

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

Periodic Table of the Elements

2

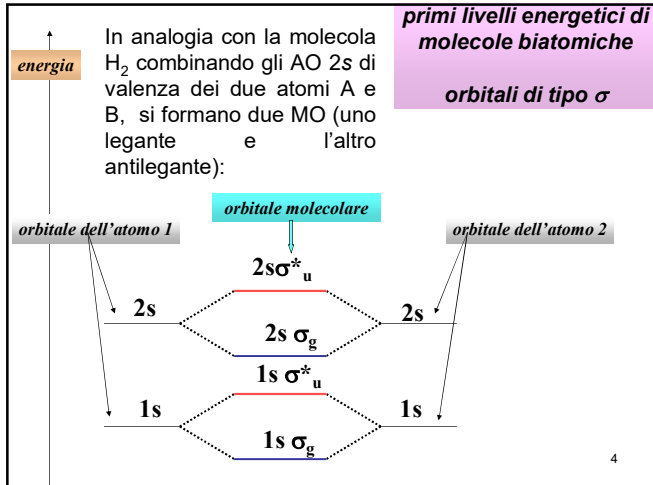
Molecole biatomiche omonucleari degli elementi della seconda riga

Gli OM delle molecole biatomiche omonucleari degli elementi della seconda riga del sistema periodico, dal litio, Li_2 , al fluoro, 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



La struttura elettronica delle molecole biatomiche multielettroniche

Occorre prendere in considerazione anche gli orbitali molecolari che si formano per combinazione lineare degli orbitali $2p$.

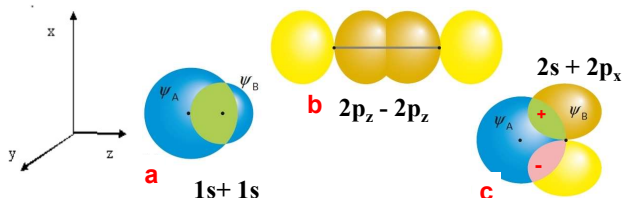
Nel caso dell'atomo di idrogeno l'energia dipende solo dal numero quantico n e gli orbitali $2s$ e $2p$ sono degeneri.

Per gli altri atomi questo non vale e si ha $E_{2p} > E_{2s}$ e di conseguenza gli orbitali molecolari costruiti a partire dagli orbitali $2p$ hanno energia maggiore.

Gli orbitali $2p_z$ (preso z come asse internucleare) si combinano in modo diverso rispetto agli orbitali $2p_x$ e $2p_y$.

5

Il principio generale della teoria degli OM prevede che all'orbitale molecolare possono contribuire tutti gli orbitali di simmetria idonea:



sovrapposizioni fra orbitali non nulle (a; b), nulla (c).

La misura nella quale due orbitali Ψ_A e Ψ_B si sovrappongono è espressa dall'integrale di sovrapposizione, S , dove l'integrazione si intende su tutto lo spazio

$$S = \int \Psi_A \Psi_B d\tau$$

6

- Per costruire gli orbitali σ 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 $2p_z$ hanno simmetria cilindrica rispetto all'asse di legame. Se supponiamo che questi orbitali s e p abbiano energie diverse, possiamo trattarli separatamente.

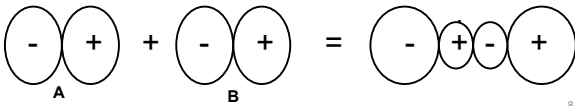
7

$2p_z$ hanno simmetria cilindrica rispetto all'asse di legame, la loro combinazione dà MO di tipo σ .

A causa del segni opposti del lobo destro di $2p_{zA}$ e del lobo sinistro di $2p_{zB}$ la combinazione lineare

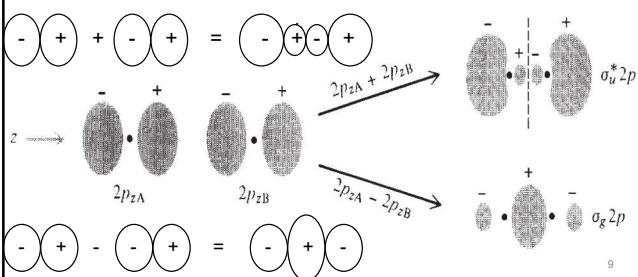
$$2p_{zA} + 2p_{zB}$$

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



8

la combinazione lineare $2p_{zA} - 2p_{zB}$ 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					Dissociation energy, eV	Bond length, Å	Ground state
Molecule	Configuration						
	σ_{1s}	σ_{1s}^*	σ_{2s}	σ_{2s}^*			
H_2^+	\uparrow				2.65	1.06	$^2\Sigma_g$
H_2	$\uparrow\downarrow$				4.48	0.74	$1^1\Sigma_g$
He_2^+	$\uparrow\downarrow$	\uparrow			3.1	1.08	$^2\Sigma_u$
He_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$			Not stable		$1^1\Sigma_g$
Li_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		1.03	2.67	$1^1\Sigma_g$
Be_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	Not stable		$1^1\Sigma_g$

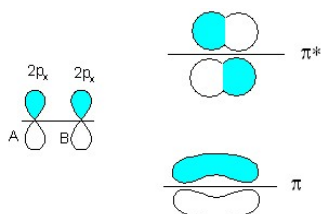
10

Orbitali di tipo π 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 π , di legame ed antilegame. I due orbitali $2p_y$ si sovrappongono in maniera analoga e danno origine ad altri due orbitali di tipo π , di legame ed antilegame.

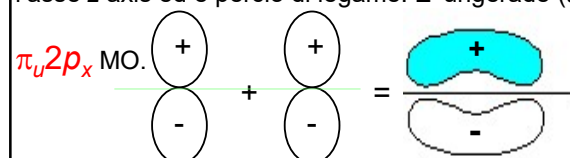
Gli orbitali π sia di legame che di antilegame ottenuti sono degeneri.

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

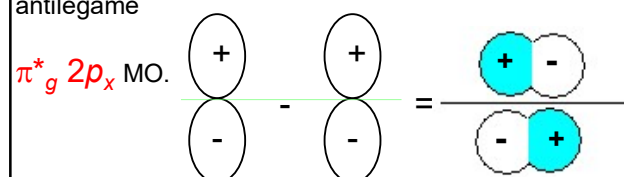


11

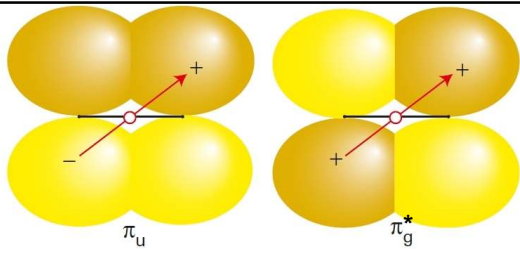
la combinazione lineare $N(2p_{xA} + 2p_{xB})$ dà interferenza costruttiva nella regione internucleare sopra e sotto l'asse z axis ed è perciò di legame. E' ungerade (u)



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



12

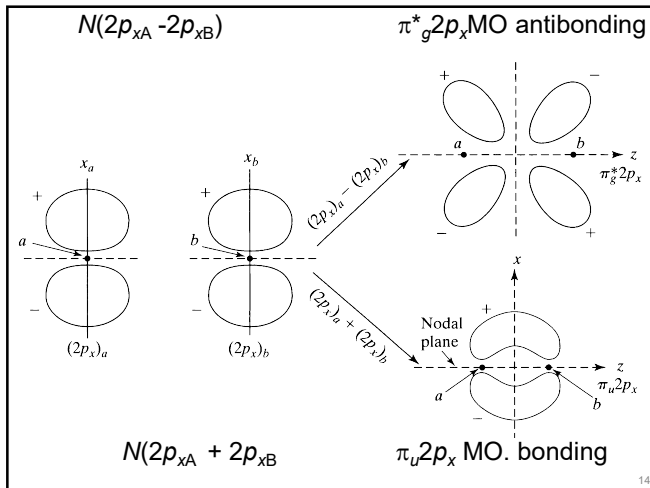


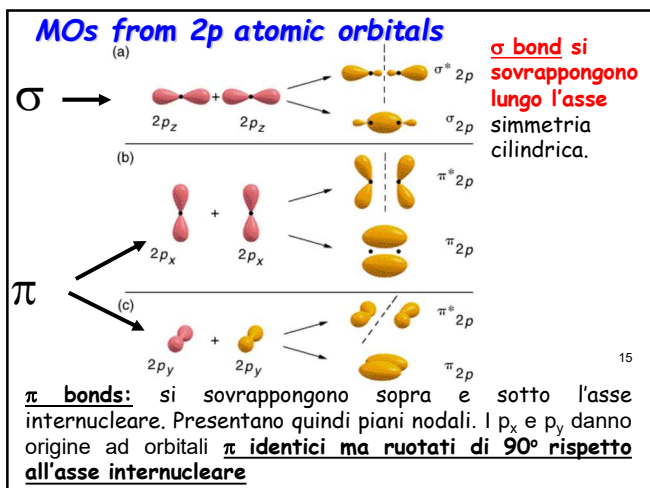
se per effetto dell'inversione rispetto al punto medio tra i due nuclei

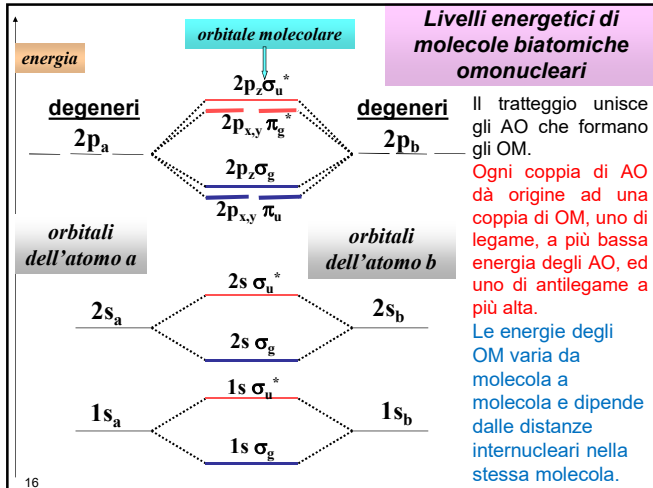
l'orbitale non cambia segno *gerade* (pedice g).

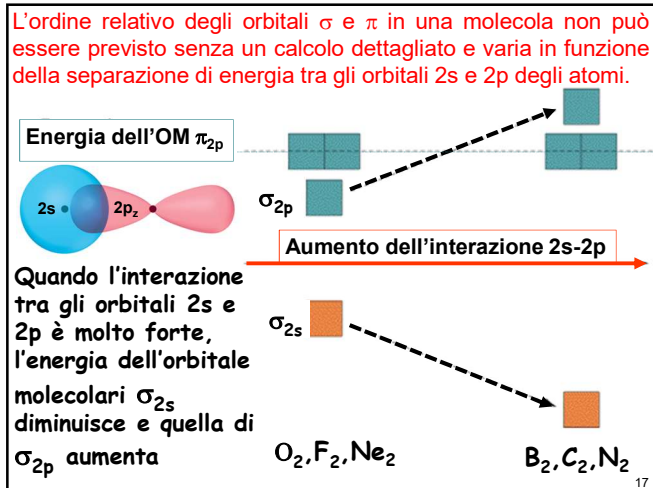
Se la funzione cambia di segno, *ungerade* (pedice u).

13







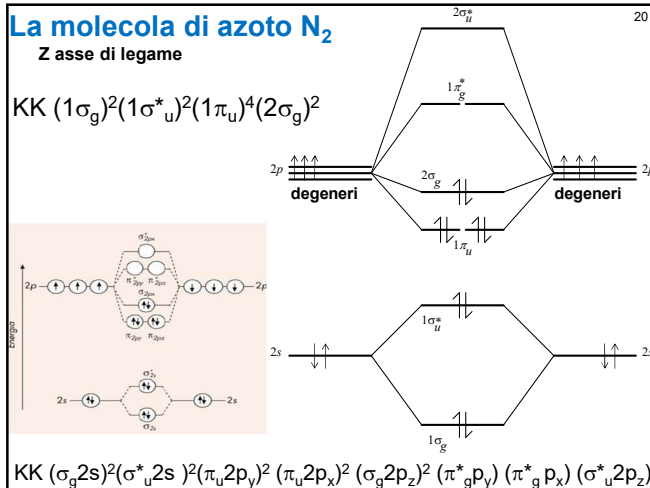


Per B_2 , C_2 , and N_2 l'interazione è molto forte e l'orbitale σ_{2p} si trova ad energie più alte degli orbitali π_{2p}

	Large 2s-2p interaction			Small 2s-2p interaction		
	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
σ_{2p}^*						
π_{2p}^*						
σ_{2p}						
π_{2p}						
σ_{2s}^*						
σ_{2s}						
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	—

Periodic Table of the Elements

19



Periodic Table of the Elements

21

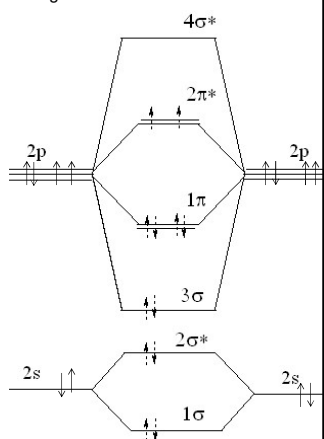
KK $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^2(4\sigma_u^*)$ configurazione di O_2

OM ordinati nel diagramma secondo le energie.

Le energie degli OM di valenza della O_2 sono diverse da quelle di N_2 . $3\sigma_g$ è più basso di $1\pi_u$.

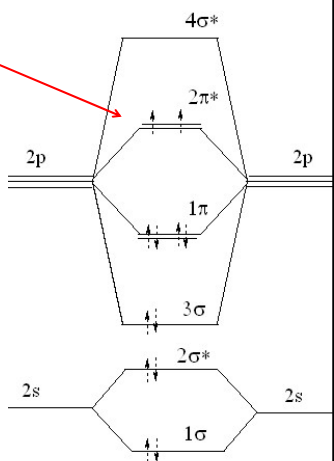
I due elettroni addizionali vanno nei due MO degeneri (cioè hanno la stessa energia) $1\pi_g^*$ anti-leganti.

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_2 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).

- **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 è il legame e quindi tanto maggiore è la forza di legame che si deduce dalla sua energia di dissociazione D_0 .

legame	Ordine	R_e (pm)	D_0 (kJ mol ⁻¹)
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

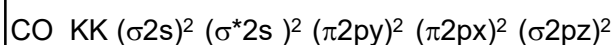
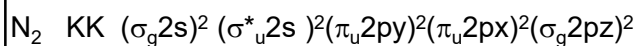
	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
σ_{2pz}^*	—	—	—	—	—	—	—	↑↓
$\pi_{2py,x}^*$	—	—	—	—	—	↑↑	↑↓	↑↓
σ_{2pz}	—	—	—	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
$\pi_{2py,x}$	—	—	↑↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}^*	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Elettroni:								
legame	2	2	4	6	8	8	8	8
antilegame	0	2	2	2	2	4	6	8
differenza	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	

Per B_2 , C_2 , N_2 l'interazione è molto forte e l'orbitale σ_{2p} si trova ad energie più alte degli orbitali π_{2p}

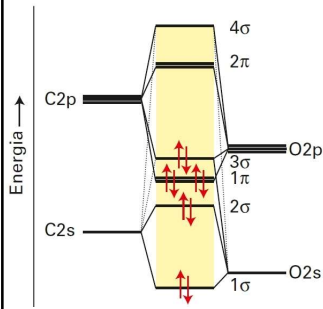
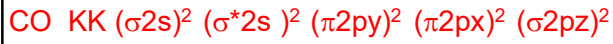
29

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_2) 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.**



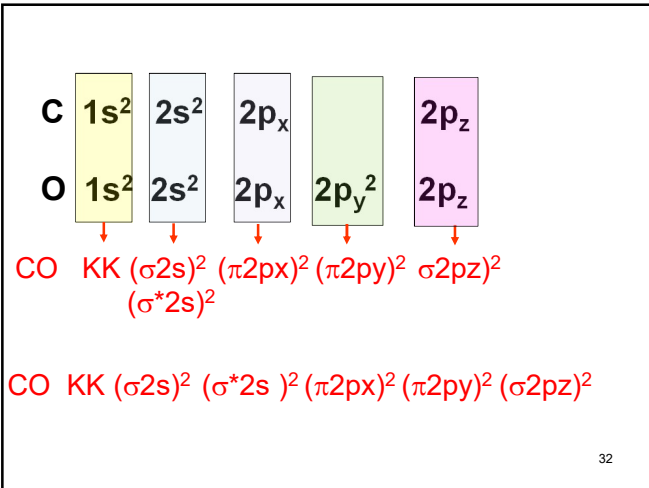
30

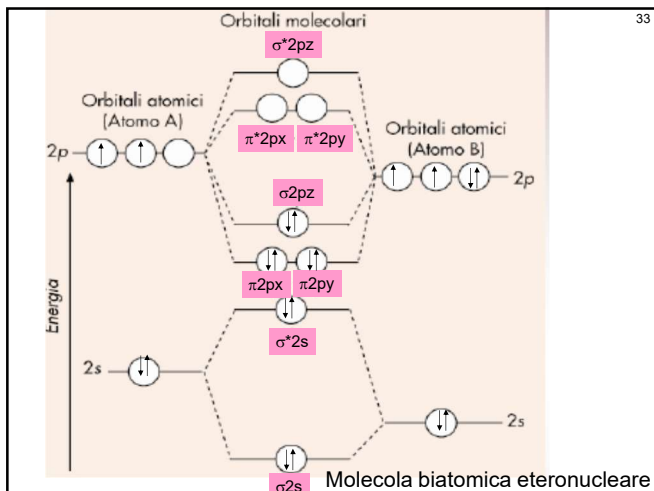


La distribuzione elettronica nel legame di una molecola biatomica eteronucleare non riflette una condivisione paritaria degli elettroni in quanto, sotto il profilo energetico, è più favorita la situazione con la coppia di elettroni che si trova più vicino ad uno dei due atomi: legame polare.

Diagramma dei livelli energetici degli OM del CO.

Gli orbitali di O hanno energia minore dei corrispondenti orbitali di C in quanto la carica nucleare efficace dell'ossigeno è maggiore di quella del carbonio





33

Periodic Table of the Elements

34

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

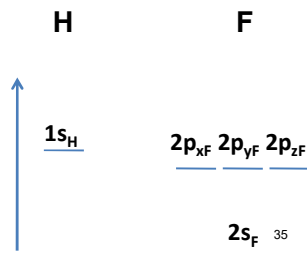
Gli AO di valenza di F sono $2s$ e $2p$:

$2s$ ha energia più bassa e non si combina con l' $1s_H$:

OM 1σ non legante.

$2p_z$ si combina con l' $1s_H$ (asse internucleare lungo z):
due MO, 2σ legante e $2\sigma^*$ antilegante.

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

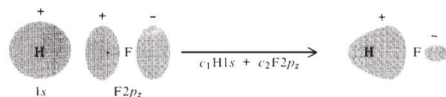


Quindi:

Gli orbitali vicini in energia e di simmetria opportuna che si possono combinare sono l'orbitale $1s$ di H e l'orbitale $2p_z$ di F.

Gli orbitali molecolari che si formano sono:

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



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:

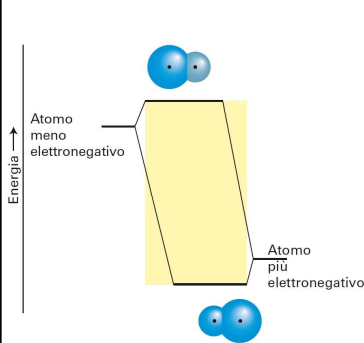
$$\psi = c_H \chi_H + c_F \chi_F \quad \chi_H = H1s \rightarrow -13,6\text{eV}$$

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

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

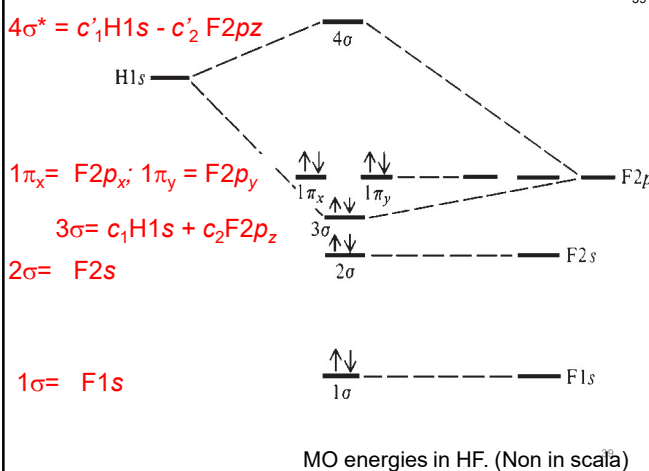
E' più probabile che i due elettroni nell'OM legante si trovino nell'orbitale $F2p_z$ e cio' comporta l'esistenza di una carica parziale negativa sull'atomo di F ed una positiva su H $\delta^+H - F\delta^-$

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



**molecole biatomiche
eteronucleari**

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

Covalent				Ionic			
Molecule	D , eV	r_0 , Å	p , D	Molecule	D , eV	r_0 , Å	p , D
H ₂	4.48	0.74	0	NaCl	3.58	2.51	8.5
Li ₂	1.03	2.67	0	HCl	4.43	1.27	1.07
O ₂	5.08	1.21	0	LiH	2.5	1.60	5.88
N ₂	7.37	1.09	0	KBr	3.96	2.94	1.29
Cl ₂	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 3.3×10^{-30} m C.

40

Appendice:

Terminology:

The component of electronic orbital angular momentum along the internuclear (z) axis of H₂⁺ 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 H₂⁺, 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 H₂⁺)

The following code letters are used to indicate the $|m|$ value:

$ m $	0	1	2	3
Letter	σ	π	δ	ϕ

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

41