

# **LA STRUTTURA DELLE MOLECOLE**

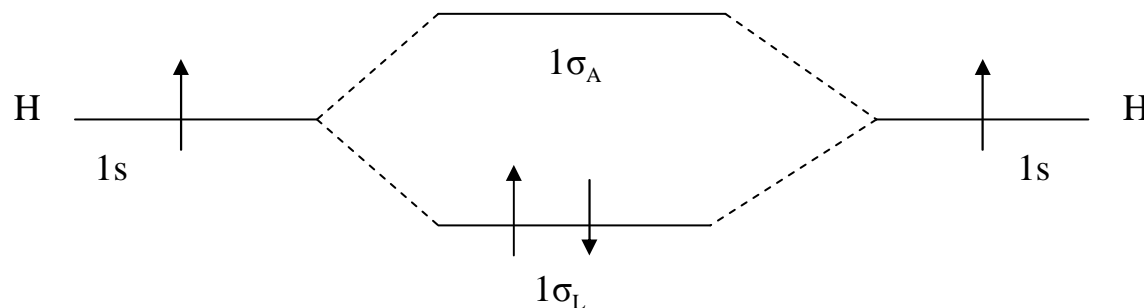
**Orbitali molecolari e legame chimico**

# GLI ORBITALI MOLECOLARI

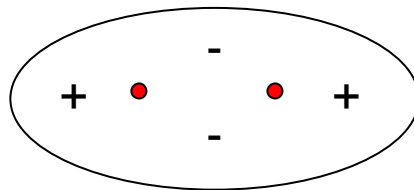
Quando degli atomi collidono tra di loro i loro nuclei ed elettroni vengono a trovarsi in prossimità influenzandosi con le forze di attrazione di natura elettrica che esistono tra i protoni e gli elettroni. La meccanica quantistica in questo caso prevede che gli elettroni si possono disporre in orbitali che includono i due nuclei e che possono avere forme e livelli di energia differenti dagli orbitali atomici di partenza. Questi nuovi orbitali, detti polinucleari poiché contengono più di un nucleo, possono essere in certi casi meno energetici e quindi, per il principio di esclusione di Pauli e la regola di Hund, essere più favoriti nell'occupazione degli elettroni rispetto agli orbitali atomici di partenza. Si forma così in questo caso un collegamento tra i due nuclei ovvero un legame chimico. Gli orbitali che si rendono disponibili dalla collisione di più atomi vengono chiamati *orbitali molecolari*.

# LA DISPOSIZIONE DEGLI ELETTRONI NELLA MOLECOLA DI H<sub>2</sub>

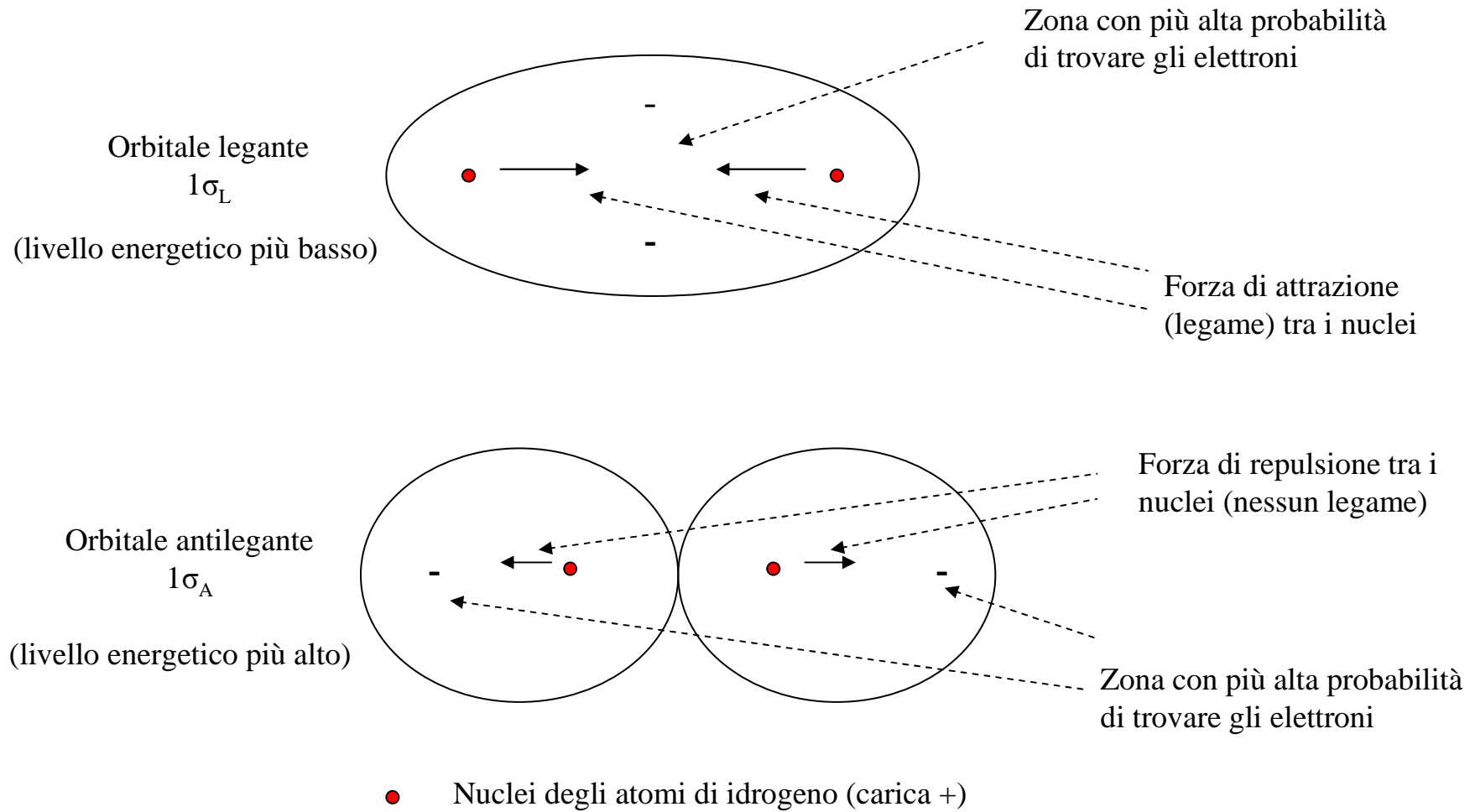
La formazione degli orbitali molecolari e i rispettivi livelli energetici come la disposizione dei due elettroni secondo il Principio di Pauli e la Regola di Hund può essere schematizzata come segue:



I due elettroni della molecola si sistemano quindi nell'orbitale meno energetico 1σ<sub>L</sub> che viene detto *orbitale legante*. In effetti si può verificare che gli elettroni in questo orbitale hanno una probabilità più elevata di trovarsi tra i due nuclei e si può dire grossolanamente che in questo modo con la loro forza elettrica di attrazione trattengono vicini i due nuclei formando un legame tra di essi. In effetti si può dimostrare con il calcolo e per via spettroscopica che la molecola di H<sub>2</sub> forma un quadrupolo con due cariche positive e due negative a causa di queste differenze di probabilità di trovare gli elettroni nell'orbitale molecolare:

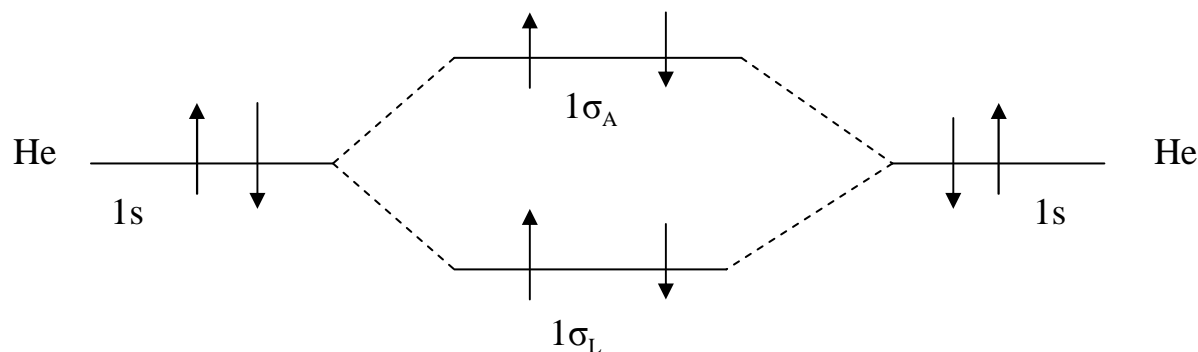


# ORBITALE LEGANTE E ANTILEGANTE



# LA MOLECOLA DI ELIO He<sub>2</sub>

L'atomo di elio, come l'atomo di idrogeno possiede elettroni solo nell'orbitale 1s e lo scontro di due atomi di elio mette a disposizione i due orbitali molecolari  $1\sigma_L$  e  $1\sigma_A$  per i quattro elettroni che, secondo il Principio di esclusione di Pauli e la Regola di Hund si dovrebbero sistemare come segue:



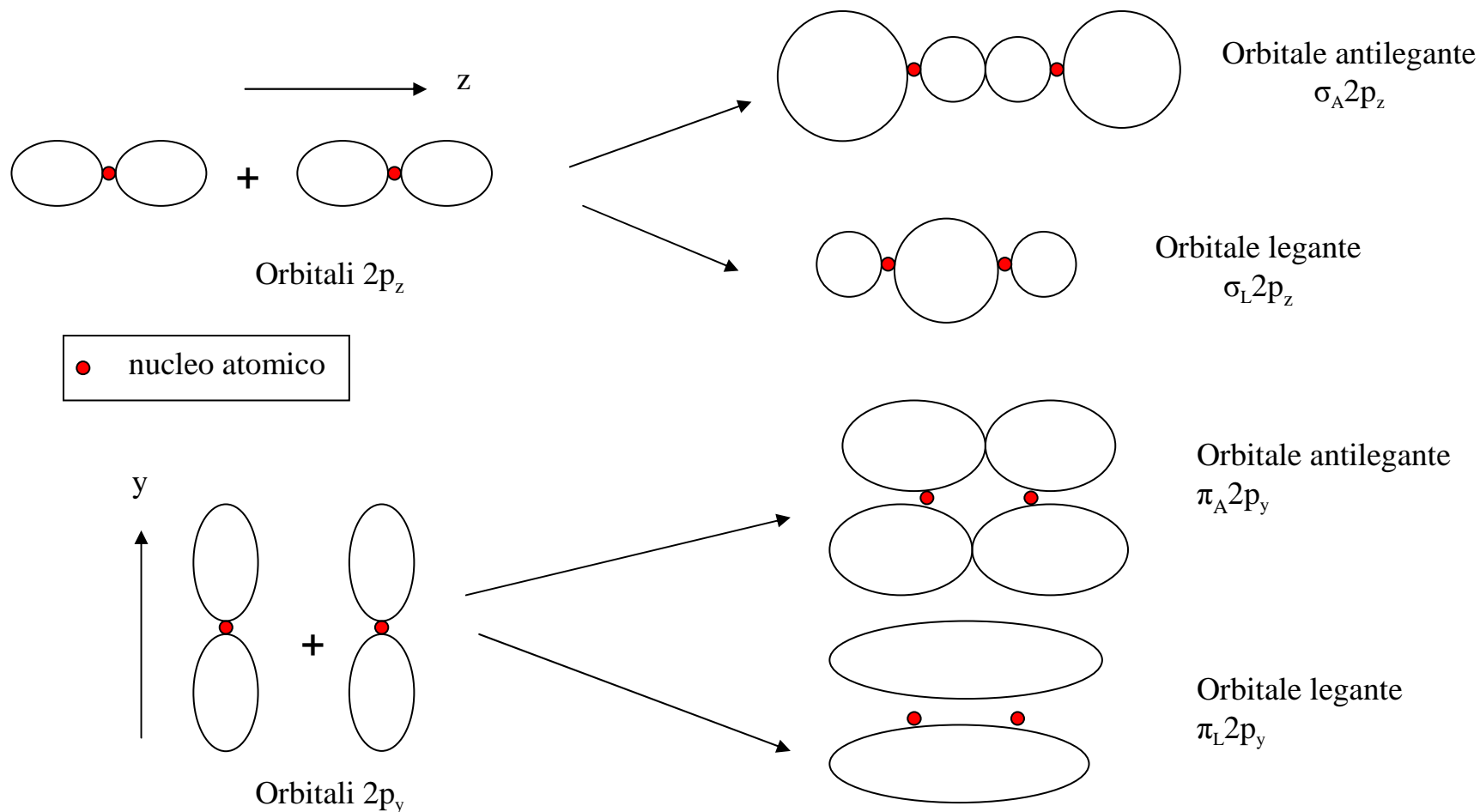
Due elettroni della molecola si dovrebbero sistemare quindi nell'orbitale meno energetico  $1\sigma_L$  mentre gli altri due nell'orbitale più energetico  $1\sigma_A$ . In questo caso il vantaggio energetico ottenuto con gli elettroni nell'orbitale  $1\sigma_L$  viene controbilanciato dalla maggiore energia degli elettroni situati nell'orbitale  $1\sigma_A$ , inoltre si può osservare, dalla forma di questo orbitale  $\sigma_A$ , come vi sia poca probabilità di trovare elettroni tra i due nuclei e generare così forze di attrazione di legame ma piuttosto, in assenza di elettroni di schermo, si libera una forza di repulsione tra i due nuclei. Per questa ragione l'orbitale  $1\sigma_A$  è detto *orbitale antilegante*. In conclusione i due atomi di elio non hanno alcun vantaggio energetico a formare una molecola e la forza di legame che si genererebbe nell'orbitale legante sarebbe annullata da quella opposta generata nell'orbitale antilegante. La molecole di elio He<sub>2</sub> quindi non si può formare come già conosciuto dalla chimica di questo elemento.

# LE MOLECOLE BIATOMICHE

Le molecole biatomiche costituite da due atomi più grandi di H o He si formano anch'esse per riarrangiamento dei loro orbitali atomici in orbitali molecolari, tuttavia, a differenza del caso dell'idrogeno e dell'elio, essi possono avere elettroni anche negli orbitali p, che ristrutturandosi possono formare vari tipi di orbitali molecolari.

Se prendiamo in considerazione i casi più semplici come quelli degli elementi del secondo periodo che vanno dal litio Li fino al neon Ne abbiamo varie possibilità di combinazione poiché tutti questi hanno due elettroni nell'orbitale 1s, elettroni nell'orbitale 2s e, a partire dal boro B, anche elettroni negli orbitali 2p. Occorre subito osservare che, come abbiamo visto per l'elio gli orbitali 1s pieni non hanno alcuna tendenza a formare orbitali molecolari più stabili degli orbitali atomici e quindi solo gli elettroni negli orbitali del livello  $n = 2$  intervengono nel formare orbitali molecolari e per questo vengono detti elettroni di valenza. Inoltre si è osservato che la combinazione avviene tra orbitali 2s e tra orbitali 2p mentre non avviene tra orbitali 2s e 2p poiché non avendo essi lo stesso livello di energia (a differenza della situazione per l'atomo di idrogeno) sono sfavoriti nella formazione di orbitali molecolari. La combinazione degli orbitali 2s porta, come nel caso di H e He alla formazione di 2 orbitali molecolari, uno legante  $2\sigma_L$  e l'altro antilegante  $2\sigma_A$ , della stessa forma ma più grandi e più energetici di quelli che si formano con gli orbitali 1s. Nel caso della combinazione degli orbitali 2p, essi sono tre e orientati in maniera ortogonale nello spazio e possono combinarsi in varie maniere formando 3 orbitali leganti e tre antileganti come segue:

# ORBITALI MOLECOLARI DA ORBITALI 2p



Esistono poi altri due orbitali molecolari simili ottenuti dai due orbitali  $2p_x$  orientati secondo l'asse x:  $\pi_A^* 2p_x$  e  $\pi_L 2p_x$

# DISPOSIZIONE DEGLI ELETTRONI NELLE MOLECOLE BIATOMICHE

Come abbiamo visto la collisione di due atomi uguali del secondo periodo (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) mette a disposizione dei due nuclei tutta una serie di orbitali molecolari leganti e antileganti che si formano dalla combinazione degli orbitali 2s e 2p mentre gli orbitali 1s pieni non vengono praticamente toccati. Si forma quindi tutta una serie di orbitali molecolari che si possono ordinare rispetto all'energia come segue:

$\sigma_A 2p_z$   
 $\pi_A 2p_x, \pi_A 2p_y$   
 $\sigma_L 2p_z$   
 $\pi_L 2p_y, \pi_L 2p_x$   
 $\sigma_A 2s$   
 $\sigma_L 2s$



Energia orbitali per:  
 $\text{Li}_2, \text{Be}_2, \text{B}_2, \text{C}_2, \text{N}_2$

$\sigma_A 2p_z$   
 $\pi_A 2p_x, \pi_A 2p_y$   
 $\pi_L 2p_y, \pi_L 2p_x$   
 $\sigma_L 2p_z$   
 $\sigma_A 2s$   
 $\sigma_L 2s$



Energia orbitali per  
 $\text{O}_2, \text{F}_2, \text{Ne}_2$

I vari elettroni dei due atomi si disporranno nei vari orbitali secondo il Principio di esclusione di Pauli e la Regola di Hund. Si noti che per  $\text{O}_2, \text{F}_2$  e  $\text{Ne}_2$  la posizione degli orbitali  $\sigma_L 2p_z$  e  $\pi_L 2p_y, \pi_L 2p_x$  è invertita rispetto a quelle di  $\text{Li}_2, \text{Be}_2, \text{B}_2, \text{C}_2$  e  $\text{N}_2$ .

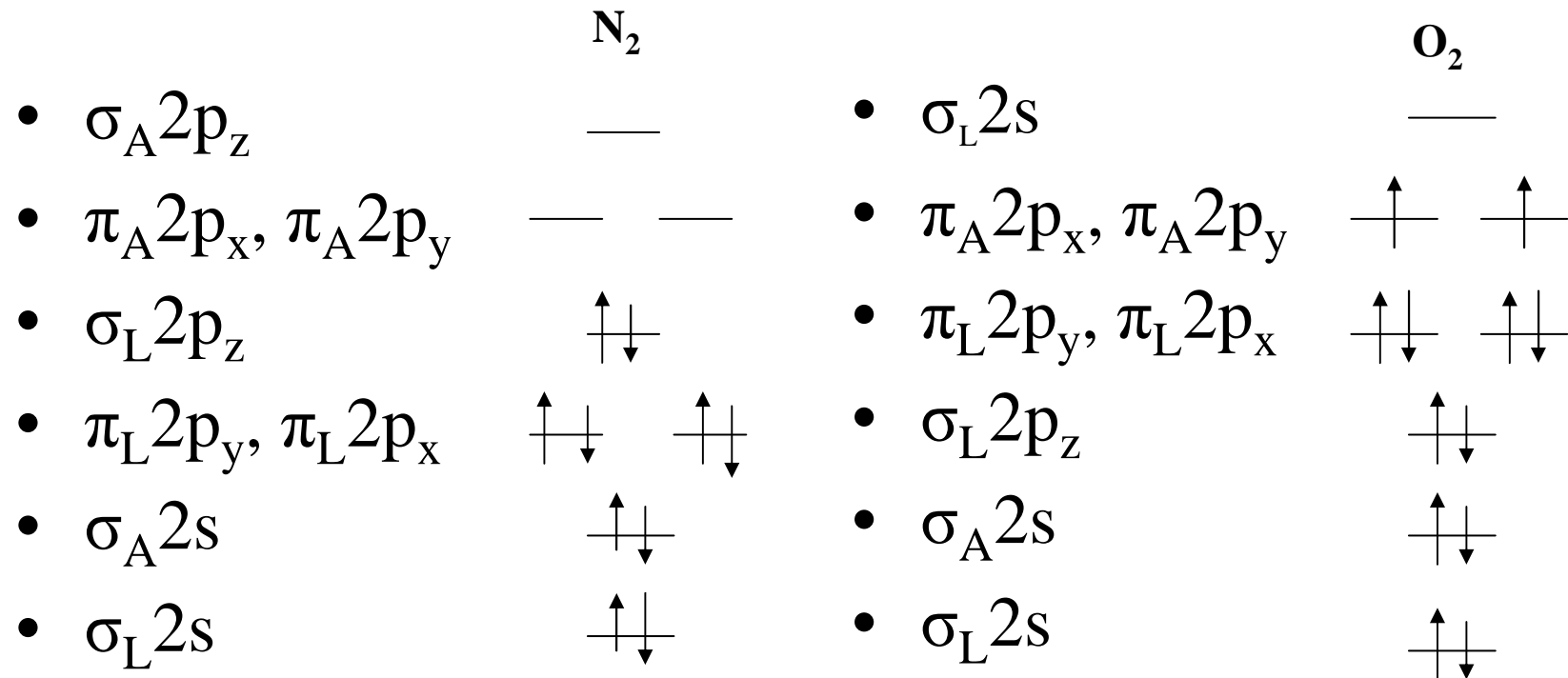


## LE MOLECOLE $\text{Li}_2$ e $\text{Be}_2$

	$\text{Li}_2$		$\text{Be}_2$
• $\sigma_A 2p_z$	—	• $\sigma_A 2p_z$	—
• $\pi_A 2p_x, \pi_A 2p_y$	— —	• $\pi_A 2p_x, \pi_A 2p_y$	— —
• $\sigma_L 2p_z$	—	• $\sigma_L 2p_z$	—
• $\pi_L 2p_y, \pi_L 2p_x$	— —	• $\pi_L 2p_y, \pi_L 2p_x$	— —
• $\sigma_A 2s$	—	• $\sigma_A 2s$	↑↓
• $\sigma_L 2s$	↑↓	• $\sigma_L 2s$	↑↓

Si noti che per  $\text{Li}_2$  gli elettroni si trovano appaiati in un orbitale legante mentre in  $\text{Be}_2$  si hanno due elettroni in un orbitale legante e due in uno antilegante rendendo nullo il legame tra i due nuclei. In effetti la molecola  $\text{Li}_2$  è presente nei vapori di litio mentre la molecola  $\text{Be}_2$  non esiste.

## LE MOLECOLE N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>



Tutte due le molecole hanno più elettroni negli orbitali leganti che negli antileganti e quindi sono stabili ed effettivamente esistono nell'aria

## LE MOLECOLE F<sub>2</sub> e Ne<sub>2</sub>

	F <sub>2</sub>		Ne <sub>2</sub>
• $\sigma_A 2p_z$	—	• $\sigma_A 2p_z$	$\uparrow\downarrow$
• $\pi_A 2p_x, \pi_A 2p_y$	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$	• $\pi_A 2p_x, \pi_A 2p_y$	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$
• $\pi_L 2p_y, \pi_L 2p_x$	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$	• $\pi_L 2p_y, \pi_L 2p_x$	$\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow$
• $\sigma_L 2p_z$	$\uparrow\downarrow$	• $\sigma_L 2p_z$	$\uparrow\downarrow$
• $\sigma_A 2s$	$\uparrow\downarrow$	• $\sigma_A 2s$	$\uparrow\downarrow$
• $\sigma_L 2s$	$\uparrow\downarrow$	• $\sigma_L 2s$	$\uparrow\downarrow$

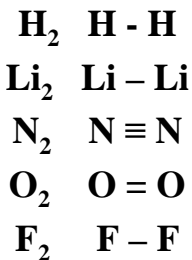
Nel caso del F<sub>2</sub> il numero di elettroni negli orbitali leganti è superiore al numero negli orbitali antileganti e quindi la molecola esiste. Al contrario nel Ne<sub>2</sub> il numero è uguale e la forza di legame è annullata come nel caso del He<sub>2</sub> e Be<sub>2</sub> e infatti la molecola Ne<sub>2</sub> non esiste

# ORDINE DI LEGAME E VALENZA

Come abbiamo visto per avere la formazione di un legame chimico occorre che il numero di elettroni che occupano gli orbitali leganti siano superiori al numero di quelli che occupano orbitali antileganti. Si può allora definire il valore di *ordine di legame* nel modo seguente:

$$\text{Ordine di legame} = \frac{1}{2} (\text{n}^\circ \text{ elettroni in orbitali di legame} - \text{n}^\circ \text{ elettroni in orbitali di antilegame})$$

Il numero di ordine di legame si può indicare con lo stesso numero di trattini tra gli atomi della molecola pari. Le molecole stabili presentate precedentemente so possono così scrivere:



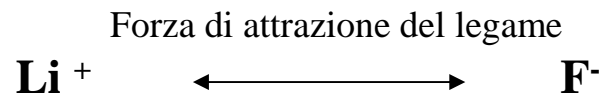
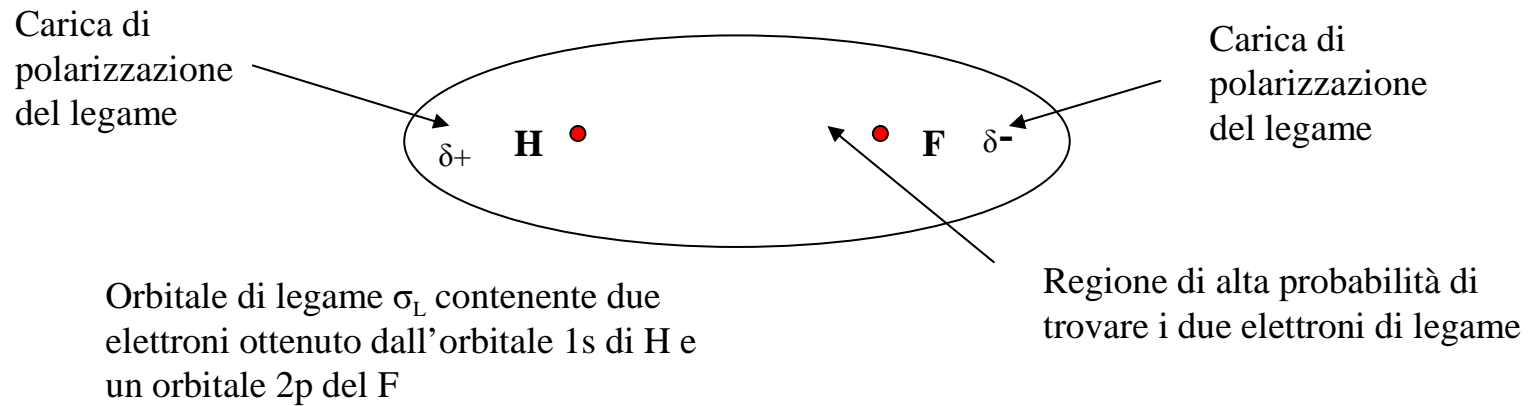
L'ordine di legame può essere fatto corrispondere anche a quello che in chimica viene chiamata *valenza*. Questa è una caratteristica costante dei vari elementi chimici e risulta per le molecole biatomiche rappresentate: uno per H, Li e F, due per O e tre per N.

# LE MOLECOLE BIATOMICHE ETERONUCLEARI

Le molecole biatomiche eteronucleari sono le molecole che, a differenza di quelle trattate finora (molecole biatomiche omonucleari), si formano a partire da due atomi diversi. In questo caso la situazione degli orbitali molecolari che si possono formare si complica poiché i livelli energetici degli orbitali atomici di partenza possono essere molto differenti.

In linea di principio si possono formare gli stessi tipi di orbitali molecolari delle molecole biatomiche omonucleari, tuttavia le differenze di energia possono provocare importanti differenze di probabilità di trovare gli elettroni vicino ai nuclei e in particolare essi tendono a rimanere più sovente vicino al nucleo dell'atomo che è definito più *elettronegativo*. Nei casi più estremi di grande differenza di elettronegatività può succedere che l'elettrone venga addirittura semplicemente catturato negli orbitali atomici dell'atomo più elettronegativo lasciando l'altro senza l'elettrone. In questo caso i due atomi assumono una carica elettrica intera e vengono chiamati *ioni*.

# LE MOLECOLE HF e LiF



Orbitali atomici:  $1s^2 2s^0$

Orbitali atomici:  $1s^2 2s^2 2p^6$

(notare la presenza per  $\text{Li}^+$  e  $\text{F}^-$  di una struttura elettronica molto stabile rispettivamente del He e del Ne)

# ORBITALI MOLECOLARI E LEGAME CHIMICO

L'applicazione dell'equazione di Schrödinger alle molecole permette di conoscere gli orbitali molecolari possibili e i loro corrispondenti livelli di energia. Essi risultano a coppia di due tipi: uno ha un'elevata probabilità di trovare gli elettroni tra i due nuclei esercitando così una forza di attrazione (elettrica) che trattiene vicini i due nuclei e per questa ragione esso è detto orbitale *legante*; l'altro ha un'elevata probabilità di trovare gli elettroni a lato dei nuclei e, non essendoci schermatura tra di essi, questi si respingono e l'orbitale è detto *antilegante*. In pratica per ogni molecola vi è a disposizione una serie di orbitali molecolari di energia sempre crescente, sia leganti e che antileganti. Gli elettroni si disporranno sia negli orbitali leganti che antileganti occupandoli secondo il principio di Pauli e la regola di Hund a seconda del loro livello energetico. Perché si formi un legame chimico occorre che gli elettroni occupino più orbitali leganti che antileganti affinché le forze di attrazione tra i nuclei (generate negli orbitali leganti) superino quelle di repulsione (generate negli orbitali antileganti) e formando così un legame detto *covalente*.

Se i due nuclei appartengono a due atomi diversi negli orbitali leganti gli elettroni tendono a restare più vicini all'atomo più elettronegativo. La conseguenza è la polarizzazione del legame che risulterà carico negativamente presso l'atomo più elettronegativo e viceversa. Si forma così un legame detto *polare*. Se la differenza di elettronegatività è molto forte gli elettroni andranno addirittura direttamente attorno al nucleo dell'atomo più elettronegativo, non vi sarà orbitale molecolare occupato, ma atomi carichi (ioni) uno positivamente (ha perso degli elettroni) e uno negativamente (ha preso degli elettroni in più). Vi sarà comunque un legame tra i due atomi per effetto delle cariche opposte degli ioni formati che si attirano e che si chiamerà legame *ionico*.