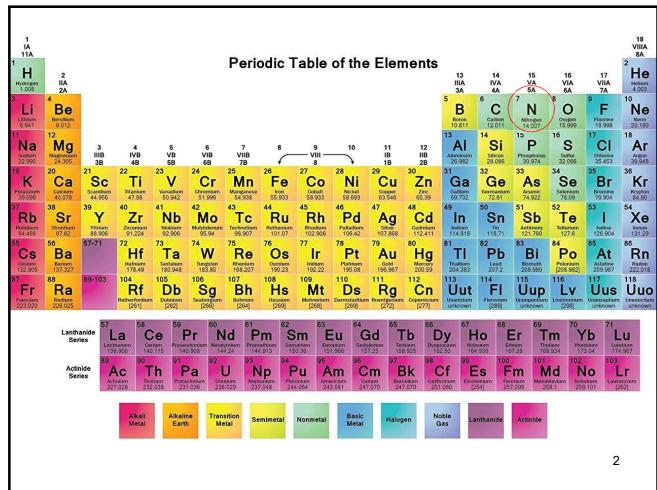


## Molecole biatomiche: Procedimento generale

1. Costruire gli OM con il metodo LCAO. Si possono combinare tra loro solo orbitali atomici che hanno simmetria idonea ed hanno energia simile;
  2. Sistemare gli elettroni di valenza degli atomi in modo da ottenere l'energia complessiva più bassa seguendo il principio di esclusione di Pauli.
  3. Se ci sono orbitali degeneri (cioè con la stessa energia) si segue la regola di Hund

1



2

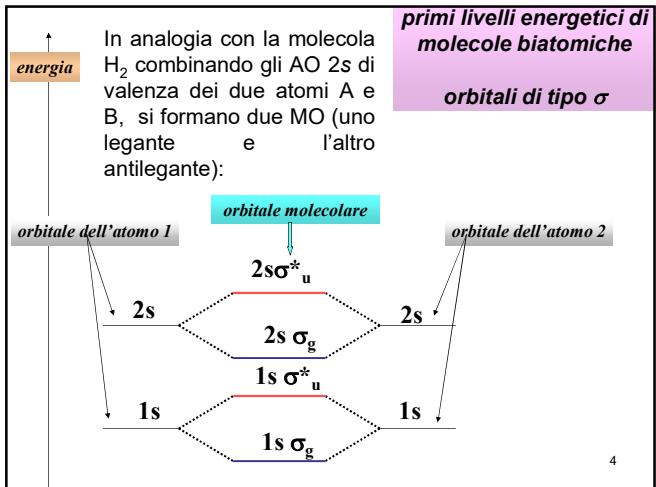
## Molecole biatomiche omonucleari degli elementi della seconda riga

Gli OM delle molecole biatomiche omonucleari degli elementi della seconda riga del sistema periodico, dal litio,  $\text{Li}_2$ , al fluoro,  $\text{F}_2$ , si costruiscono sulla base degli AO esterni di valenza, cioè gli AO interni 1s dello strato K praticamente non partecipano al legame interatomico.

Questa approssimazione è giustificata dalla loro bassa energia rispetto agli AO di valenza e della loro vicinanza al nucleo. In ognuna delle molecole la configurazione elettronica dei quattro elettroni interni dei due nuclei A e B si approssima come

$$KK = (1s_A)^2(1s_B)^2$$

3




---

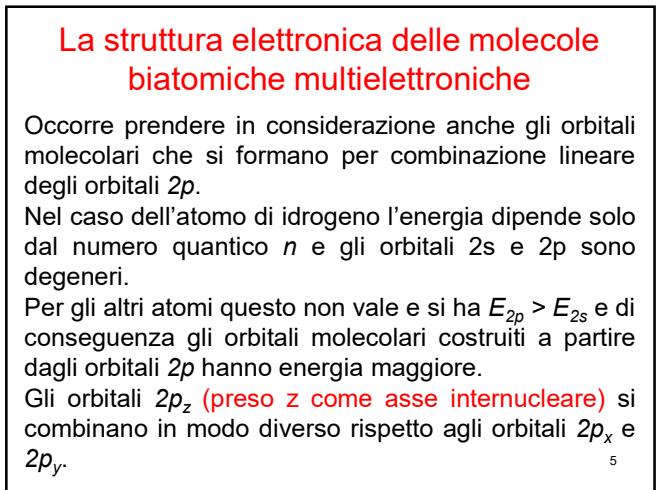
---

---

---

---

---




---

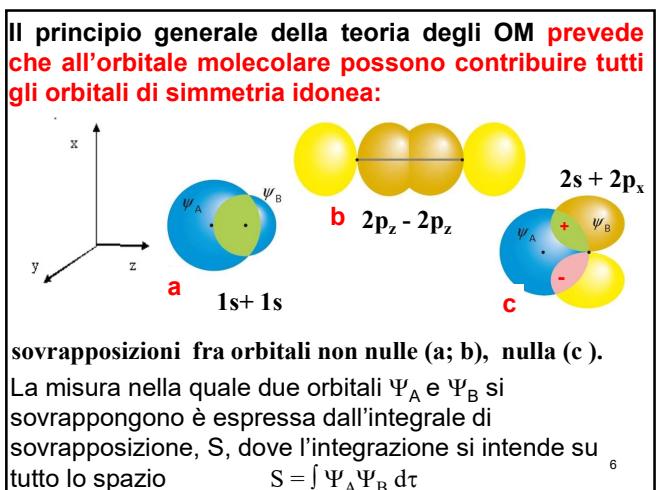
---

---

---

---

---




---

---

---

---

---

---

- Per costruire gli orbitali  $\sigma$  le combinazioni lineari risulteranno da tutti gli orbitali atomici che hanno simmetria cilindrica rispetto all'asse internucleare.
- Se prendiamo come asse internucleare z, gli orbitali 2s e 2p<sub>z</sub> hanno simmetria cilindrica rispetto all'asse di legame. Se supponiamo che questi orbitali s e p abbiano energie diverse, possiamo trattarli separatamente.

7

---



---



---



---



---



---



---

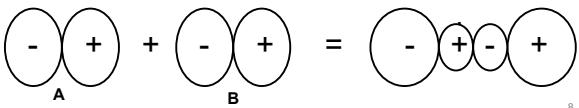


---

**2p<sub>z</sub>** hanno simmetria cilindrica rispetto all'asse di legame, la loro combinazione dà MO di tipo  $\sigma$ . A causa del segni opposti dei lobi destro di 2p<sub>zA</sub> e del lobo sinistro di 2p<sub>zB</sub> la combinazione lineare

$$2p_{zA} + 2p_{zB}$$

presenta un piano nodale tra i nuclei. Percio' la diminuzione di carica tra i nuclei fa sì che questo orbitale sia di antilegame



8

---



---



---



---



---



---

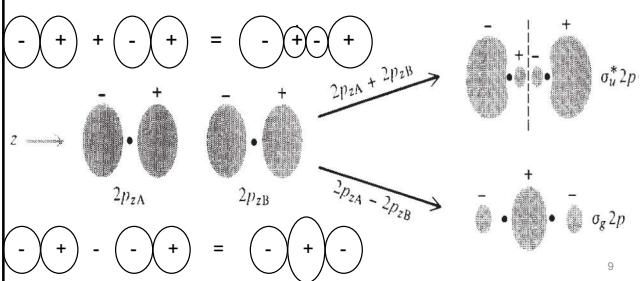


---



---

la combinazione lineare 2p<sub>zA</sub>-2p<sub>zB</sub> al contrario ha un aumento di densità tra i nuclei, e quindi è un orbitale di legame. I due MO sono indicate con  $\sigma_g 2p$  and  $\sigma_u^* 2p$ . Hanno una simmetria cilindrica intorno all'asse internucleare (z).



9

---



---



---



---



---



---



---



---

Configurazione elettronica delle molecole biatomiche omonucleari dall'idrogeno al berillio					
Molecule	Configuration	Dissociation energy, eV	Bond length, Å	Ground state	
	$\sigma_g 1s \quad \sigma_g^* 1s \quad \sigma_g 2s \quad \sigma_g^* 2s$				
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>		2.65	1.06	$^1\Sigma_g$	
H <sub>2</sub>		4.48	0.74	$^1\Sigma_g$	
He <sub>2</sub> <sup>+</sup>		3.1	1.08	$^1\Sigma_u$	
He <sub>2</sub>		Not stable		$^1\Sigma_g$	
Li <sub>2</sub>		1.03	2.67	$^1\Sigma_g$	
Be <sub>2</sub>		Not stable		$^1\Sigma_g$	

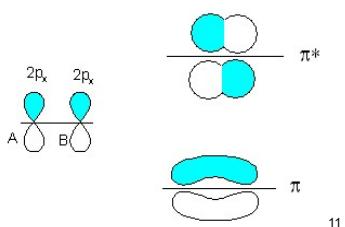
10

**Orbitali di tipo  $\pi$**  Gli orbitali molecolari che si ottengono a partire dagli orbitali atomici  $2p_x$  e  $2p_y$  (perpendicolari all'asse internucleare) non hanno simmetria cilindrica rispetto all'asse internucleare.

In una molecola gli orbitali  $2p_x$ , perpendicolari all'asse internucleare, possono sovrapporsi lateralmente e dare origine a due orbitali di tipo  $\pi$ , di legame ed antilegame. I due orbitali  $2p_y$  si sovrappongono in maniera analoga e danno origine ad altri due orbitali di tipo  $\pi$ , di legame ed antilegame.

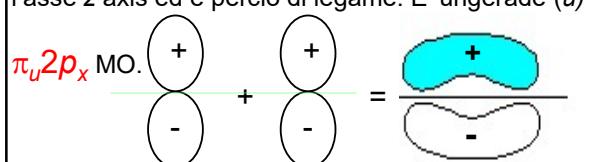
Gli orbitali  $\pi$  sia di legame che di antilegame ottenuti sono degeneri.

L'orbitale  $\pi$  assomiglia ad un orbitale p e possiede una unità di momento angolare orbitale intorno all'asse internucleare



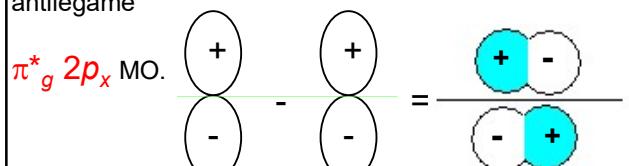
11

la combinazione lineare  $N(2p_{xA} + 2p_{xB})$  dà interferenza costruttiva nella regione internucleare sopra e sotto l'asse z axis ed è perciò di legame. E' ungerade ( $u$ )

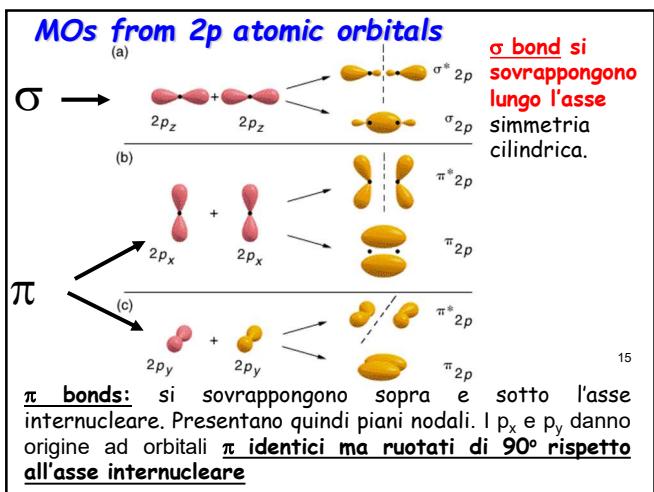
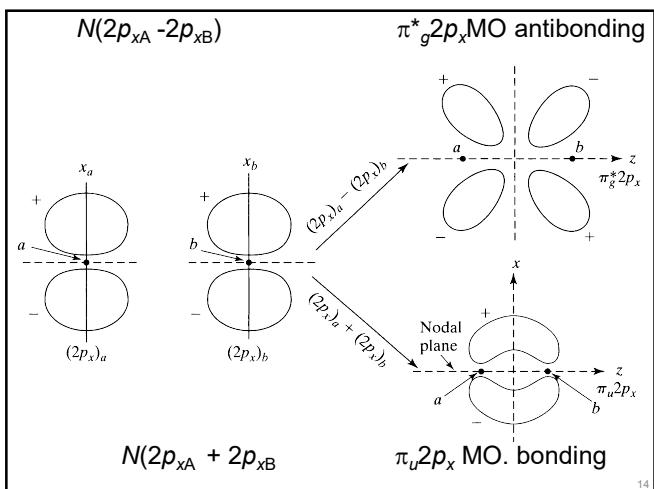
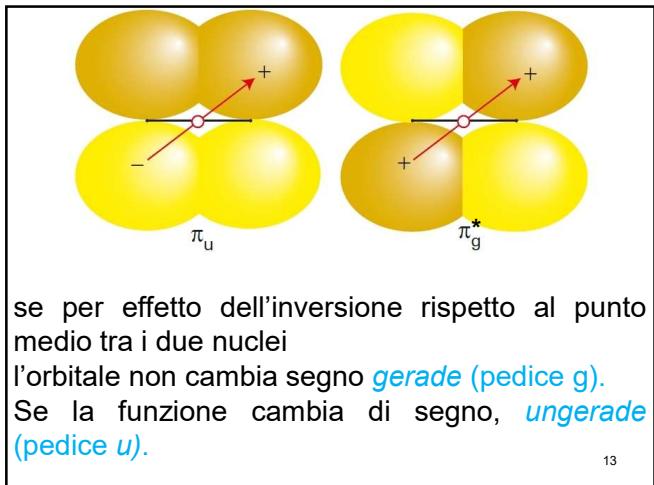


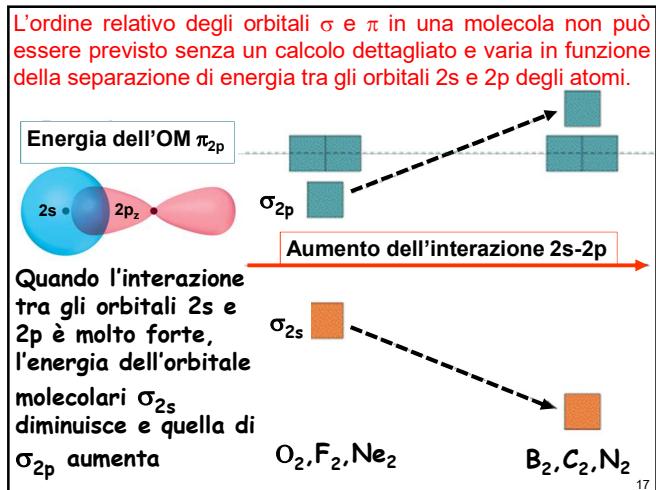
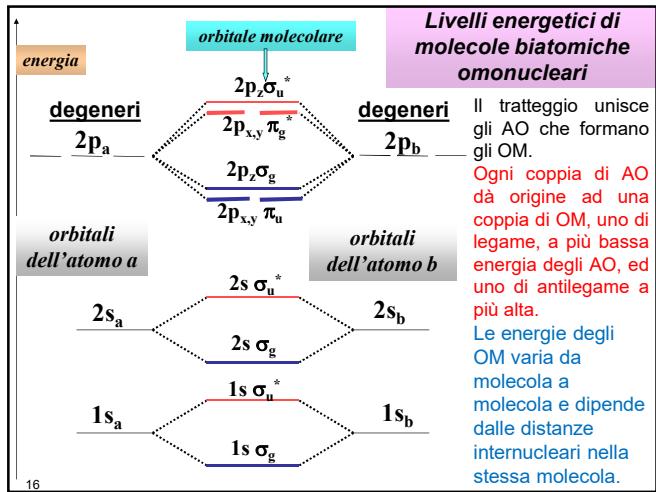
12

la combinazione lineare  $N(2p_{xA} - 2p_{xB})$  dà l'orbitale di antilegame



12





Per  $B_2$ ,  $C_2$ , and  $N_2$  l'interazione è molto forte e l'orbitale  $\sigma_{2p}$  si trova ad energie più alte degli orbitali  $\pi_{2p}$

Large 2s-2p interaction			Small 2s-2p interaction		
$B_2$	$C_2$	$N_2$	$O_2$	$F_2$	$Ne_2$
$\sigma_{2p}^*$	□	□	$\sigma_{2p}^*$	□	□
$\pi_{2p}^*$	□ □	□ □	$\pi_{2p}^*$	1 1	1 1
$\sigma_{2p}$	□	□	$\pi_{2p}$	1 1	1 1
$\pi_{2p}$	1 1	1 1	$\sigma_{2p}$	1	1
$\sigma_{2s}^*$	1	1	$\sigma_{2s}^*$	1	1
$\sigma_{2s}$	1	1	$\sigma_{2s}$	1	1

Bond order: 1, 2, 3, 2, 1, 0  
Bond energy (kJ/mol): 290, 620, 941, 495, 155, —  
Bond length (Å): 1.59, 1.31, 1.10, 1.21, 1.43, —  
Magnetic behavior: Paramagnetic, Diamagnetic, Diamagnetic, Paramagnetic, Diamagnetic, —

18

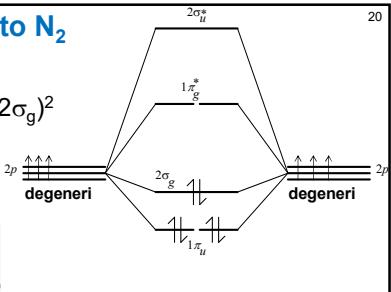
Periodic Table of the Elements

19

## La molecola di azoto N<sub>2</sub>

Z asse di legame

$$\text{KK } (1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2$$



$$\text{KK } (\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p_y)^2(\pi_u 2p_x)^2(\sigma_g 2p_z)^2(\pi_g^* p_y)(\pi_g^* p_x)(\sigma_u^* 2p_z)$$

20

Periodic Table of the Elements

21

KK ( $1\sigma_g$ )<sup>2</sup> ( $1\sigma_u^*$ )<sup>2</sup> ( $2\sigma_g$ )<sup>2</sup> ( $1\pi_u$ )<sup>4</sup> ( $1\pi_g^*$ )<sup>2</sup> ( $4\sigma_u^*$ ) **configurazione di O<sub>2</sub>**  
 OM ordinati nel diagramma secondo le energie.

Le energie degli OM di valenza della O<sub>2</sub> sono diverse da quelle di N<sub>2</sub>.  $3\sigma_g$  è più basso di  $1\pi_u$ .

I due elettroni addizionali vanno nei due MO degeneri (cioè hanno la stessa energia)  $1\pi_g^*$  anti-leganti.  
 I due elettroni nei due diversi MO hanno spin paralleli

I due elettroni nei due diversi  $2\pi^*$  (orbitali di antilegame) hanno spin paralleli. Per cui possiamo prevedere che la molecola O<sub>2</sub> abbia un momento angolare di spin risultante, S=1 (**stato di tripletto**).  
 L'ossigeno è paramagnetico

- Il paramagnetismo è una proprietà di quei materiali che presentano un momento magnetico intrinseco, quali appunto l'ossigeno.
- Se esaminiamo la struttura elettronica secondo il modello MO vediamo che il momento magnetico netto della molecola è dovuto alla presenza nella molecola biatomica di due elettroni non accoppiati (spin parallelo) nei livelli energetici più elevati  $2\pi^*$  (orbitali di antilegame) degeneri che fornisce un momento magnetico netto non nullo alla molecola di ossigeno: S=1 (stato di tripletto).<sup>24</sup>

- **Ordine di legame:** misura del legame netto di una molecola biatomica;  $b = \frac{1}{2} (N - N^*)$

$N$  = numero di elettroni negli orbitali di legame

$N^*$  = numero di elettroni negli orbitali di antilegame

Ogni coppia di elettroni in un orbitale di legame aumenta l'ordine di legame di 1 ed ogni coppia in un orbitale di antilegame lo diminuisce di 1.

25

---



---



---



---



---



---



---



---



---

### Valutare l'ordine di legame per $N_2$ e per $O_2$

$N_2$ ,  $b = \frac{1}{2} (8-2) = 3$  : $N \equiv N:$

$O_2$ ,  $b = 2$   $O=O$

$N_2$  KK  $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u^*)^2 (1\pi_u)^4 (2\sigma_g)^2$

$O_2$  KK  $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u^*)^2 (2\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g^*)^2$

26

---



---



---



---



---



---



---



---



---

- La teoria OM prevede che  $O_2$  abbia due spin elettronici spaiati: è un componente reattivo....agente ossidante (23.1% aria)..ROS...
- $N_2$  è il componente preponderante dell'aria (75,5%): è molto stabile (ha un triplo legame)..per esempio la fissazione dell'azoto cioè la riduzione di  $N_2$  ad  $NH_3$  è una reazione biochimica che richiede moltissima energia derivata dal metabolismo.. solo alcuni batteri sono capaci di compierlo rendendo disponibile l'azoto come ammoniaca alle piante

27

---



---



---



---



---



---



---



---



---

- L'ordine di legame si correla sia con la lunghezza sia con la forza di legame.

Per i legami tra gli atomi di una coppia di elementi:

- Quanto maggiore è l'ordine di legame tanto più corto e' il legame e quindi tanto maggiore e' la forza di legame che si deduce dalla sua energia di dissociazione  $D_0$ .

legame	Ordine	$R_e$ (pm)	$D_0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
H-H	1	74.14	432.1
N-N	3	109.76	941.7
HCl	1	127.45	427.7
C-C	1	154	368
C=C	2	134	720
C≡C	3	120	962

28

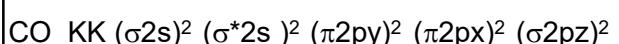
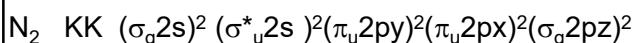
	Li <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$\sigma_{2p_z}^*$	—	—	—	—	—	$\sigma_{2p_z}^*$	—	↑↓
$\pi_{2p_{y,x}}^*$	—	—	—	—	—	$\pi_{2p_{y,x}}^*$	↑↑	↑↑↑↑
$\sigma_{2p_z}$	—	—	—	—	↑↑	$\pi_{2p_{y,x}}$	↑↑	↑↑↑↑
$\pi_{2p_{y,x}}$	—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

Per B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> l'interazione è molto forte e l'orbitale  $\sigma_{2p}$  si trova ad energie più alte degli orbitali  $\pi_{2p}$

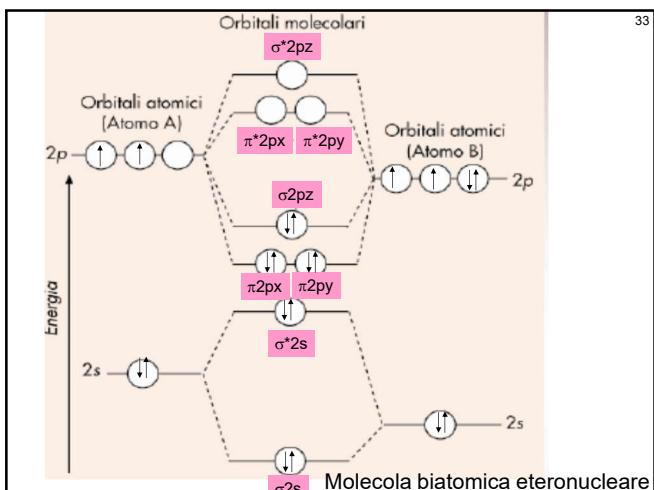
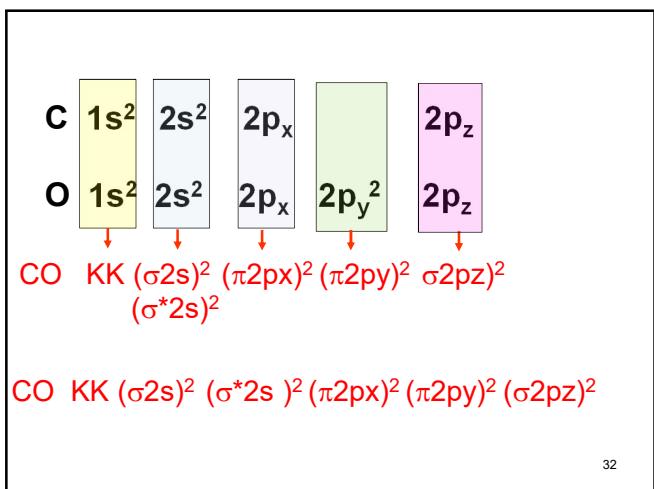
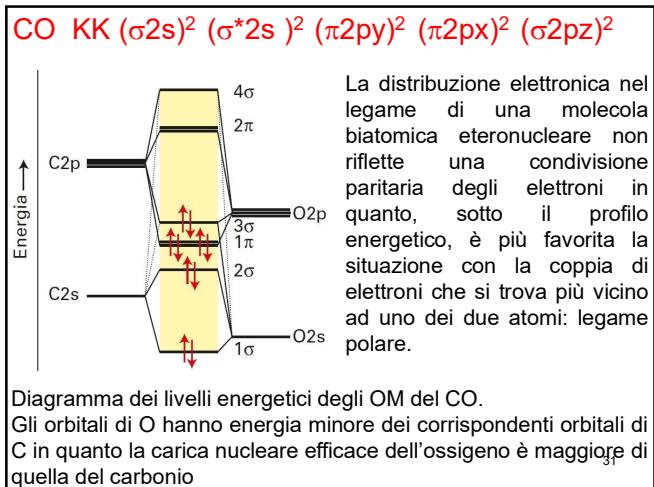
29

### molecole eteronucleari

La teoria degli orbitali molecolari può essere estesa anche alle molecole eteronucleari, cioè molecole in cui i nuclei sono diversi. Le energie degli orbitali atomici dei due atomi sono diverse, e di questo occorre tener conto perché si combinano tra loro solo orbitali atomici di energia simile. Per piccole variazioni di numero atomico le variazioni di energia sono poco significative (es. CO paragonato ad N<sub>2</sub>) e di conseguenza può valere lo stesso ordine di energie. **Nella configurazione elettronica dello stato fondamentale di CO mancheranno i simboli g ed u perché nelle molecole eteronucleari non c'è più un centro di simmetria.**



30



**Molecola HF:** gli elettroni di valenza sono  $7 + 1 = 8$ .

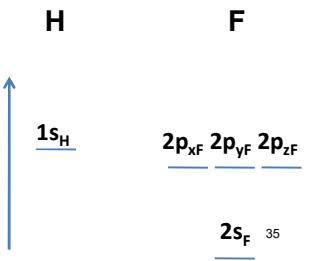
Gli AO di valenza di F sono  $2s$  e  $2p$ :

2s ha energia più bassa e non si combina con l'1s<sub>H</sub>:

## OM $1\sigma$ non legante.

2pz si combina con l'1s<sub>H</sub> (asse internucleare lungo z): due MO, 2σ legante e 2σ\* antilegante.

Gli AO  $2px$  e  $2py$  del F sono ortogonali al  $1s$  di H e quindi rimangono OM non leganti di tipo  $\pi$ . Il seguente diagramma riassume la situazione:

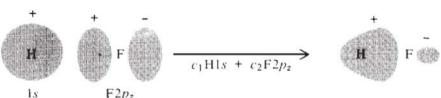


Quindi:

Gli orbitali vicini in energia e di simmetria opportuna che si possono combinare sono l'orbitale 1s di H e l'orbitale 2p<sub>z</sub> di F.

Gli orbitali molecolari che si formano sono:

$$\psi_1 = c_1 1s_H + c_2 2p_{zE} \quad \psi_2 = c_1 1sH - c_2 2p_{zE}$$



I legami polari sono costituiti da due elettroni in un OM legante del tipo  $\psi = c_A A + c_B B$   
i coefficienti sono diversi. OA di energia minore contribuisce all' OM legante in misura maggiore.

Nel caso di HF, la forma generale di OM è:

$$\psi = c_H \chi_H + c_F \chi_F \quad \chi_H = H1s \rightarrow -13,6\text{eV}$$

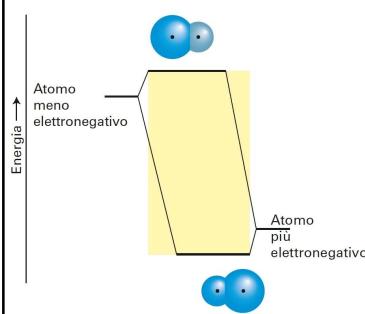
$$\chi_F = F2p_z \rightarrow -17,4\text{eV}$$

Il carattere dell'orbitale  $\sigma$  legante è principalmente quello di  $F2p_z$  ( $0.24\chi_H + 0.97\chi_F$  ottenuto con il principio variazionale).

E' più probabile che i due elettroni nell'OM legante si trovino nell'orbitale  $F2p_z$  e ciò comporta l'esistenza di una carica parziale negativa sull'atomo di F ed una positiva su H

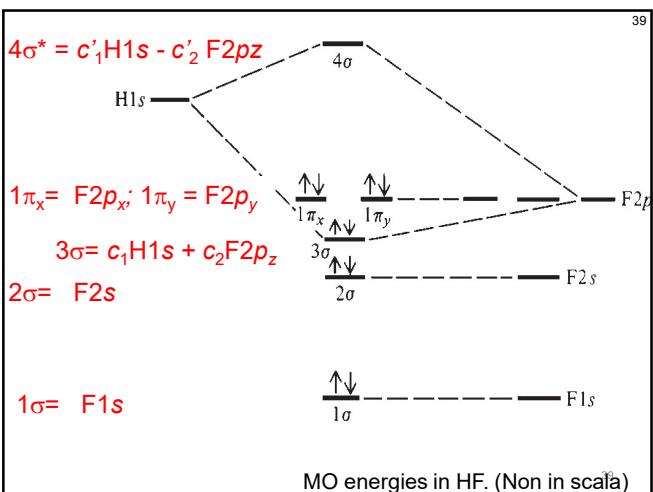


Rappresentazione schematica dei contributi relativi agli orbitali molecolari di legame ed antilegame per atomi con elettronegatività differenti: HF



Nell'OM di legame l'atomo più elettronegativo contribuisce maggiormente (sfera più grande) e gli elettroni di legame si trovano con maggiore probabilità su questo atomo. Il contrario per un OM di antilegame.

38



39

*molecole biatomiche  
eteronucleari*

TABLE 5-2 Dissociation Energies  $D$ , Bond Lengths  $r_0$ , and Electric Dipole Moments  $p$  of Some Diatomic Molecules\*

Molecule	Covalent			Ionic			
	$D$ , eV	$r_0$ , Å	$p$ , D	Molecule	$D$ , eV	$r_0$ , Å	$p$ , D
H <sub>2</sub>	4.48	0.74	0	NaCl	3.58	2.51	8.5
Li <sub>2</sub>	1.03	2.67	0	HCl	4.43	1.27	1.07
O <sub>2</sub>	5.08	1.21	0	LiH	2.5	1.60	5.88
N <sub>2</sub>	7.37	1.09	0	KBr	3.96	2.94	1.29
Cl <sub>2</sub>	2.47	1.99	0	KF	5.9	2.55	8.60
HI	3.06	1.61	0.38	CsCl	3.76	3.06	9.97
CO	11.11	1.13	0.12	KCl	4.92	2.79	8.0
NO	5.3	1.15	0.15	KI	3.0	3.23	9.24

\* The molecules are grouped according to the dominant character of the bond. Electric dipole moments are expressed in *debyes* (D). One D is  $3.3 \times 10^{-30}$  m C.

40

**Appendice:**

**Terminology:**

The component of electronic orbital angular momentum along the internuclear ( $z$ ) axis of H<sub>2</sub><sup>+</sup> can be shown to have the possible values  $L_z = m\hbar$ , where  $m = 0, 1, 2, \dots$  (Unlike the H atom, there is no  $l$  quantum number in H<sub>2</sub><sup>+</sup>, since the magnitude of the total electronic orbital angular momentum is not fixed. This is because there is spherical symmetry in H but only axial symmetry in H<sub>2</sub><sup>+</sup>) The following code letters are used to indicate the  $|m|$  value:

$m$	0	1	2	3
Letter	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\phi$

These are the Greek equivalents of *s*, *p*, *d*, *f*.

41

41