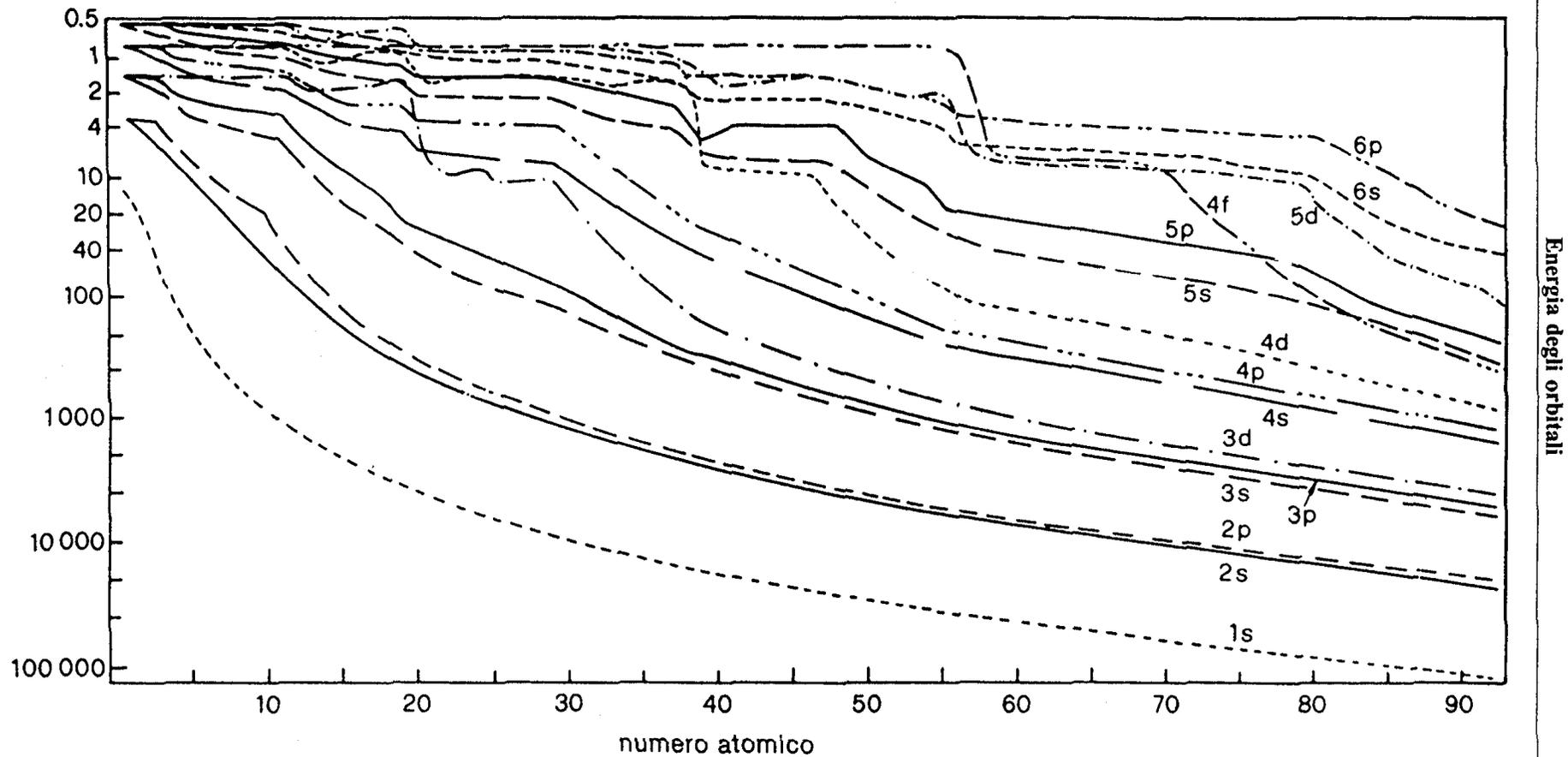


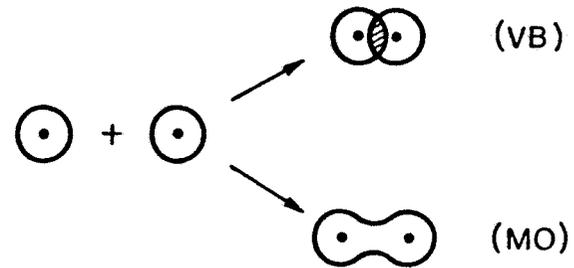
Teoria degli orbitali molecolari

Un orbitale molecolare è una combinazione lineare di orbitali atomici con contenuti di energia poco diversi, appartenenti agli atomi che costituiscono la molecola

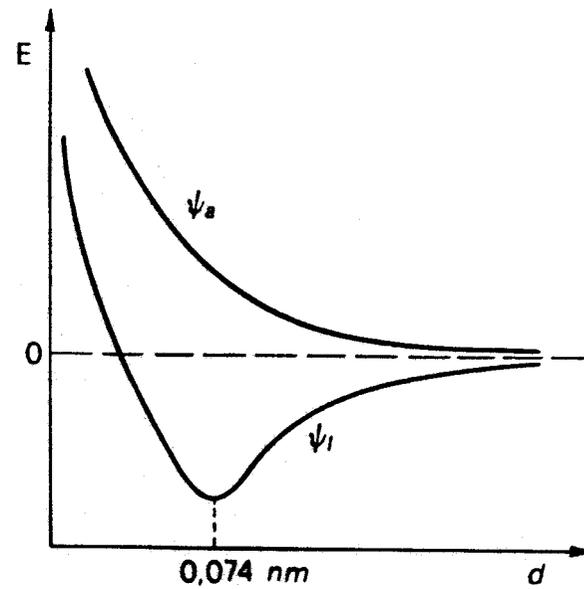
- Dipendenza del valore dell'energia degli orbitali dal numero atomico ($1 \text{ eV} \cdot \text{mol}^{-1} = 96,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).



- Formazione della molecola H_2
secondo le teorie VB, MO.

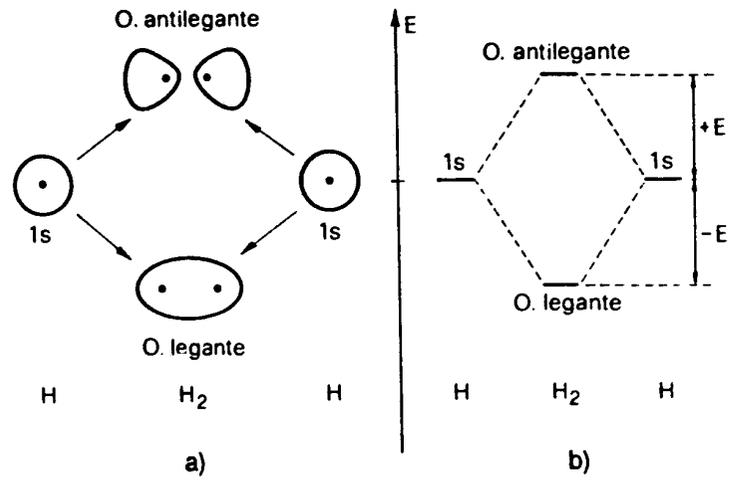


- Andamento della energia degli
orbitali ψ_1 e ψ_a in funzione della distanza
fra due nuclei H^+ .

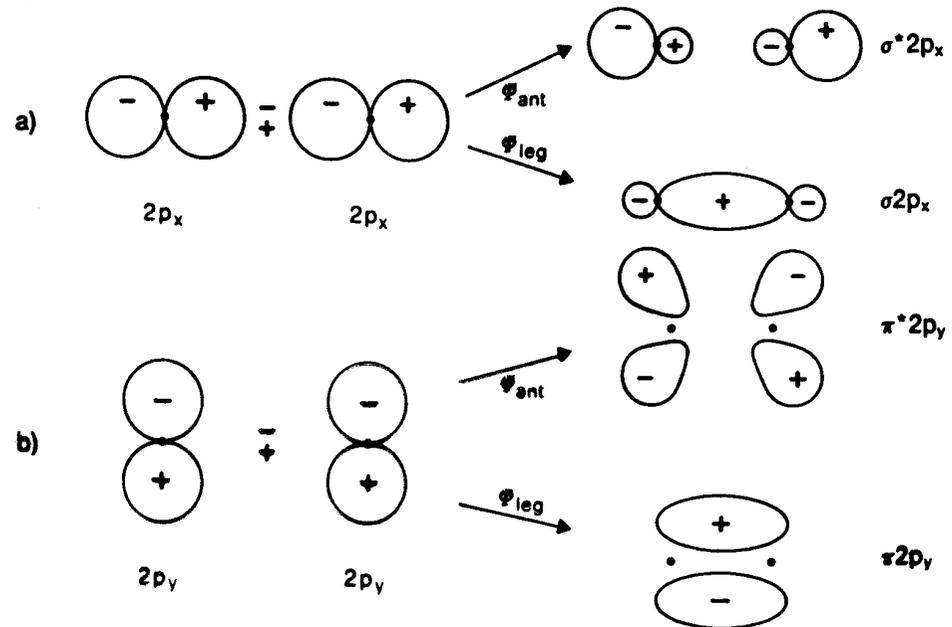


$$\psi_1 = \varphi_{1s,A} + \varphi_{1s,B}$$

$$\psi_a = \varphi_{1s,A} - \varphi_{1s,B}$$



- a) Orbitali molecolari ottenuti da orbitali atomici p_x . b) Orbitali molecolari ottenuti da orbitali atomici p_y .



Ordine di legame

$$L = \frac{n^{\circ} \text{ elettroni leganti} - n^{\circ} \text{ elettroni antileganti}}{2}$$

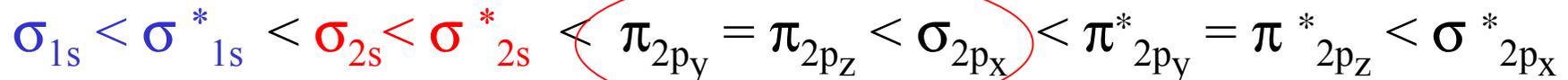
Aufbau di molecole biatomiche omonucleari

a) Sia **nell'aufbau** degli atomi che in quella **delle molecole secondo la teoria MO** gli **elettroni successivamente introdotti occupano gli orbitali disponibili di più bassa energia.**

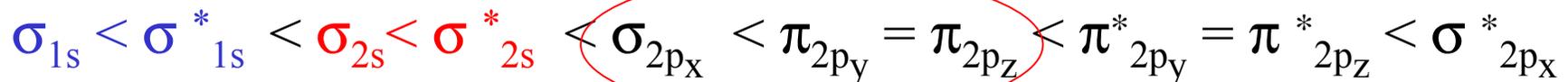
b) Sia per gli orbitali atomici (monocentrici) che **per gli orbitali molecolari** (policentrici) **valgono il principio di Pauli** (non più di due elettroni su ciascun orbitale) e **il principio di Hund** (gli elettroni si dispongono, con spin paralleli, sul numero massimo di orbitali isoenergetici)

L'ordine di energia crescente degli orbitali molecolari delle molecole X_2 del secondo periodo è il seguente (Scala determinata per via spettroscopica)

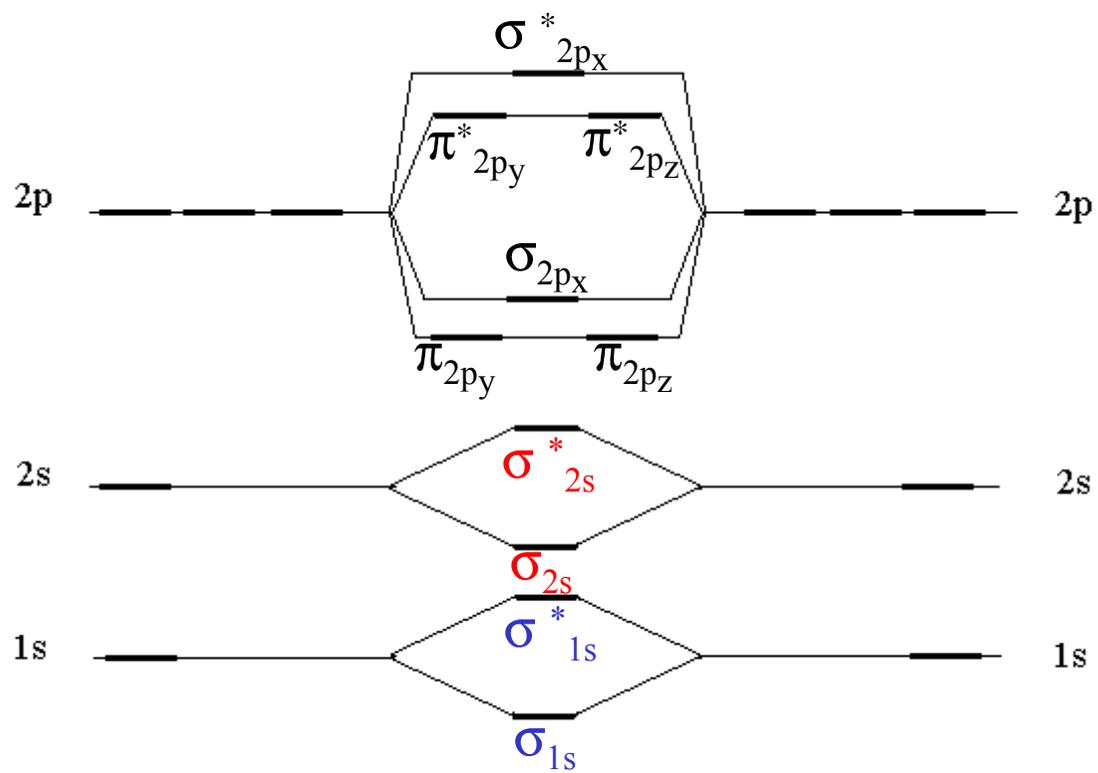
1) Per le molecole leggere Li_2 , (Be_2) , B_2 , C_2 , N_2 ,



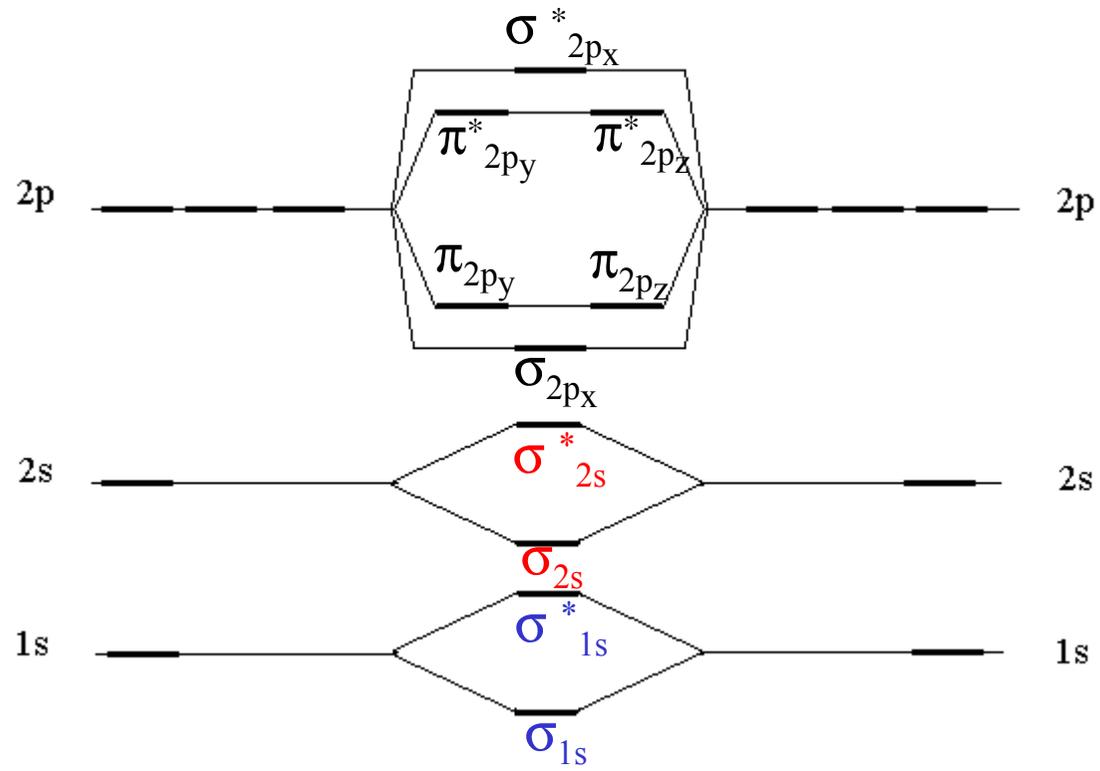
2) Per le molecole pesanti O_2 , F_2 , (Ne_2) ,



1) Per le molecole leggere Li_2 , (Be_2) , B_2 , C_2 , N_2 ,

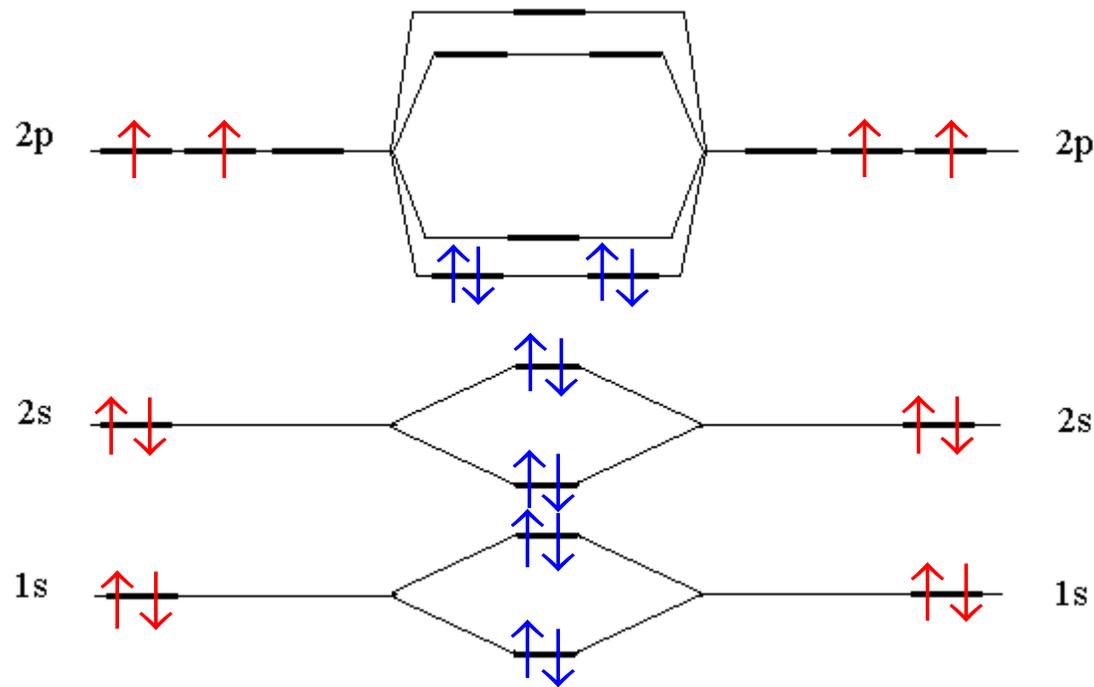


2) Per le molecole pesanti O_2 , F_2 ,



Esempio: Aufbau della molecola C₂

Configurazione elettronica del C: 1s² 2s² 2p²



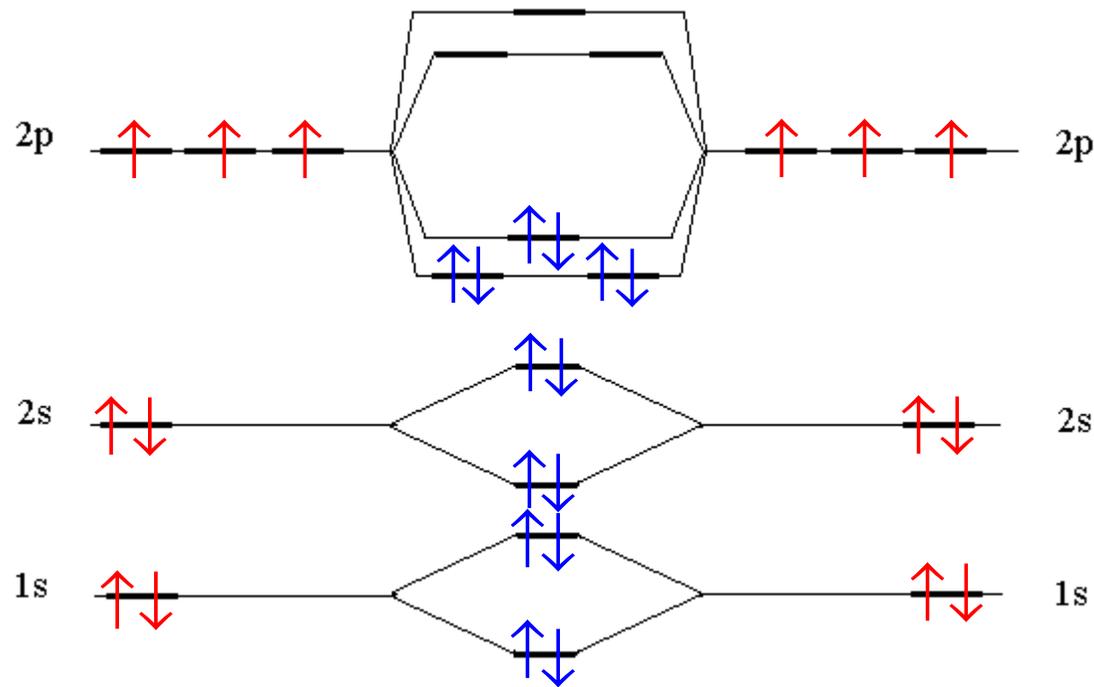
$$\text{Ordine di legame} = \frac{n^{\circ} \text{ elettroni leganti} - n^{\circ} \text{ elettroni antileganti}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

C=C 630 kJ/mol

La molecola è diamagnetica

Esempio: Aufbau della molecola N₂

Configurazione elettronica del N: 1s² 2s² 2p³



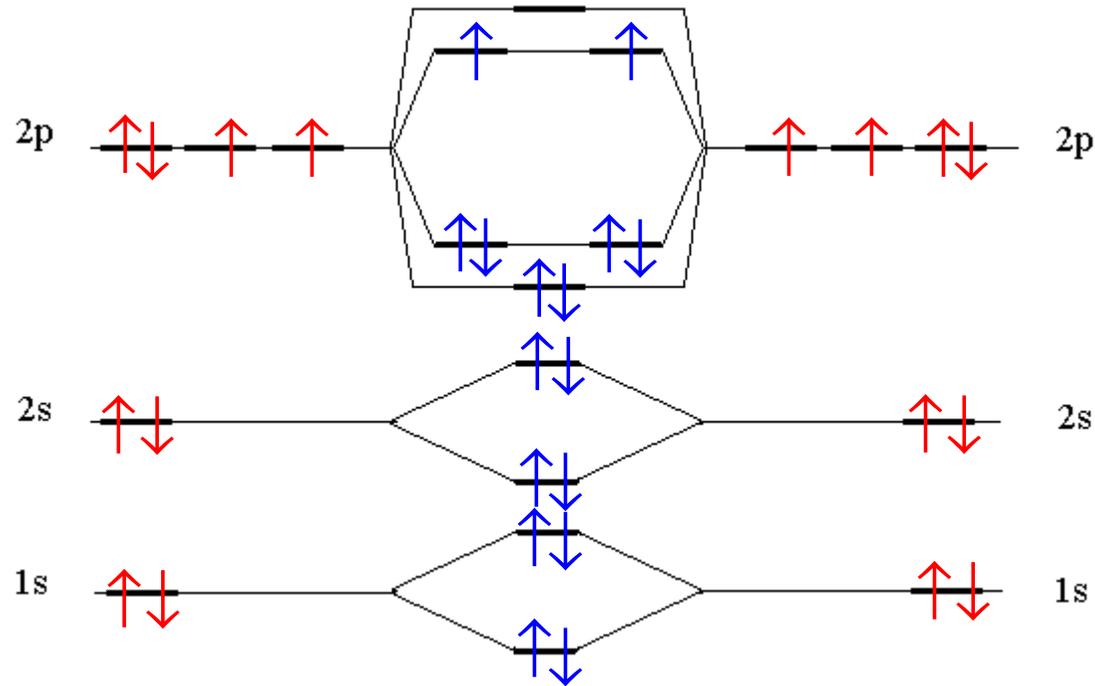
$$\text{Ordine di legame} = \frac{n^{\circ} \text{ elettroni leganti} - n^{\circ} \text{ elettroni antileganti}}{2} = \frac{10 - 4}{2} = 3$$



La molecola è diamagnetica

Esempio: Aufbau della molecola O₂

Configurazione elettronica del O: 1s² 2s² 2p⁴



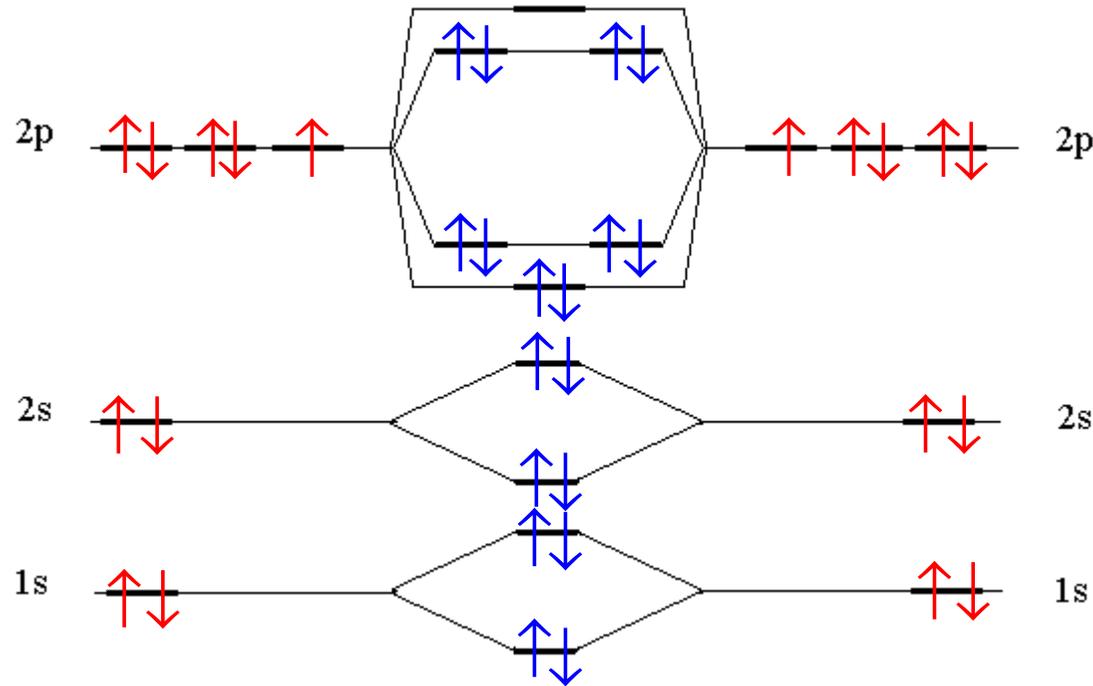
$$\text{Ordine di legame} = \frac{n^{\circ} \text{ elettroni leganti} - n^{\circ} \text{ elettroni antileganti}}{2} = \frac{10 - 6}{2} = 2$$



La molecola è paramagnetica

Esempio: Aufbau della molecola F₂

Configurazione elettronica del F: 1s² 2s² 2p⁵



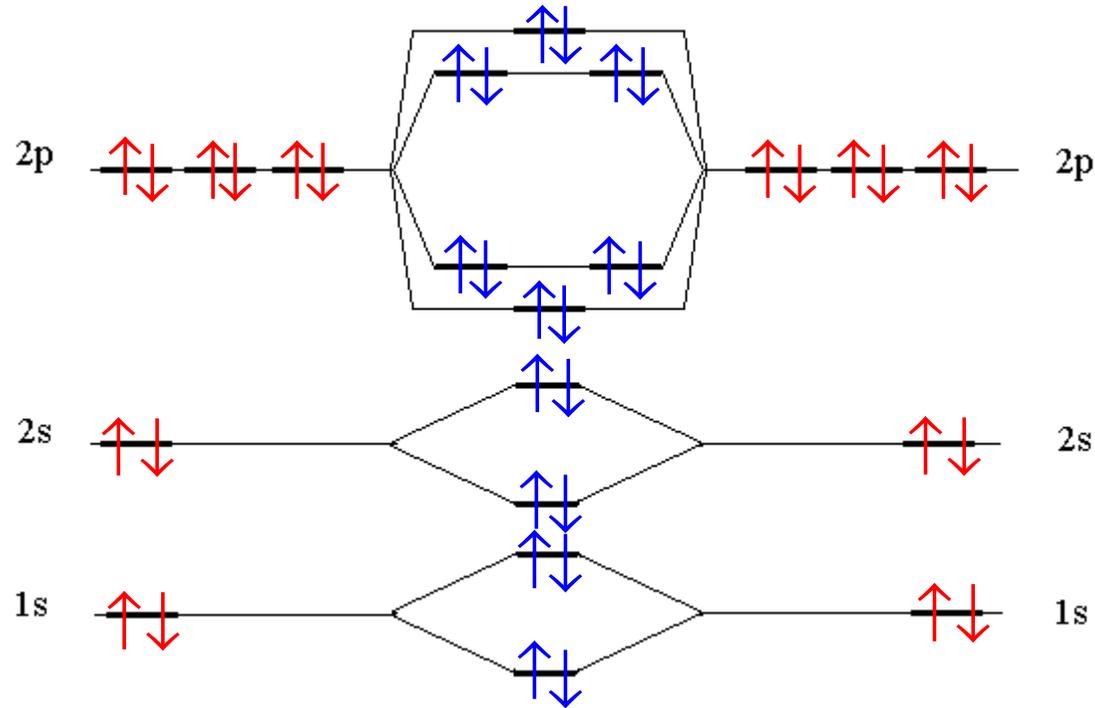
$$\text{Ordine di legame} = \frac{n^{\circ} \text{ elettroni leganti} - n^{\circ} \text{ elettroni antileganti}}{2} = \frac{10 - 8}{2} = 1$$

F – F 490 kJ/mol

La molecola è diamagnetica

Esempio: Aufbau della molecola Ne₂

Configurazione elettronica del Ne: 1s² 2s² 2p⁶



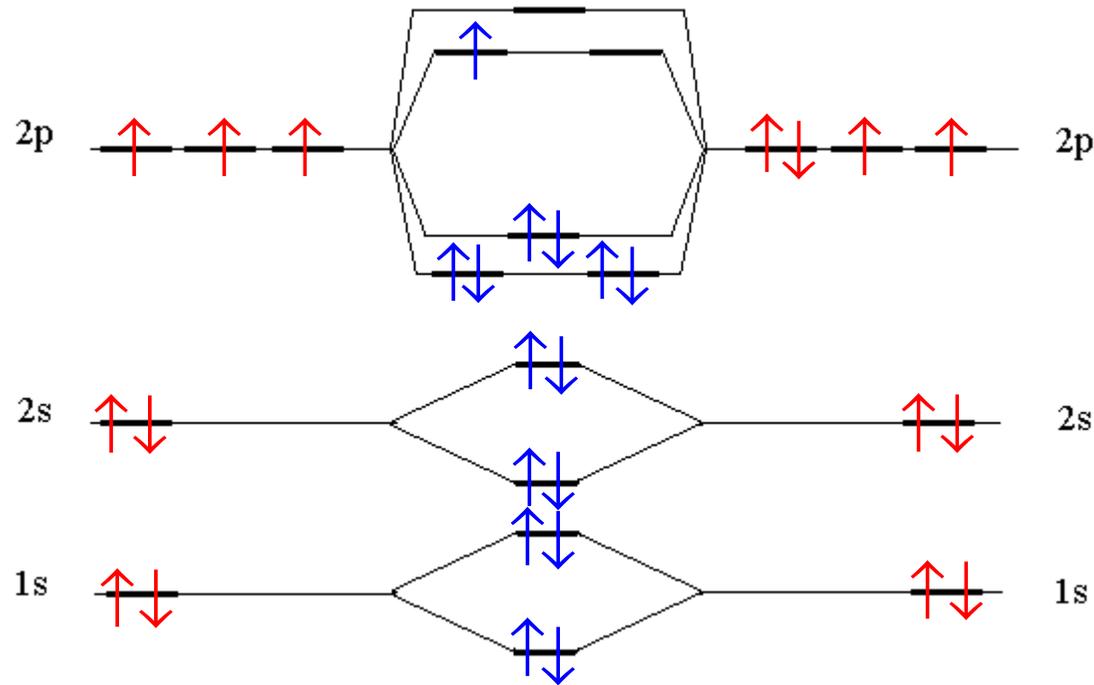
$$\text{Ordine di legame} = \frac{n^{\circ} \text{ elettroni leganti} - n^{\circ} \text{ elettroni antileganti}}{2} = \frac{10 - 10}{2} = 0$$

La molecola non esiste

Esempio: Aufbau della molecola NO

Configurazione elettronica del N: $1s^2 2s^2 2p^3$

Configurazione elettronica del O: $1s^2 2s^2 2p^4$



$$\text{Ordine di legame} = \frac{n^{\circ} \text{ elettroni leganti} - n^{\circ} \text{ elettroni antileganti}}{2} = \frac{10 - 5}{2} = 2.5$$

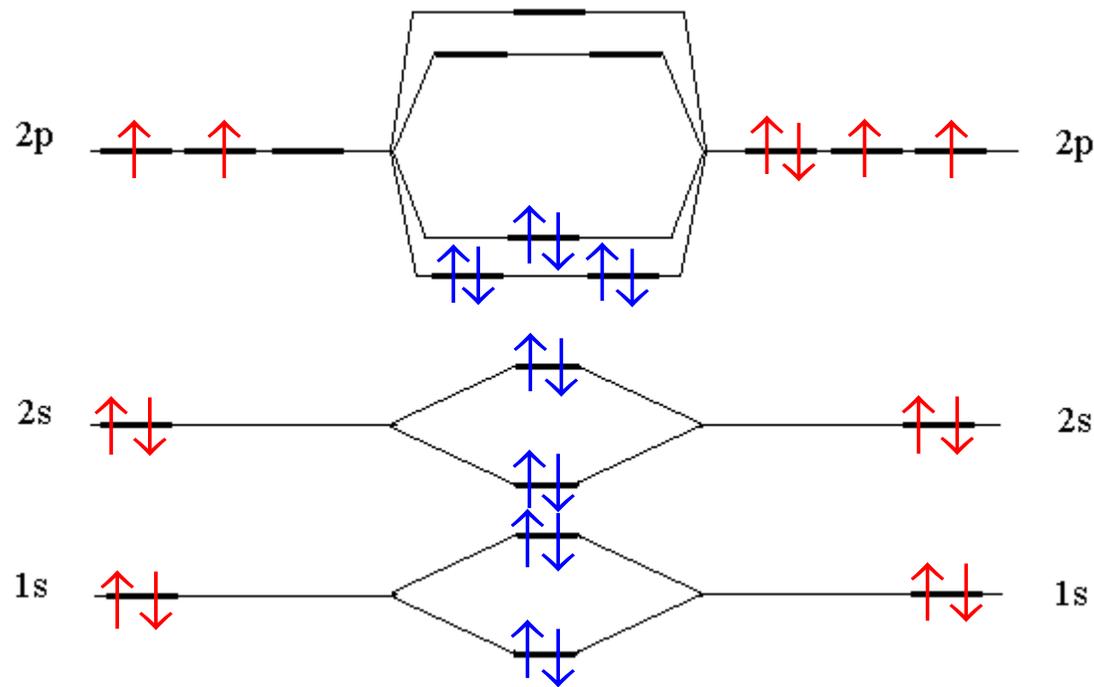
$\text{N} \equiv \text{N} \equiv \text{O}$: 670 kJ/mol

La molecola è paramagnetica

Esempio: Aufbau della molecola CO

Configurazione elettronica del C: $1s^2 2s^2 2p^2$

Configurazione elettronica del O: $1s^2 2s^2 2p^4$



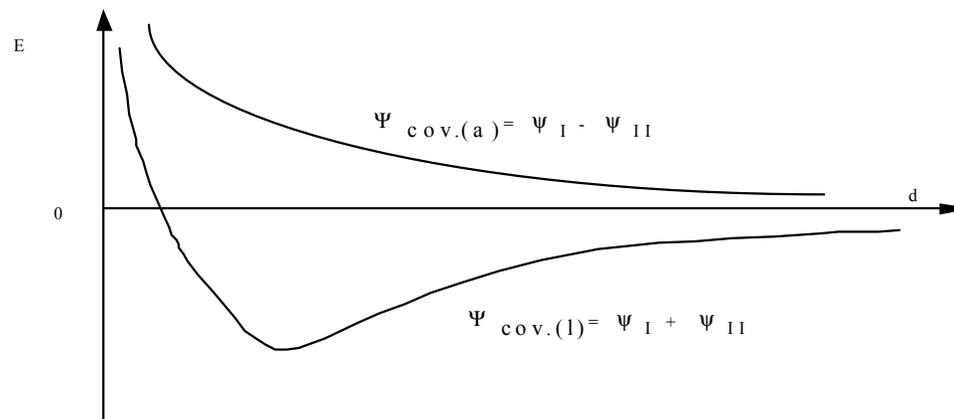
$$\text{Ordine di legame} = \frac{n^{\circ} \text{ elettroni leganti} - n^{\circ} \text{ elettroni antileganti}}{2} = \frac{10 - 4}{2} = 3$$



La molecola è diamagnetica

Trattazione di Heitler e London

Consideriamo due atomi (A e B) che danno luogo alla formazione di un legame atomico indichiamo con eA ed eB i due elettroni interessati nel legame.



$$\left\langle \begin{array}{l} \Psi_I = \psi_A^{eA} \psi_B^{eB} \\ \Psi_{II} = \psi_A^{eB} \psi_B^{eA} \end{array} \right\rangle \longrightarrow \Psi_{\text{covalente}(l)} = \Psi_I + \Psi_{II}$$

$$\Psi = a\Psi_{\text{covalente}} + b\Psi_{\text{ionica}}$$

$$\left\langle \begin{array}{l} \Psi_1^i = \psi_A^{eA} \psi_A^{eB} \\ \Psi_2^{ii} = \psi_B^{eB} \psi_B^{eA} \end{array} \right\rangle \longrightarrow \Psi_{\text{ionica}} = \alpha\Psi_1^i + \beta\Psi_2^{ii}$$

esempio $\text{H}-\text{H} \longleftrightarrow \text{H}^+ \text{:H}^- \longleftrightarrow \text{H}^- \text{H}^+$ oppure $\text{H}-\text{Cl} \longleftrightarrow \text{H}^+ \text{Cl}^-$

