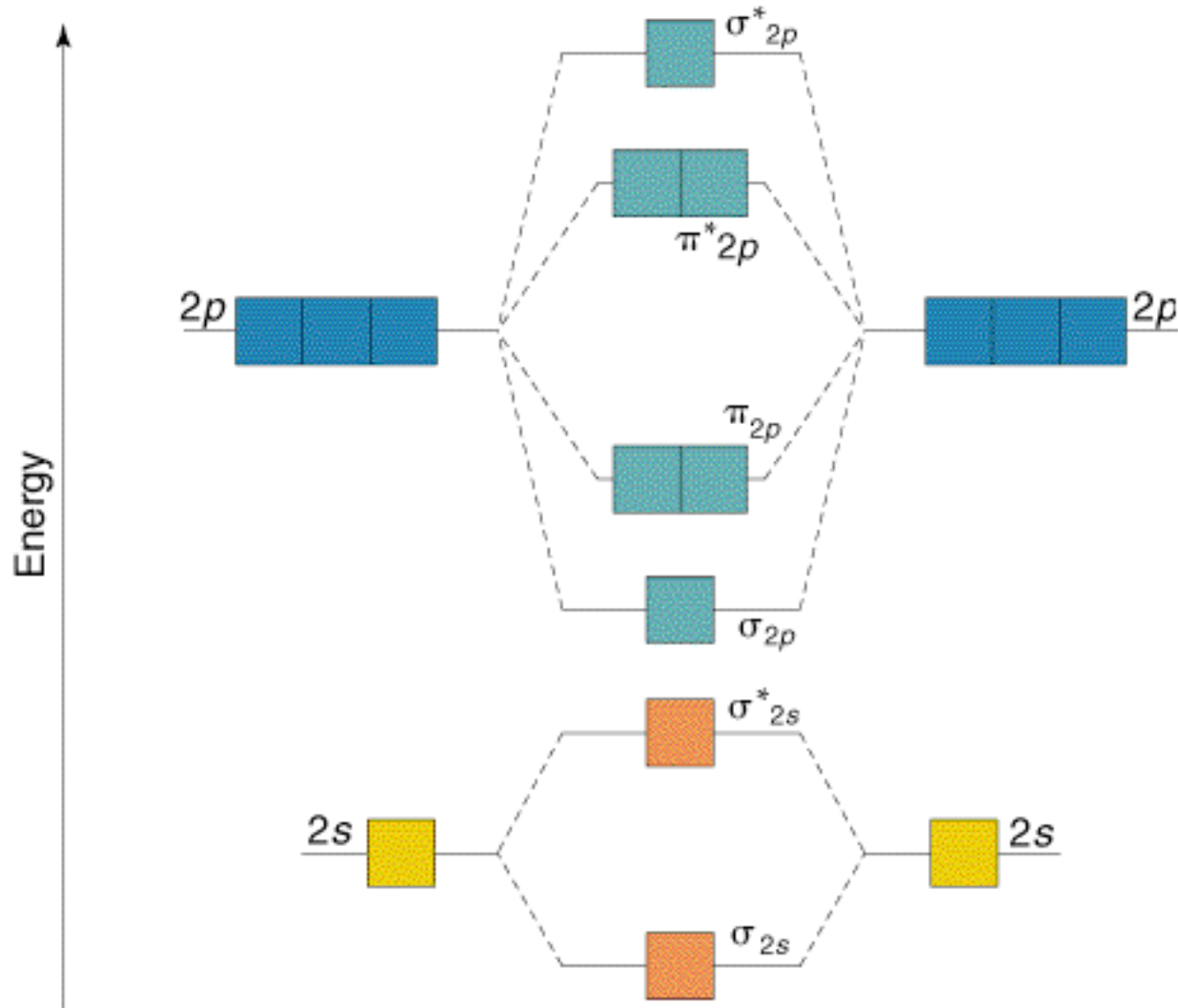
Molecole diatomiche del secondo periodo

Configurazione elettronica da B₂ a Ne₂

- Gli orbitali atomici 2s hanno energia più bassa dei 2p, per questo gli orbitali molecolari σ_{2s} e σ_{2s}^* hanno energia più bassa dei σ_{2p} .
- C'è maggiore sovrapposizione tra gli AO $2p_x$ (che sono disposti lungo l'asse di legame) per questo il σ_{2p} ha energia più bassa dei π_{2p} e ...
- ... lo MO σ_{2p}^* ha energia più alta dei π_{2p}^* .
- Gli MO π_{2p} and π_{2p}^* sono orbitali doppiamente degeneri (ce ne sono due di ciascuno).

Molecole diatomiche del secondo periodo

Configurazione elettronica da B_2 a Ne_2



Molecole diatomiche del secondo periodo

Configurazione elettronica da B₂ a Ne₂

Quando gli AO 2p sono semipieni l'energia dell'AO 2s è vicina a quella del 2p e così aumenta la possibilità che ci sia mescolamento tra i due.

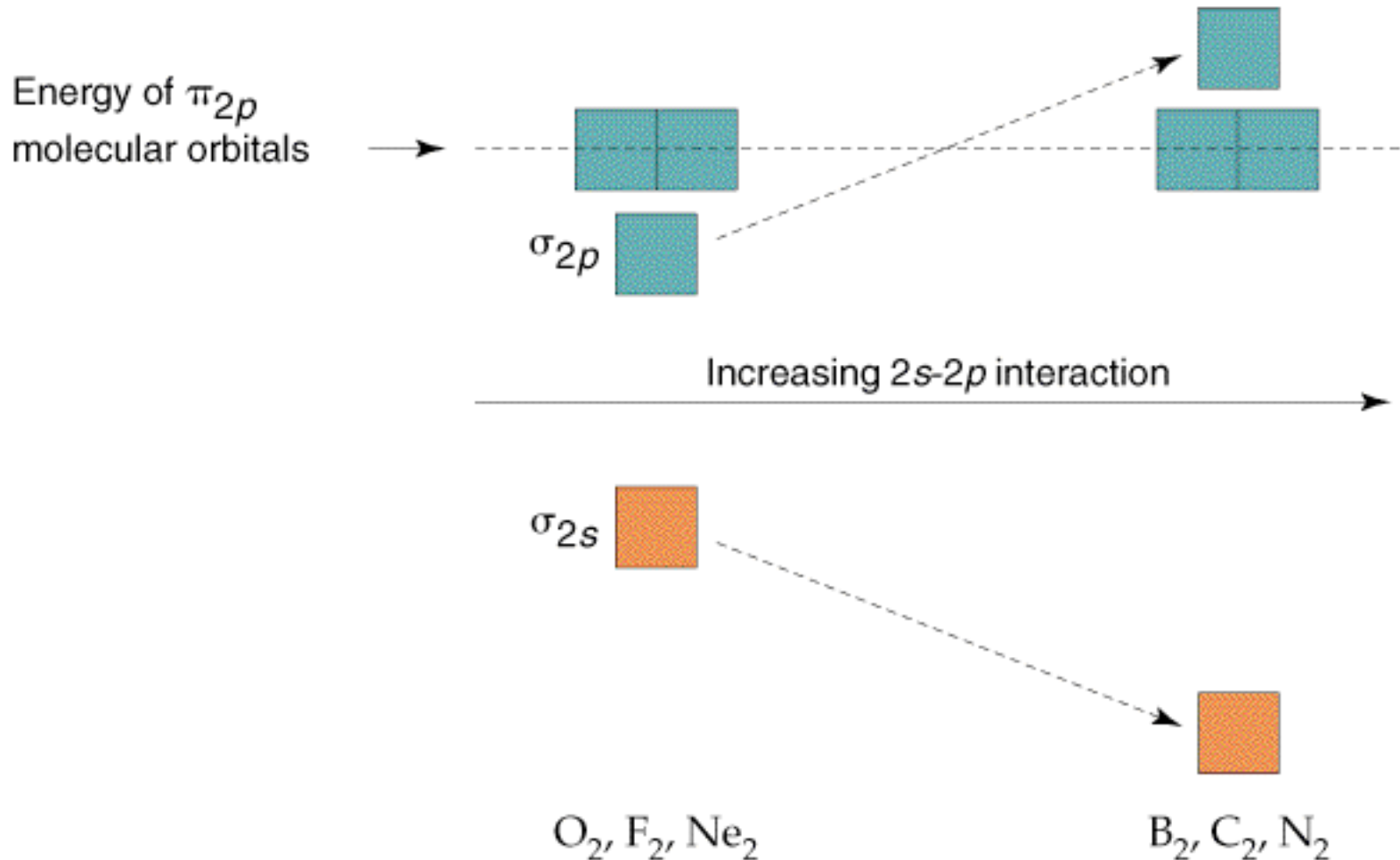
All'aumentare del mescolamento, l'energia del MO σ_{2s} si abbassa mentre quella del σ_{2p} aumenta.

Per B₂, C₂ e N₂ il σ_{2p} ha energia più alta del π_{2p} .

Per O₂, F₂ e Ne₂ il σ_{2p} ha energia più bassa del π_{2p} .

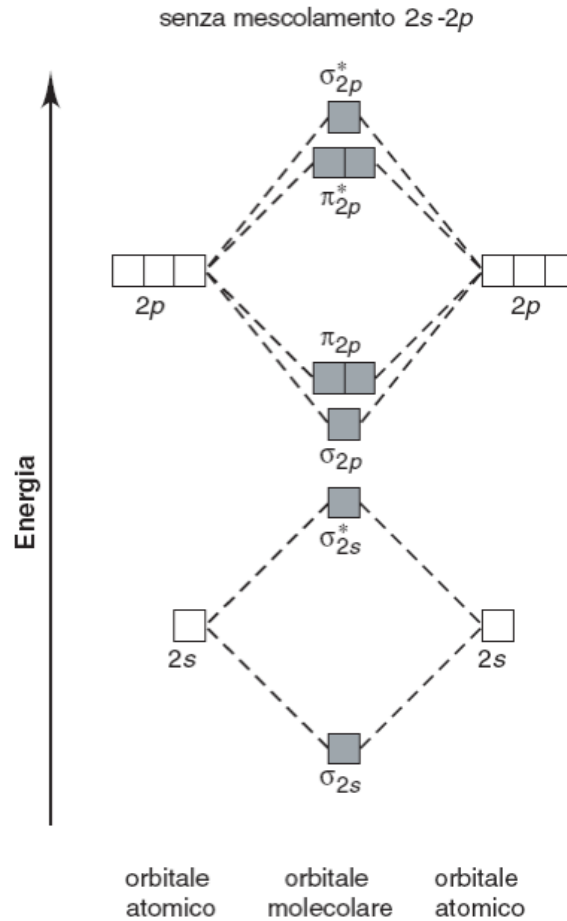
Molecole diatomiche del secondo periodo

Configurazione elettronica da B_2 a Ne_2

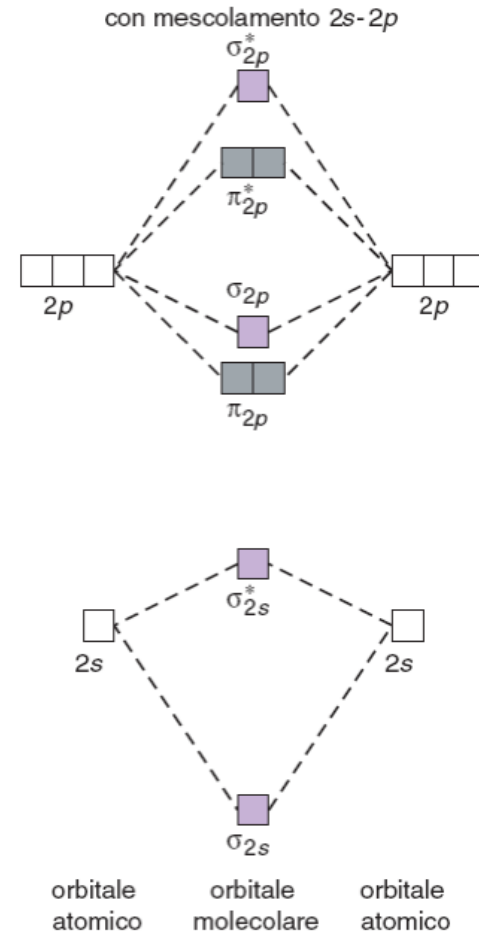


Molecole diatomiche del secondo periodo

Configurazione elettronica da B_2 a Ne_2



A Livelli energetici MO per O_2 , F_2 e Ne_2



B Livelli energetici MO per B_2 , C_2 e N_2

Molecole diatomiche del secondo periodo

Configurazione elettronica da Li₂ a Ne₂

	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
$\sigma_{2p_z}^*$	—	—	—	—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$
$\pi_{2p_{y,x}}^*$	— —	— —	— —	— —	— —	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
σ_{2p_z}	—	—	—	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
$\pi_{2p_{y,x}}$	— —	— —	$\uparrow \uparrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_{2s}^*	—	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_{2s}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
Elettroni:								
legame	2	2	4	6	8	8	8	8
antilegame	0	2	2	2	2	4	6	8
differenza	2	0	2	4	6	4	2	0
Legame:	Singolo	Nessuno	Singolo	Doppio	Triplo	Doppio	Singolo	Nessuno
Distanza (Å)	2.67		1.59	1.24	1.10	1.21	1.42	

Molecole diatomiche del secondo periodo

Configurazione elettronica da B₂ a Ne₂

**L'ordine di legame determina le proprietà del legame.
A parità di atomi legati, è più stabile e più corto il legame della molecola con l'ordine di legame più alto.**

	O₂	O₂⁺	O₂⁺²	O₂⁻	O₂⁻²
Ordine di legame	2	2.5	3	1.5	1

L'energia di legame è ordinata O₂⁺² > O₂⁺ > O₂ > O₂⁻ > O₂⁻²

La lunghezza di legame O₂⁺² < O₂⁺ < O₂ < O₂⁻ < O₂⁻²

Molecole diatomiche del secondo periodo

Configurazione elettronica e proprietà molecolari

La teoria degli orbitali molecolari permette di prevedere le proprietà magnetiche

Ci sono due tipi di comportamento di un composto in un campo magnetico:

- **paramagnetico** (nella molecola ci sono elettroni spaiati): forte attrazione della molecola da parte del campo magnetico;
- **diamagnetico** (nella molecola tutti gli elettroni sono appaiati): debole repulsione della molecola da parte del campo magnetico.



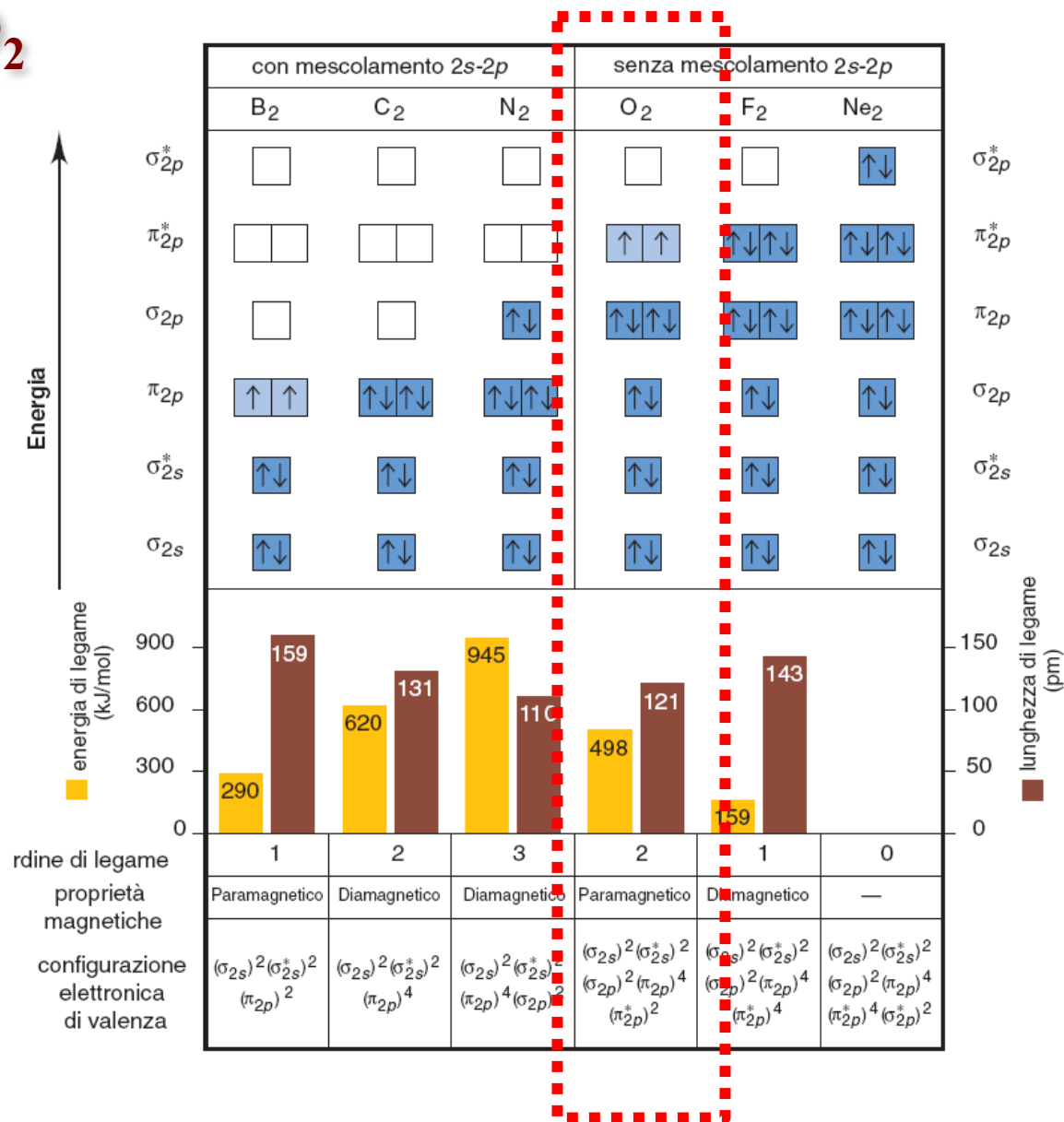
Molecole diatomiche del secondo periodo

Configurazione elettronica e proprietà molecolari

- Sperimentalmente la molecola di O_2 è paramagnetica.
- La struttura di Lewis di O_2 non mostra elettroni spaiati.
- Nemmeno la teoria VB mostra elettroni spaiati.
- La teoria MO di O_2 mostra 2 elettroni spaiati negli orbitali π^*_{2p} .
- Sperimentalmente O_2 ha una lunghezza di legame (1.21 Å) ed un'energia di legame (495 kJ/mol) che indicano un doppio legame.
- La teoria MO indica un ordine di legame = 2 per O_2 .

Molecole diatomiche del secondo periodo

La molecola di O₂

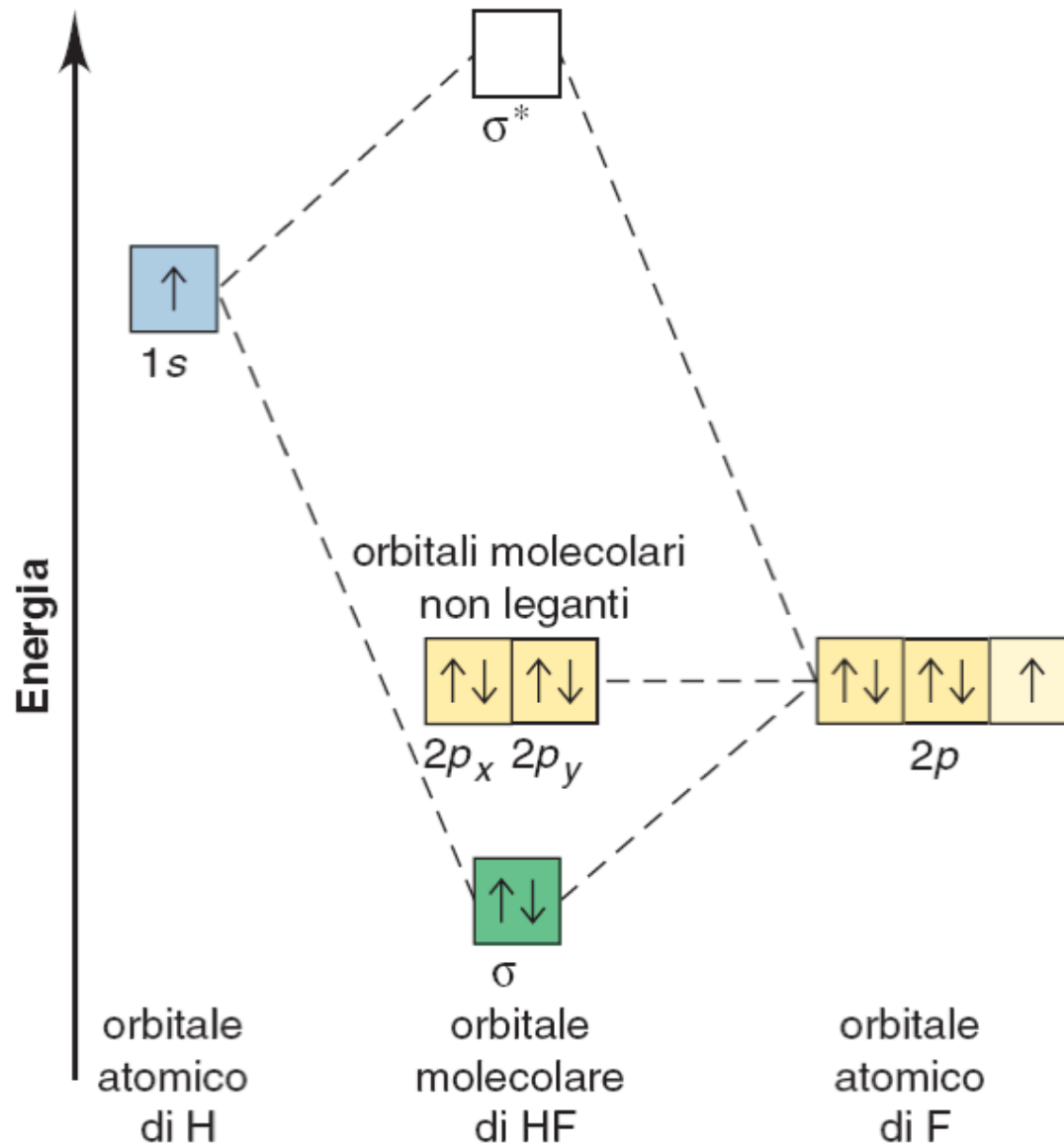


Molecole diatomiche eteronucleari

- Nel caso di molecole eteronucleari non ci sono orbitali atomici corrispondenti da sovrapporre.
- La sovrapposizione si fa allora tra gli orbitali atomici più vicini in energia.
- Nel caso della molecola di HF l'orbitale 1s di H ha energia più alta di tutti gli orbitali di valenza del F.
- Il valore dell'energia dell'orbitale atomico pieno a energia più alta (HOMO) corrisponde all'energia di ionizzazione.
- Quindi l'orbitale atomico di F più vicino al 1s di H è un orbitale 2p.
- Si formano due orbitali molecolari σ_{sp} e σ_{sp}^* e rimangono su F 3 orbitali atomici che non si mescolano.

Molecole diatomiche eteronucleari

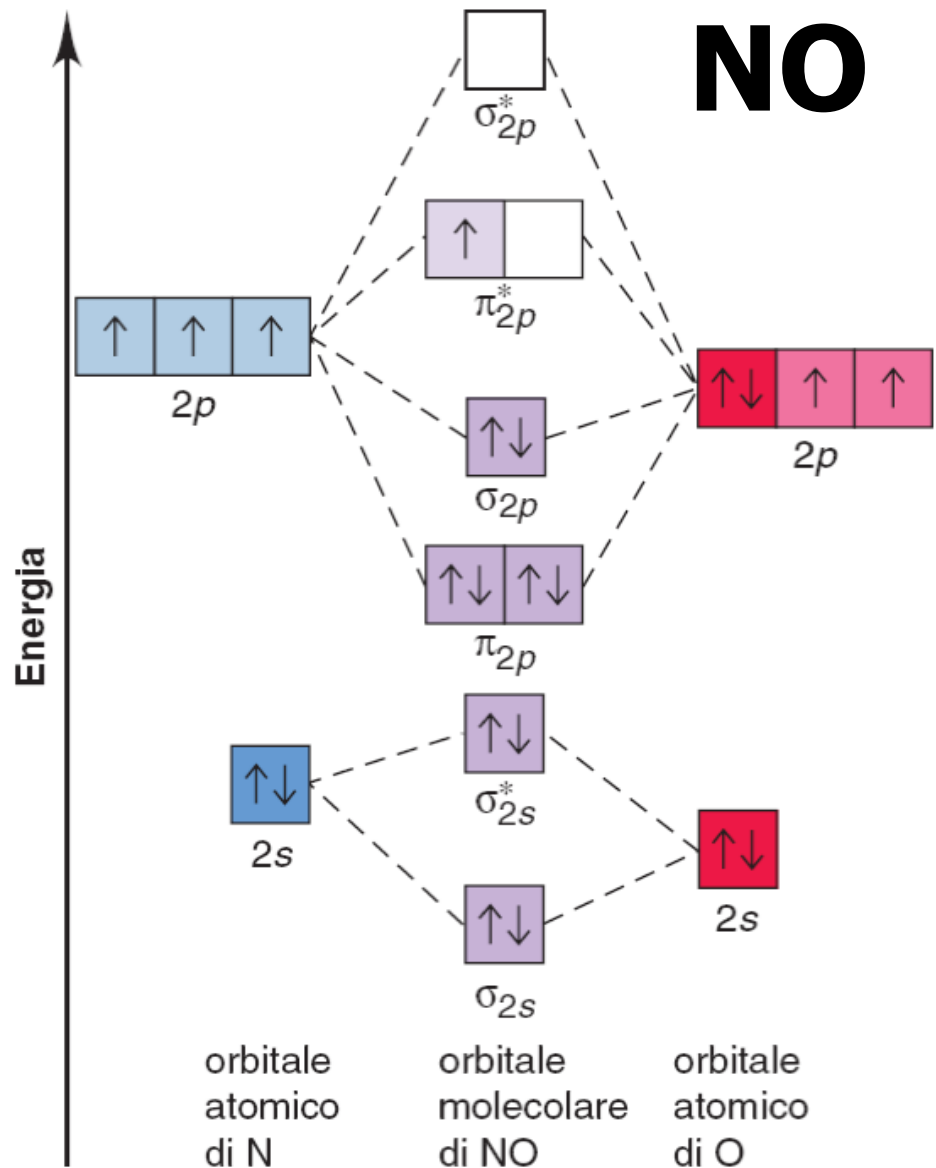
HF



Molecole diatomiche eteronucleari

Anche nel caso della molecola di NO si combinano gli orbitali di energia più simile.

Ma in questo caso si ha la combinazione di orbitali corrispondenti (2s con 2s e 2p con 2p) che hanno energia vicina anche se non identica.



Molecole diatomiche eteronucleari

Polarità di legame.

Quando si ha combinazione di orbitali di energia differente, gli orbitali molecolari che si formano non hanno una forma simmetrica rispetto ai due nuclei.

Gli orbitali leganti contengono più del 50% dell'orbitale atomico di energia minore e quindi avranno una distribuzione spostata verso l'atomo corrispondente. Quelli antileganti l'avranno spostata verso l'altro atomo.

Molecole diatomiche eteronucleari

Polarità di legame.

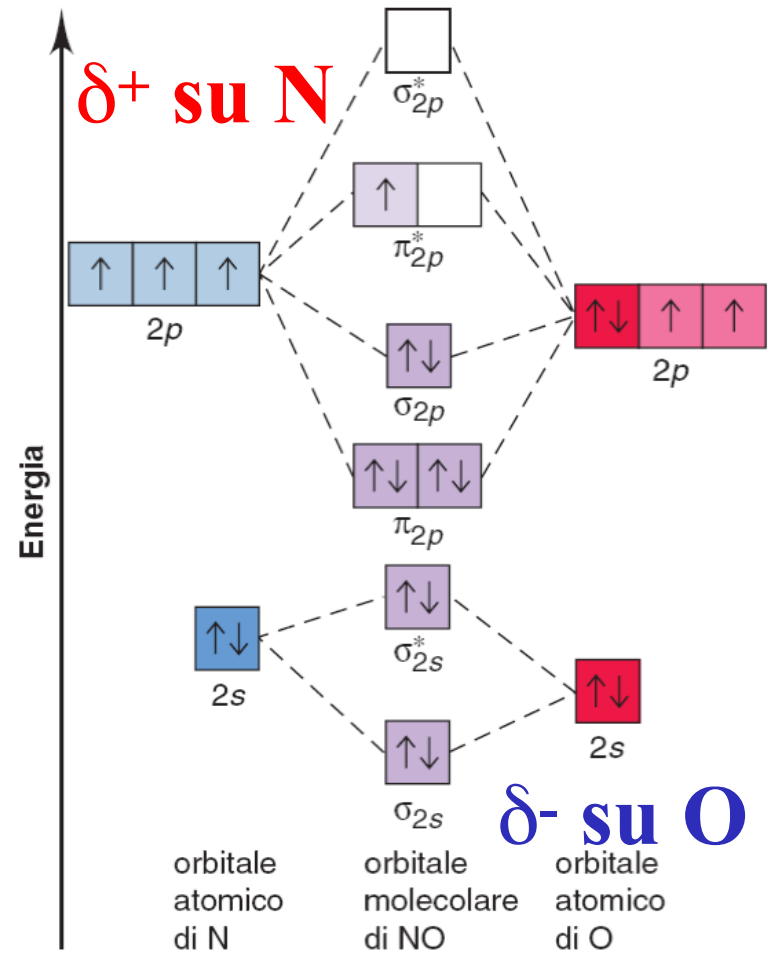
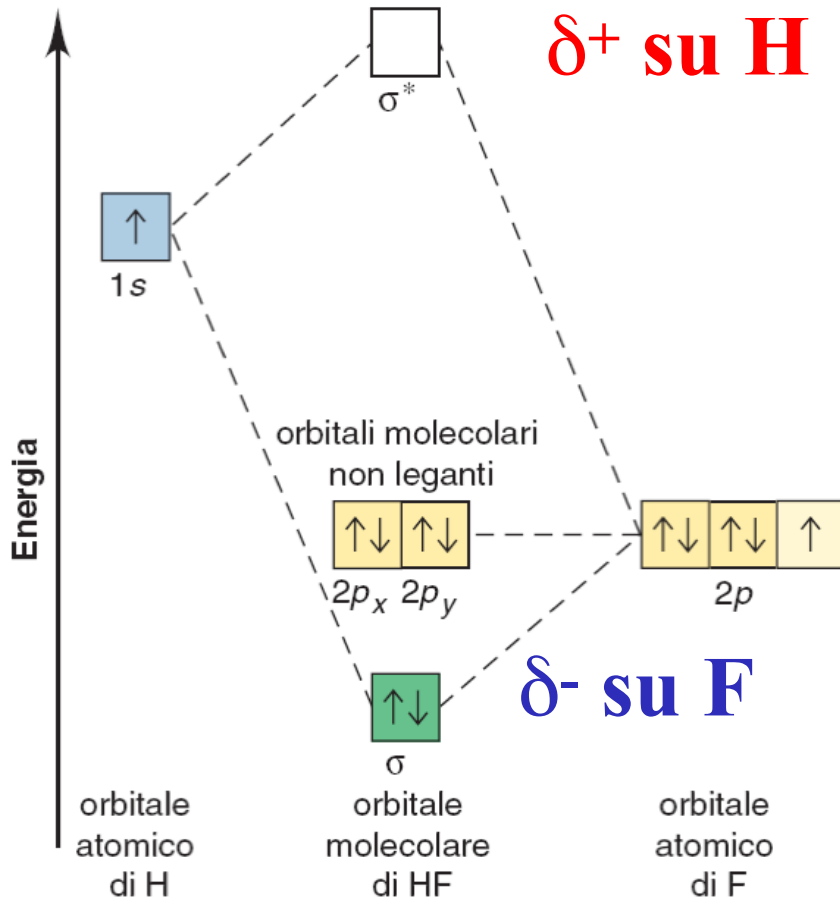
Se la molecola è stabile (ordine di legame > 0), ci sono più elettroni negli orbitali leganti che in quelli antileganti.

In questo modo ci sono più elettroni spostati verso l'atomo con gli AO di più bassa energia.

Il legame quindi è polarizzato con una carica negativa su questo atomo.

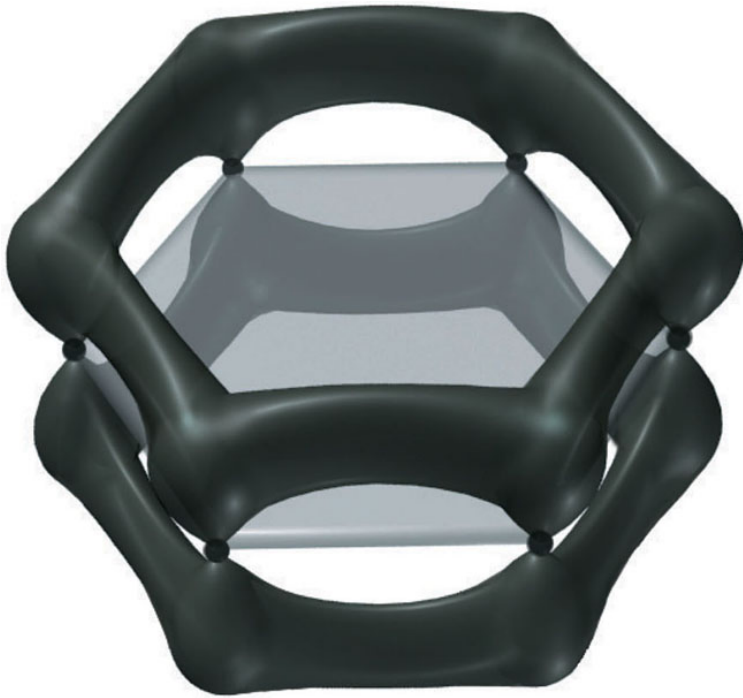
Molecole diatomiche eteronucleari

Polarità di legame.

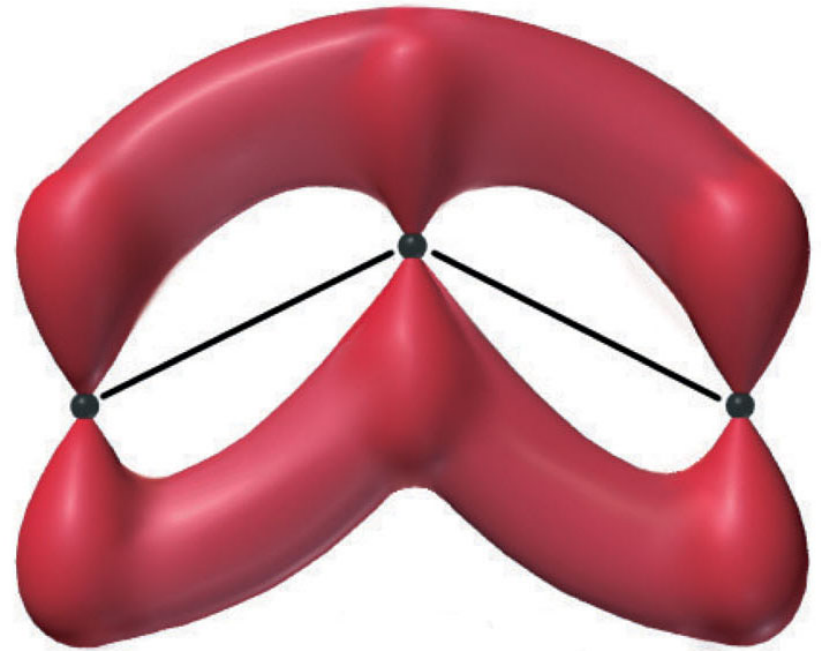


Molecole diatomiche eteronucleari

Orbitali molecolari π delocalizzati



Benzene, C_6H_6



Ozono, O_3