

Teoria degli orbitali molecolari (teoria MO)

Gli elettroni sono descritti da funzioni d'onda dette **orbitali molecolari** che **si estendono sull'intera molecola**.

Gli **orbitali molecolari** si costruiscono a partire dagli **orbitali atomici** appartenenti ai gusci di valenza degli atomi presenti nella molecola.

Gli orbitali sono una **combinazione lineare di orbitali atomici** (LCAO-MO).

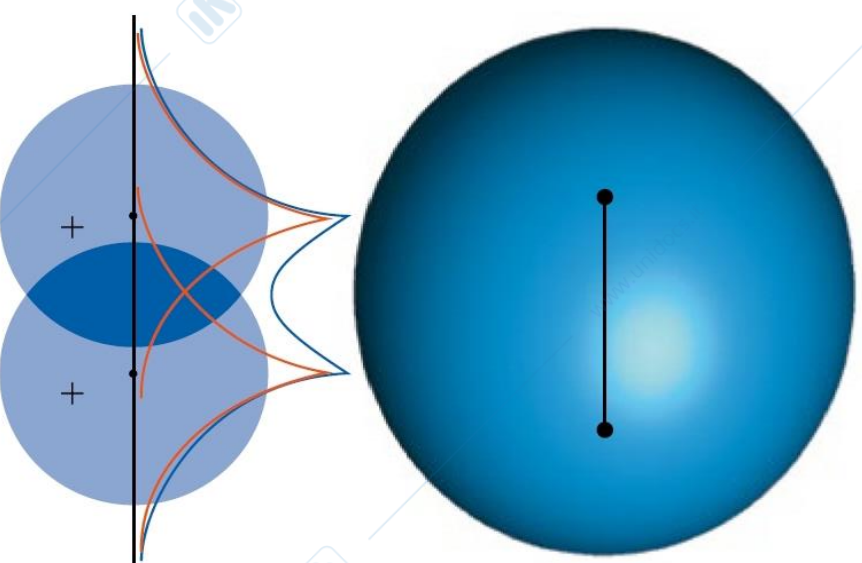
Quando gli orbitali **interferiscono costruttivamente** danno origine a **orbitali leganti**.

Quando gli orbitali **interferiscono distruttivamente** danno origine a **orbitali antilegante**.

N orbitali atomici generano N orbitali molecolari.

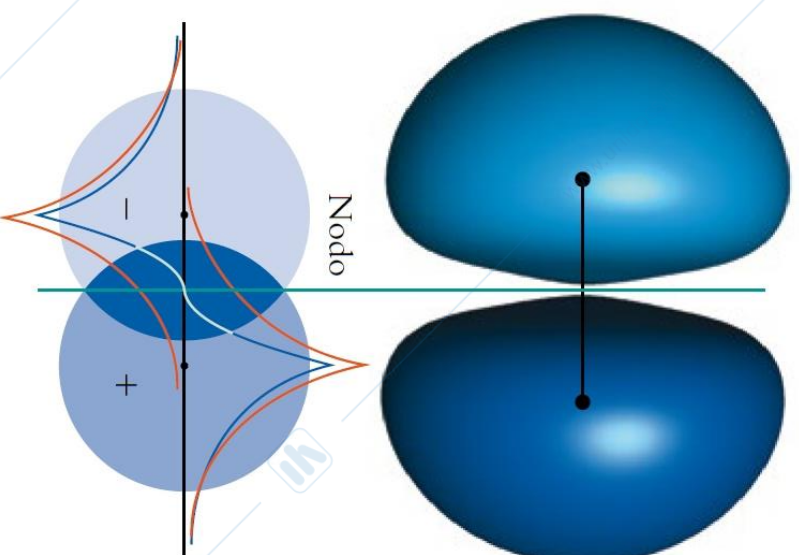
Orbitali 1s – Interferenza costruttiva delle funzioni onda.

$$\psi = \psi_{A1s} + \psi_{B1s}$$

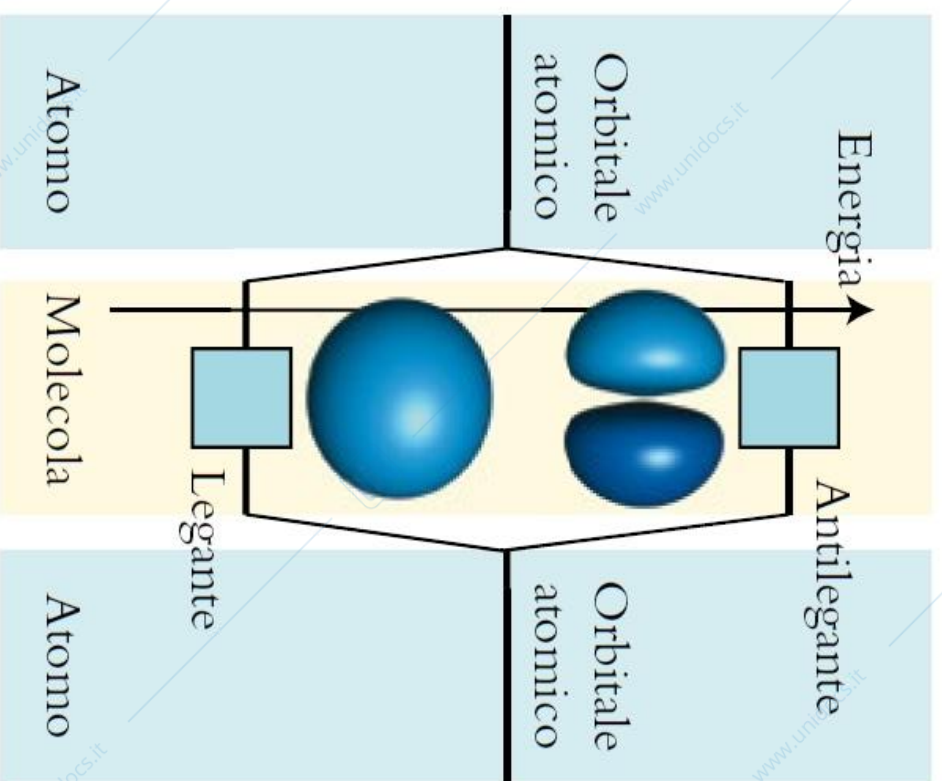


Orbitali 1s – Interferenza distruttiva delle funzioni onda e nodo

$$\psi = \psi_{A1s} - \psi_{B1s}$$



Livelli energetici di **orbitali molecolari leganti e non leganti** ottenibili da due orbitali s.

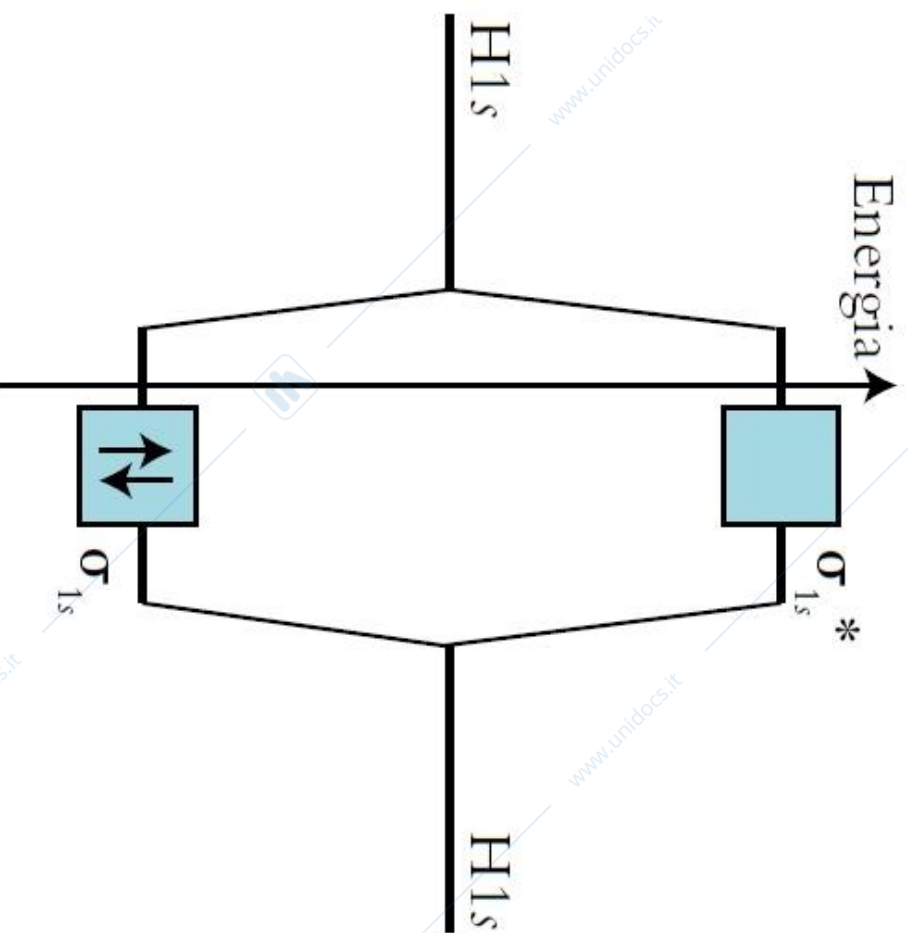


Calcolati gli orbitali molecolari, gli elettroni sono assegnati con lo stesso procedimento adottato per gli orbitali atomici (principio di aufbau):

- Gli elettroni occupano prima gli orbitali con minore energia.
- In ogni orbitale possono stare al massimo due elettroni con spin appaiati (principio di esclusione di Pauli).
- Se sono disponibili più orbitali molecolari con la medesima energia gli elettroni li occuperanno prima singolarmente adottando spin paralleli.

Molecola di idrogeno stabile (legami omonucleari)

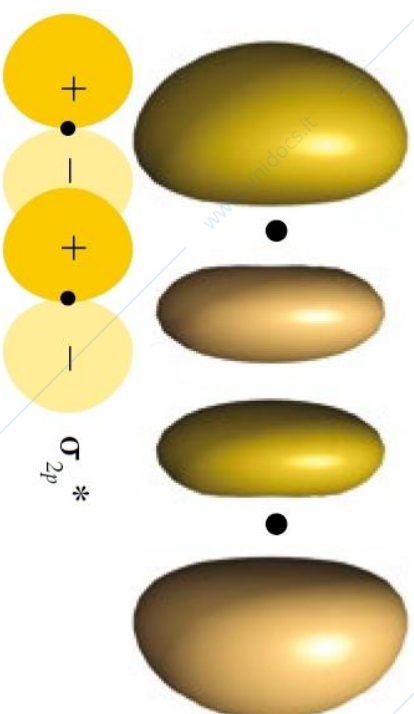
I due elettroni occupano l'orbitale molecolare a più bassa energia (legante).



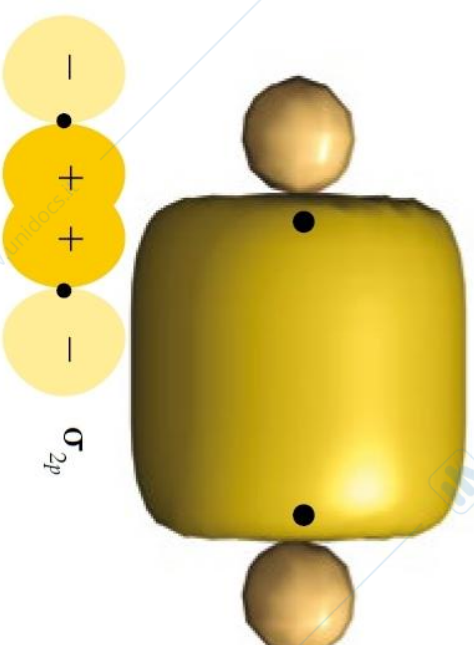
Un orbitale σ è un orbitale molecolare dotato di **simmetria cilindrica** e **privo di piani nodali** che contengano l'asse internucleare.

Due orbitali p possono sovrapporsi formando orbitali σ

Orbitale σ_{2p}^* antilegante
L'orbitale antilegante ha un
nodo tra i due nuclei.



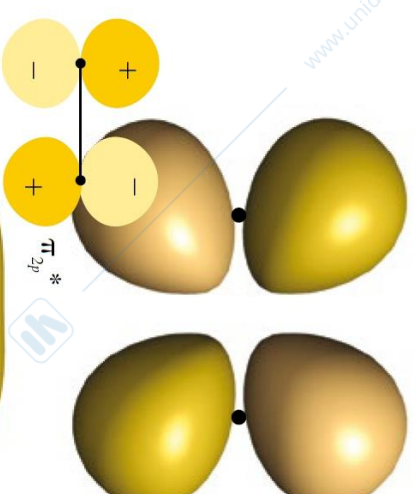
Orbitale σ_{2p} legante



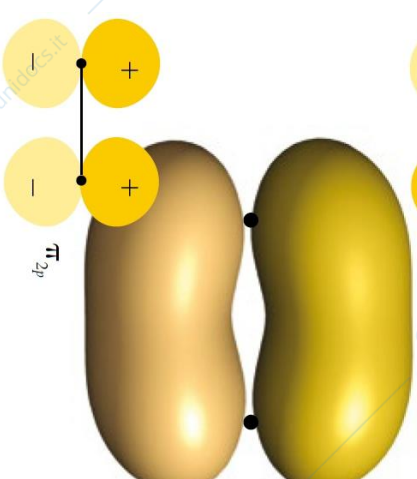
Un orbitale π è un orbitale molecolare caratterizzato da un piano nodale che contiene l'asse internucleare.

Due orbitali p possono sovrapporsi lateralmente dando origine a orbitali π

Orbitale π_{2p}^* antilegante



Orbitale π_{2p} legante mostra un piano nodale interposto tra i nuclei.



Molecole biatomiche (secondo periodo)

Si hanno due orbitali atomici 2s e 6 orbitali atomici 2p, gli orbitali molecolari saranno 8.
due orbitali atomici 2s

⇒ *una coppia orbitali molecolari σ legante e antilegante (σ_{2s} e σ_{2s}^*)*

due orbitali atomici 2p orientati sul medesimo asse

⇒ *una coppia orbitali molecolari σ legante e antilegante (σ_{2p} e σ_{2p}^*)*

quattro orbitali atomici perpendicolari all'asse internucleare 2p

⇒ *due coppie orbitali molecolari π legante e antilegante ($2 \pi_{2p}$ e $2 \pi_{2p}^*$)*

Energia orbitali molecolari – secondo periodo blocco p

Gli orbitali molecolari ottenuti dagli orbitali 2s hanno energia minore degli orbitali ottenuti dagli orbitali 2p.

$$E(\sigma_{2s}), E(\sigma_{2s}^*) < E(\sigma_{2p}), E(\sigma_{2p}^*), E(\pi_{2p}), E(\pi_{2p}^*)$$

Gli orbitali leganti hanno meno energie dei corrispondenti orbitali antileganti.

$$E(\sigma_{2s}) < E(\sigma_{2s}^*) \quad E(\sigma_{2p}) < E(\sigma_{2p}^*) \quad E(\pi_{2p}) < E(\pi_{2p}^*)$$

Ossigeno, fluoro e neon

La presenza di **elettroni appaiati negli orbitali atomi 2p esercita un'azione repulsiva con gli elettroni in 2s separando nettamente le rispettive energie.**

A causa della netta differenza di energia, **gli orbitali molecolari σ 2s (σ_{2s} e σ_{2s}^*) non interagiscono con gli orbitali molecolari σ 2p (σ_{2p} e σ_{2p}^*).**

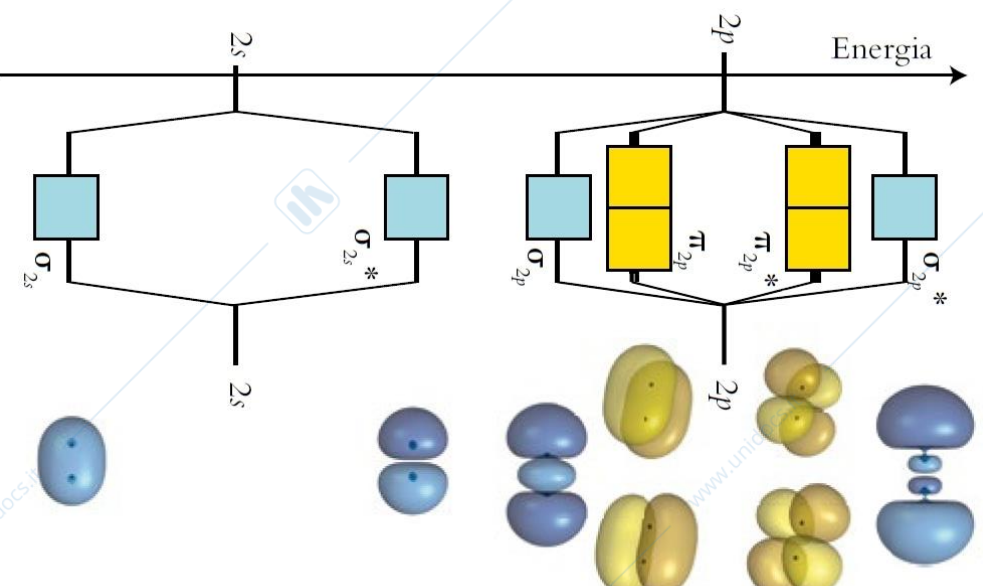
L'interazione tra gli orbitali 2p di testa è maggiore dell'interazione laterale:

$$E(\sigma_{2p}) < E(\pi_{2p}) \quad \text{e} \quad E(\sigma_{2p}^*) > E(\pi_{2p}^*)$$

Le energie degli orbitali molecolari rispettano il seguente ordine

$$E(\sigma_{2s}) < E(\sigma_{2s}^*) < E(\sigma_{2p}) < E(\pi_{2p}^*) < E(\pi_{2p}) < E(\sigma_{2p}^*)$$

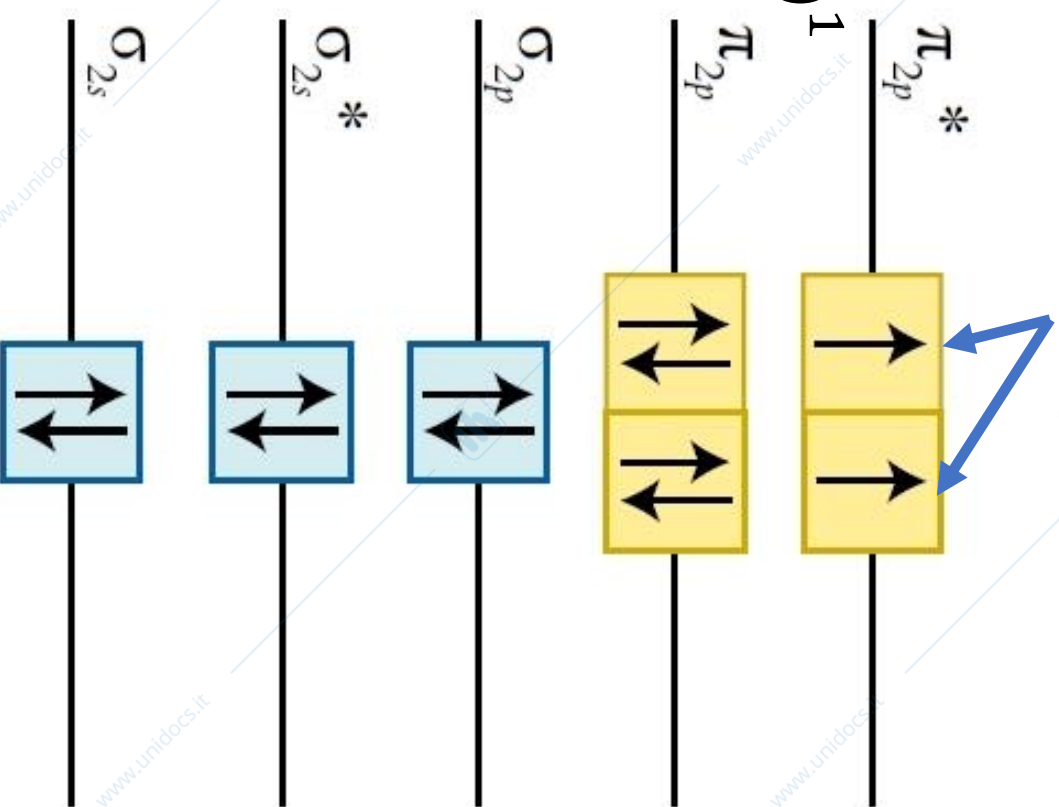
Livelli energetici degli orbitali molecolari per molecole biatomiche omonucleari O_2 e F_2



Ossigeno paramagnetico

$$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^1 (\pi_{2p}^*)^1$$

Due elettroni π_{2p}^* spaiati



Ordine di legame

$$N_e = 8 \quad N_e^* = 4$$

$$b = \frac{1}{2} (N_e - N_e^*) = \frac{1}{2} (8 - 4) = 2$$

Un legame σ + due mezzi legami π

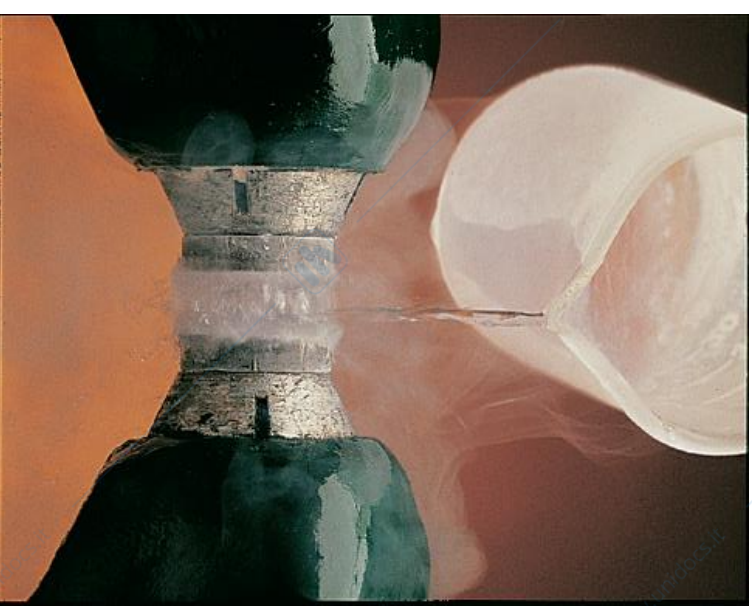
In presenza di un campo magnetico una sostanza paramagnetica si magnetizza con lo stesso verso e direzione del campo magnetico esterno applicato.

Ossigeno a causa dei due elettroni spaiati è paramagnetico.

I dipoli magnetici delle molecole di ossigeno si allineano con il campo magnetico applicato, l'ossigeno è debolmente trattenuto dal campo magnetico.

Il comportamento paramagnetico dell'ossigeno non previsto dalla teoria del legame di valenza e in base alla struttura di Lewis.

L'ossigeno liquido è trattenuto tra i poli di un magnete



Boro, carbonio e azoto

Negli orbitali 2p sono presenti solo elettroni spaiati, le repulsioni tra gli orbitali 2p e 2s sono minime. *L'energia dell'orbitale atomico 2s è molto simile all'energia dell'orbitale 2p.*

Si ha un'interazione tra gli orbitali molecolari σ_{2s} e σ_{2p} :

- *l'energia degli orbitali σ_{2s} e σ_{2s}^* diminuisce*
- *l'energia degli orbitali σ_{2p} e σ_{2p}^* aumenta.*

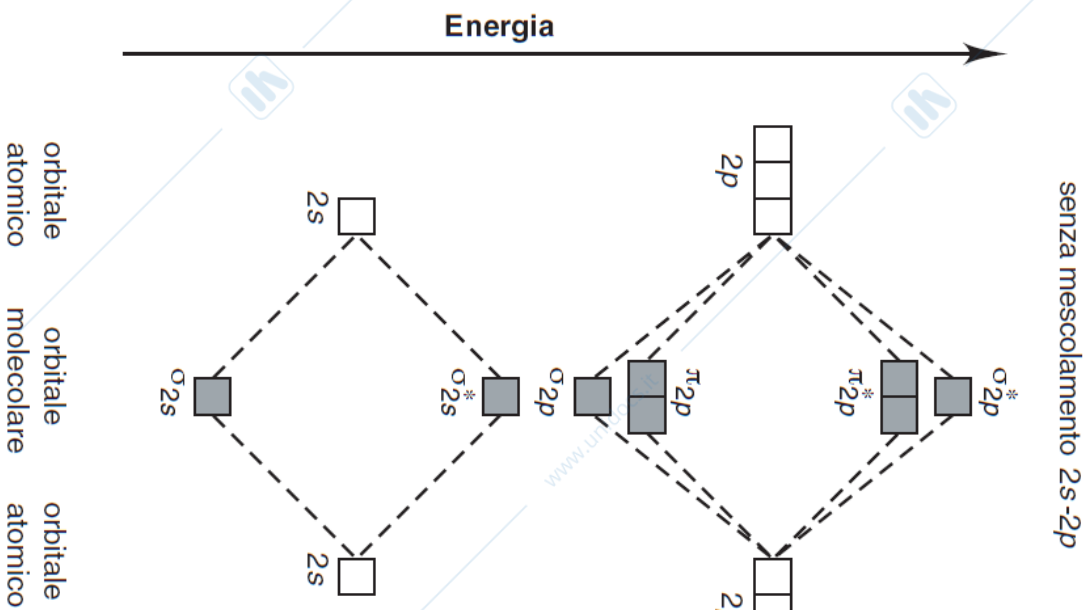
L'energia di σ_{2p} diventa maggiore dell'energia π_{2p}

$$E(\sigma_{2p}) > E(\pi_{2p})$$

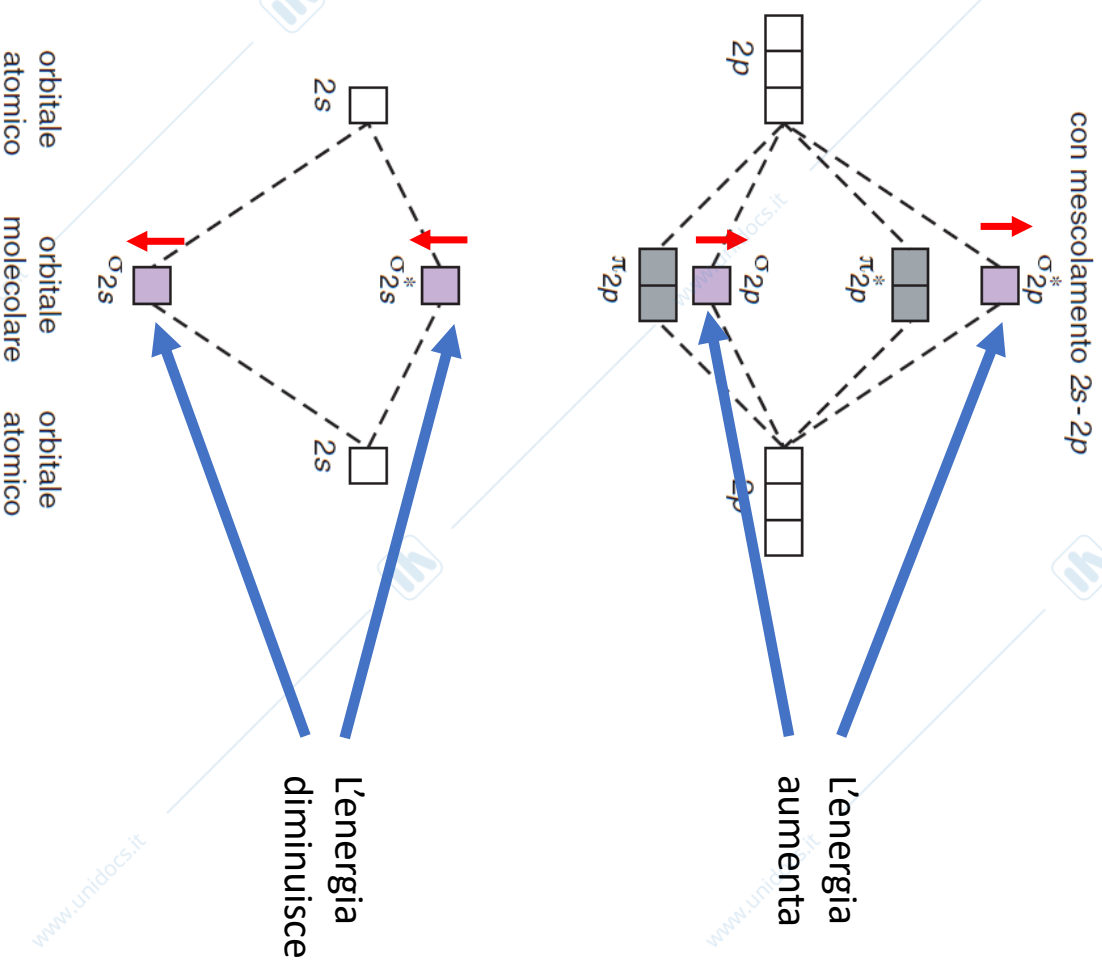
Le energie degli orbitali molecolari rispettano il seguente ordine

$$E(\sigma_{2s}) < E(\sigma_{2s}^*) < E(\pi_{2p}) < E(\sigma_{2p}) < E(\pi_{2p}^*) < E(\sigma_{2p}^*)$$

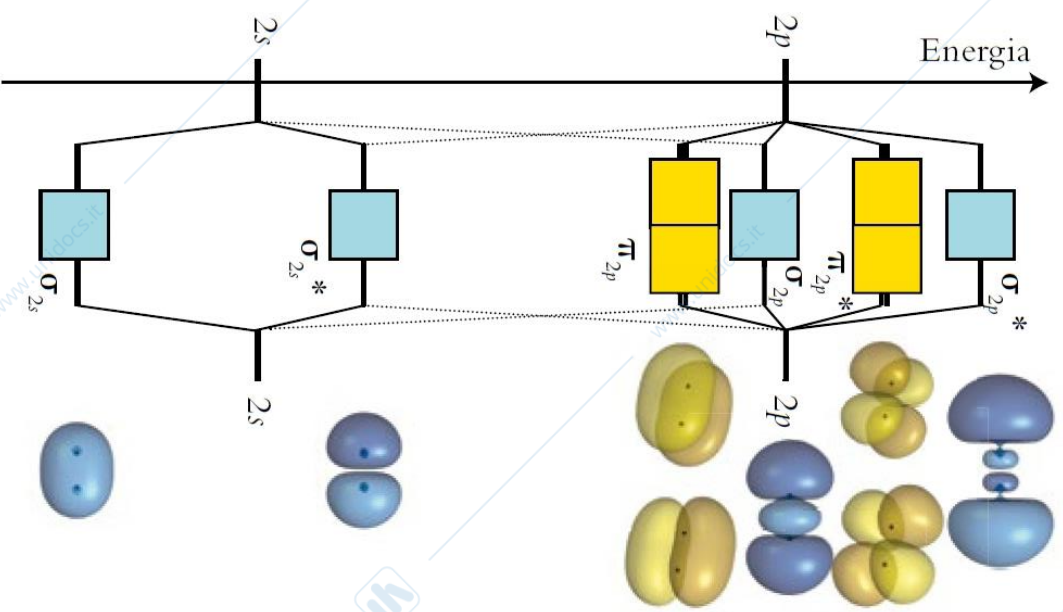
A Livelli energetici MO per O_2 , F_2 e Ne_2



B Livelli energetici MO per B_2 , C_2 e N_2



Livelli energetici degli orbitali molecolari per molecole biatomiche B_2 , C_2 e N_2



Miscelamento 2s-2p

Azoto

$$N_2: (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2$$

$$N_e = 8 \quad N_e^* = 2 \quad b = \frac{1}{2} (8 - 2) = 3$$

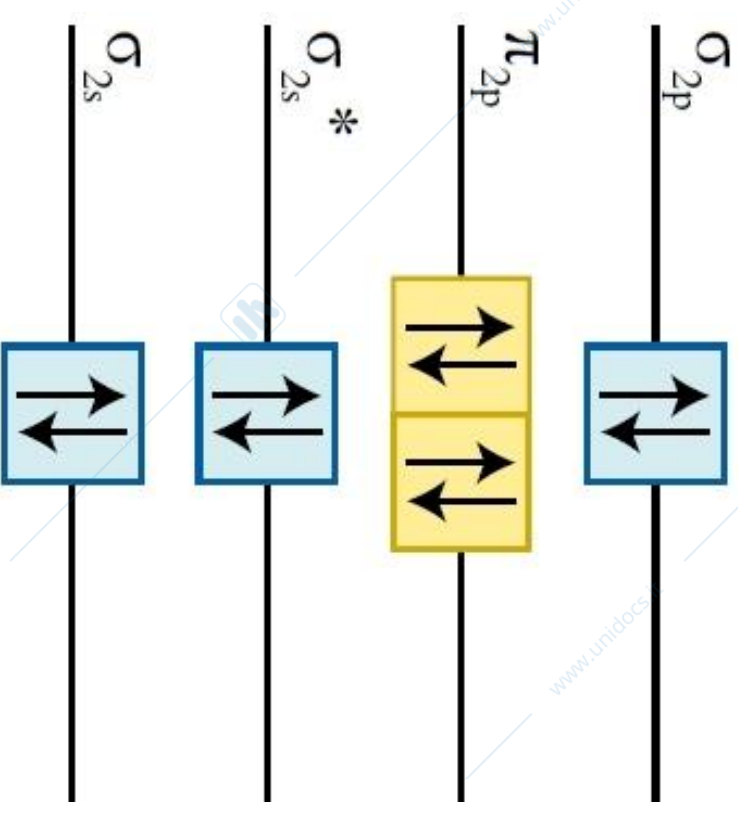
Ordine di legame

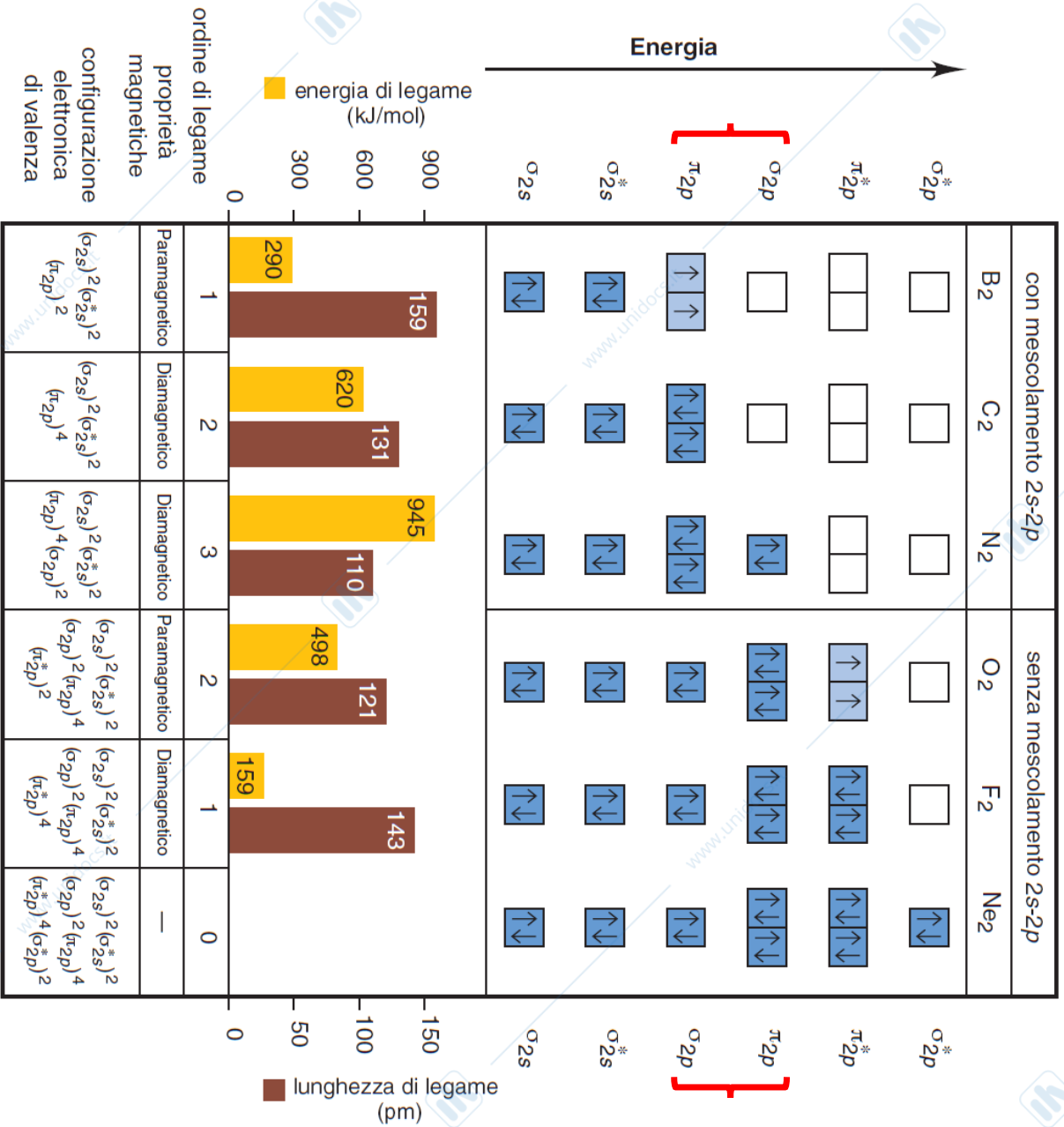
$$b = \frac{1}{2} (N_e - N_e^*)$$

b: ordine di legame

N_e: numero elettroni orbitali leganti

*N_e**: numero elettroni orbitali antileganti



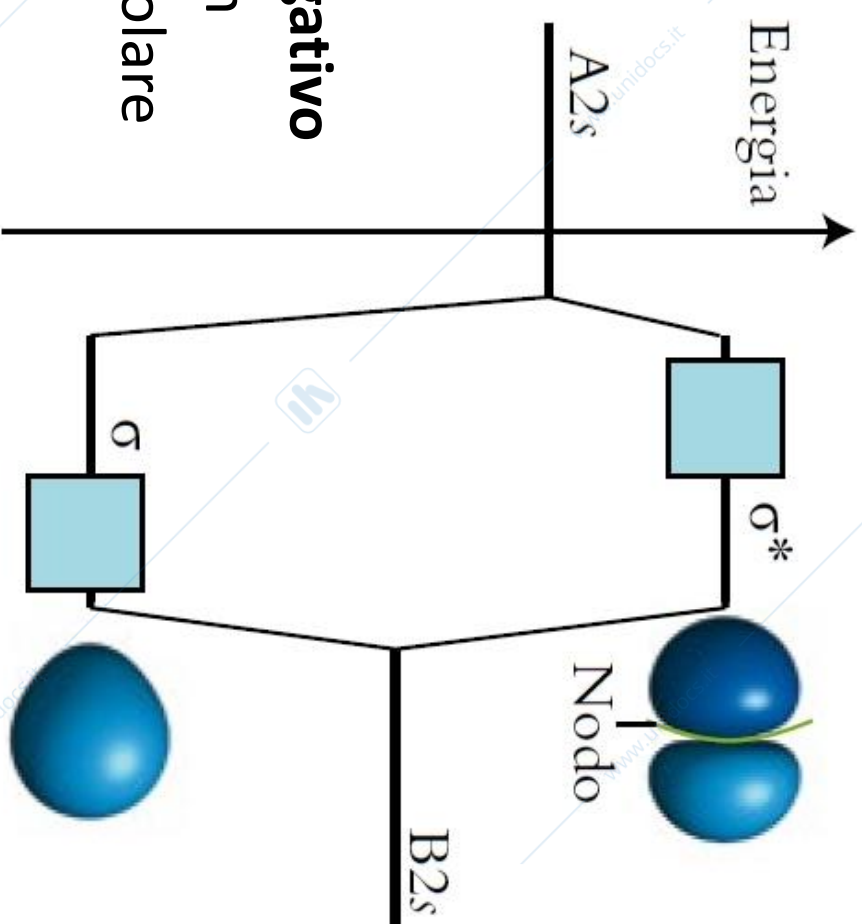


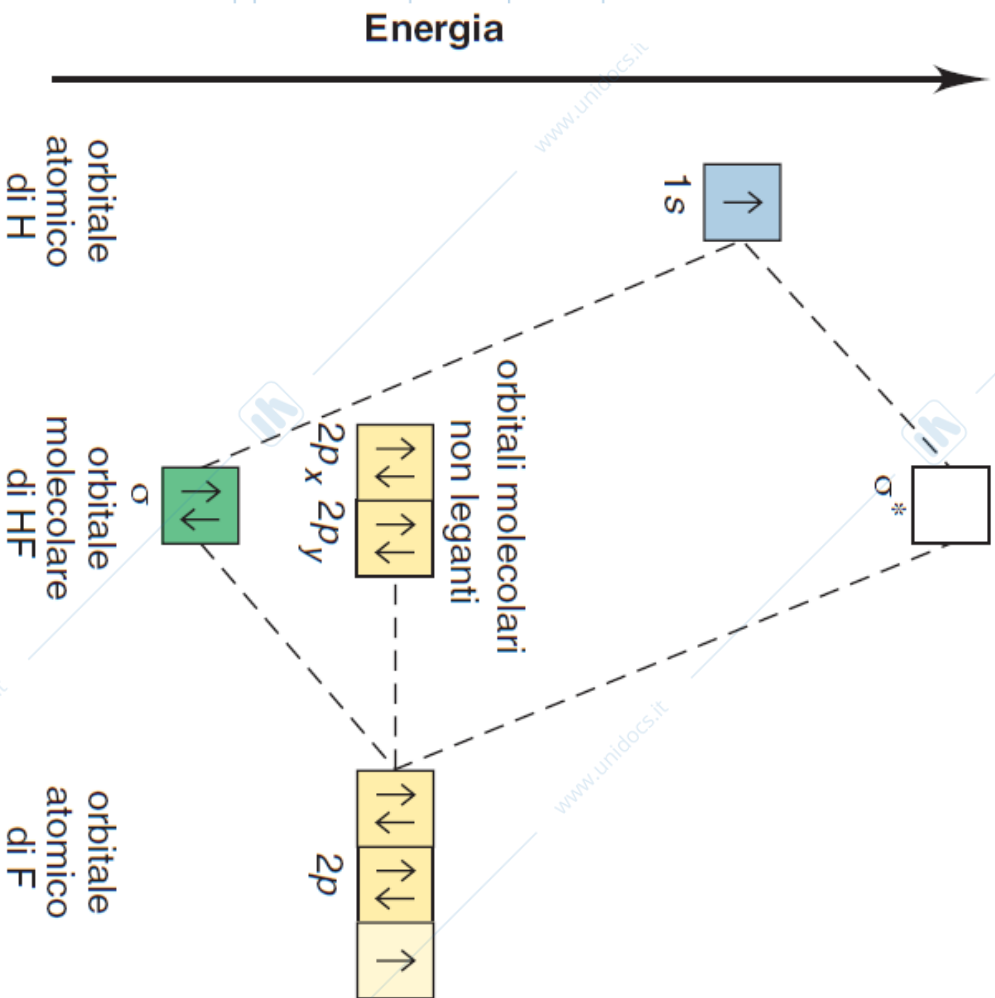
Livelli energetici degli orbitali molecolari σ per una molecola biatomica eteronucleare AB.

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B$$

Legame covalente polare

L'orbitale atomico dell'atomo piú **elettronegativo** ha **energia minore** (B) quindi contribuisce in maggior misura a costituire l'orbitale molecolare di minima energia (legante $c_B > c_A$).

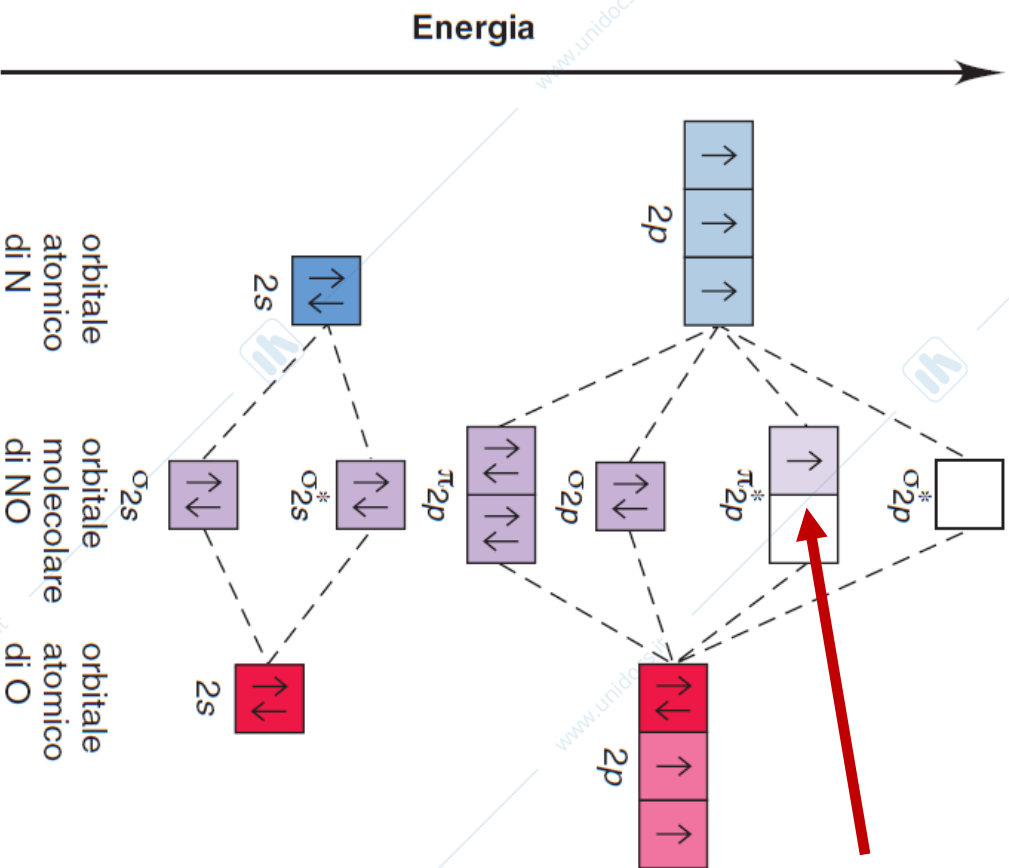




Fluoruro d'idrogeno

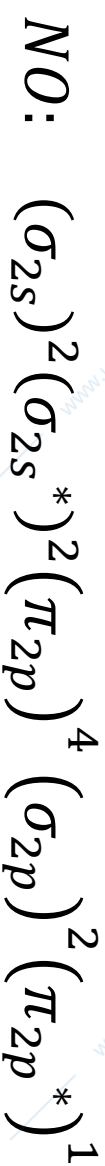
A causa dell'alta carica nucleare effettiva del fluoro, tutti gli orbitali atomici del fluoro hanno una energia minore dell'orbitale $1s$ dell'idrogeno.

L'orbitale $1s$ interagisce solo un orbitale $2p$ formando un orbitale σ .



Monossido d'azoto

L'elettrone spaiato è più vicino all'azoto (orbitale antileggante)



$$b = \frac{N_e - N_e^*}{2} = \frac{8 - 3}{2} = 2,5$$

