

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di Chimica Generale
083424 - CCS CHI e MAT

 POLITECNICO DI MILANO



Molecole: Forma e Polarità

Orbitali Molecolari (cap. 9)

Prof. Attilio Citterio

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"

<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>



- Polarità delle molecole
- Teoria del Legame di Valenza (VB) e Orbitali Ibridi
- Modalità di Sovrapposizione degli Orbitali e Tipi di Legami Covalenti
- Teoria degli Orbitali Molecolari (MO)
- Molecole biatomiche: Ordine di legame e Paramagnetismo molecolare
- Delocalizzazione Elettronica e Risonanza
- Orbitali di simmetria



Polarità Molecolare

- La forma di una molecola è cruciale per comprenderne il comportamento fisico e chimico.
- La polarità molecolare è una conseguenza diretta della geometria della molecola e della polarità dei legami.
- Momento Dipolare (μ) = prodotto delle cariche opposte e della distanza tra queste.

$$\mu = q \times d$$

L'unità di μ è il debye, D ,

con $1 D = 3.34 \times 10^{-30} C \cdot m$

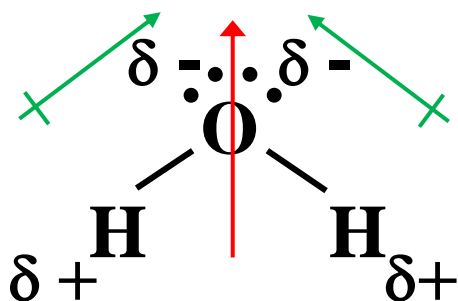
e $C = \text{Coulomb}$

(la carica elettrica molare in unità S.I. = 94600 C).



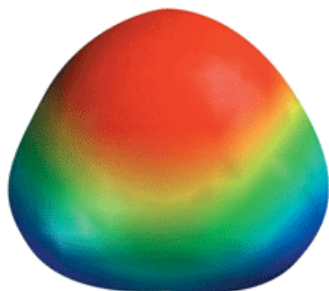
Acqua - H₂O

momento totale



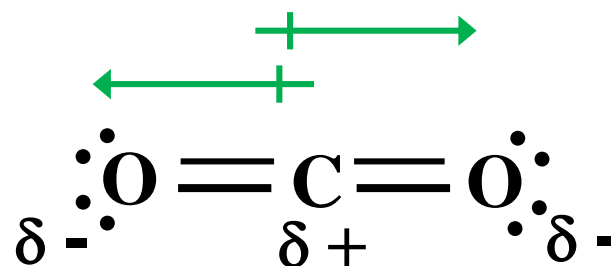
Molecola polare

I legami sono polari, e la molecola è asimmetrica.



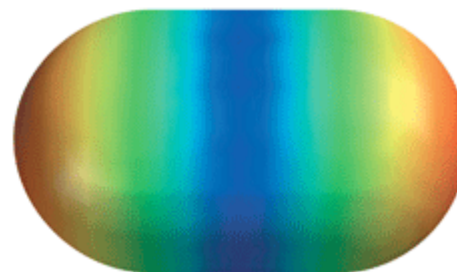
Biossido di Carbonio - CO₂

momento totale



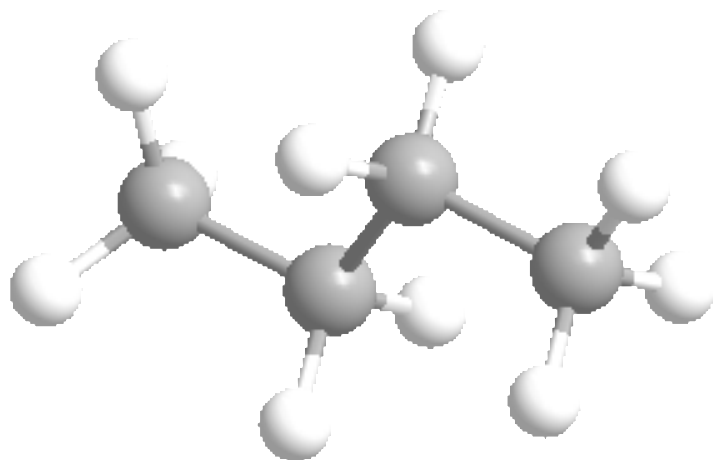
Molecola non-polare

I legami sono polari, ma la molecola è simmetrica, non è polare.

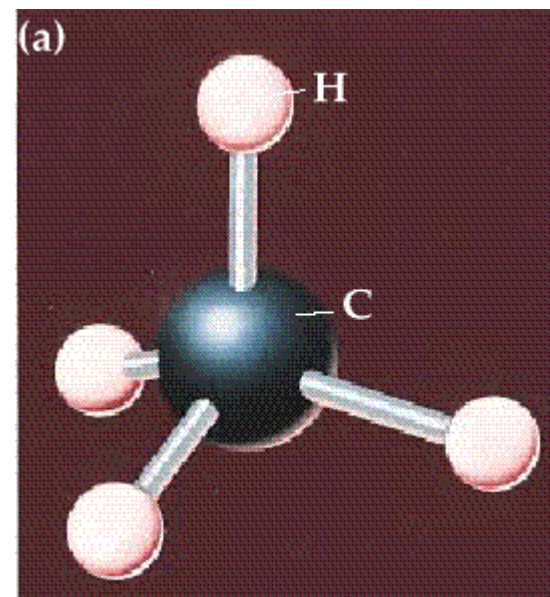




Non Polarità di Idrocarburi



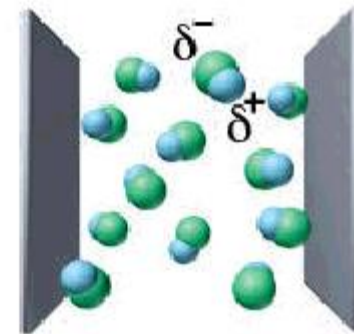
Butano C_4H_{10}



CH_4 molecola simmetrica
non polare, $\mu = 0$

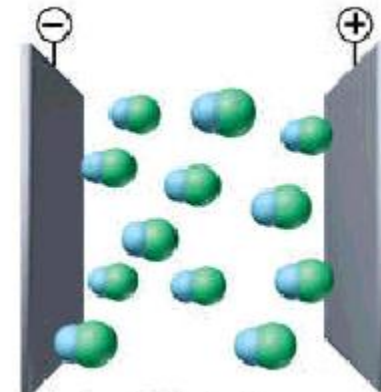
La bassa differenza di elettronegatività tra Carbonio e Idrogeno ($\Delta\chi = 0.28$) determina una bassa polarità del legame C-H e quindi delle molecole che li contengono.

Molecola Polare



B Campo elettrico assente

Molecole polari tendono ad orientarsi in un campo elettrico. L'estremità carica ($\delta+$) della molecola si orienta verso il piatto (-) del campo.



C Campo elettrico presente



Previsione della Polarità di Molecole

Problema

Usando l'elettronegatività (EN), predire se ognuna delle seguenti molecole è polare e mostrare la direzione dei dipoli di legame e il momento dipolare molecolare complessivo.

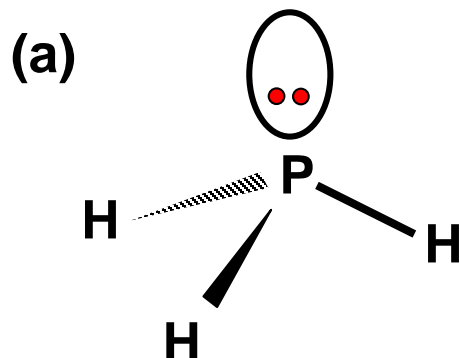
- (a) Fosfina, PH_3
- (b) Disolfuro di Carbonio, CS_2 (sequenza atomica SCS)
- (c) Cloruro di Alluminio, AlCl_3
- (d) Ossisolfuro di Carbonio, COS (sequenza atomica OCS).

Piano:

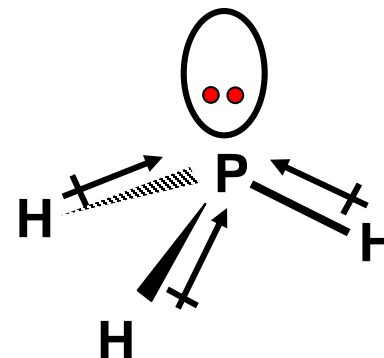
- 1) Disegnare la geometria molecolare e attribuirne il nome.
- 2) Utilizzare i relativi valori di EN per determinare la direzione della polarità di ciascun legame.
- 3) Determinare la polarità complessiva della molecola in base alla geometria combinando vettorialmente i momenti dipolari.



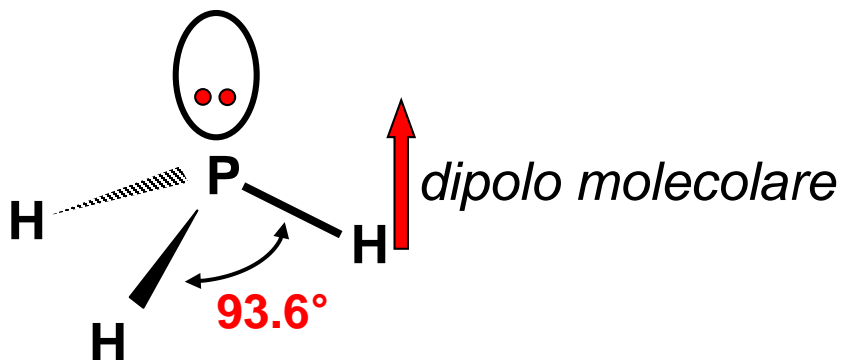
Momento Dipolare di PH_3



Geometria molecolare



Dipoli di legame



p.e. $-87.7\text{ }^\circ\text{C}$, insol. in H_2O

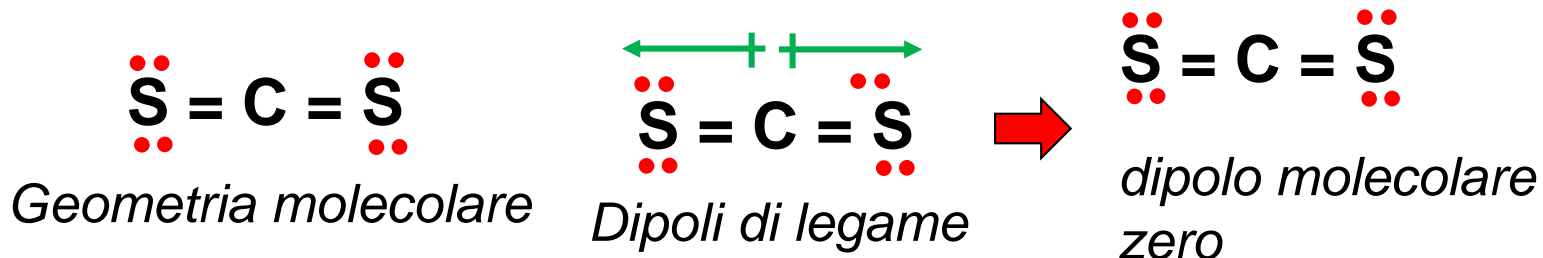
$\mu = 0.58\text{ D}$, $pK_b = 10^{-28}$

$d = 142\text{ pm}$

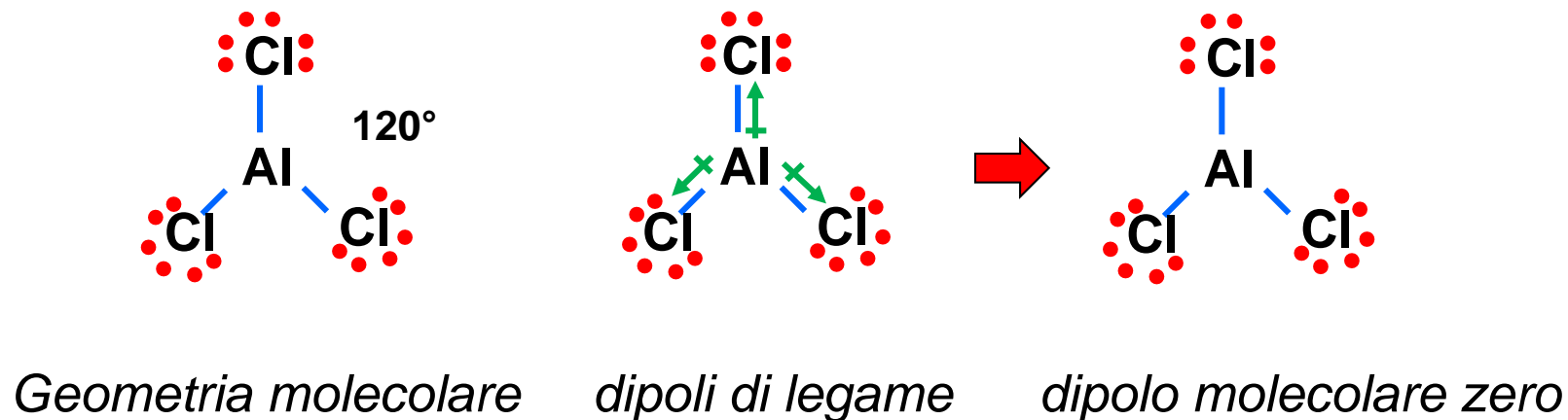
Ma **NH_3** $\mu = 1.46\text{ D}$, $\text{HNH} = 107.8^\circ$

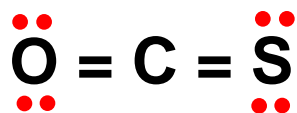
Momento Dipolare di CS₂ e AlCl₃

(b) Disolfuro di Carbonio, CS₂

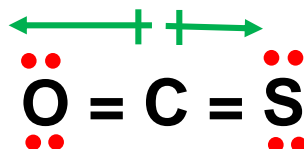


(c) Cloruro di Alluminio, AlCl₃ (esiste a R.T. come dimerico!)

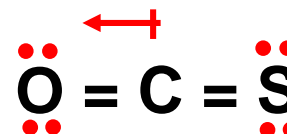




*geometria
molecolare*



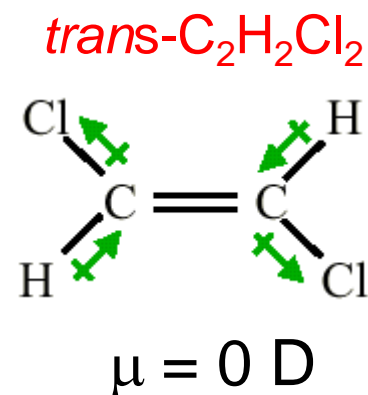
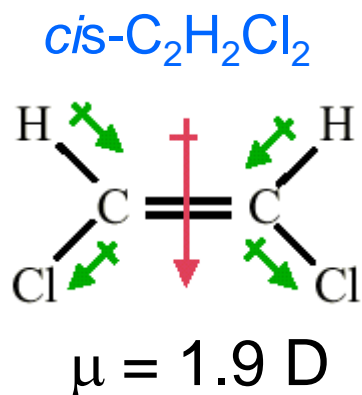
dipoli di legame



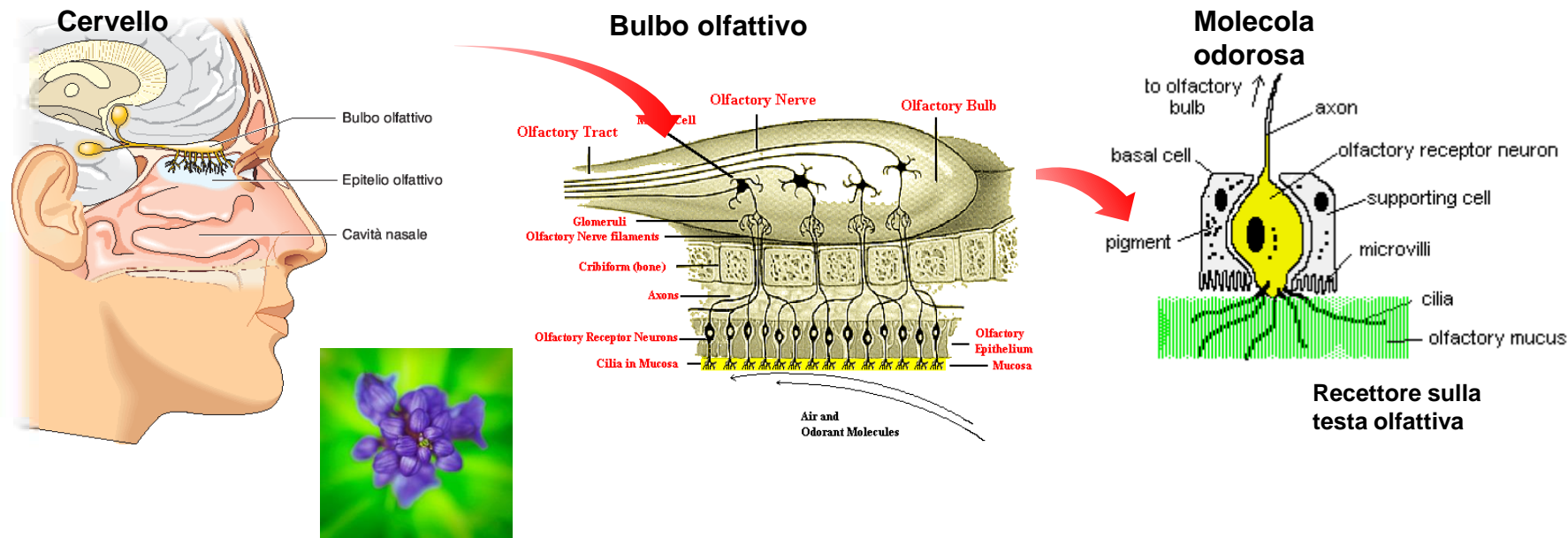
*dipolo molecolare
permanente*

I dipoli molecolari su molecole differenti possono interagire tra loro in un liquido o un solido (attrazioni intermolecolari dipolo-dipolo).

Per far bollire un liquido, le molecole devono superare queste forze di attrazione intermolecolari. Se si prendono in considerazione le due molecole isomere di ugual massa molare e formula chimica $C_2H_2Cl_2$.



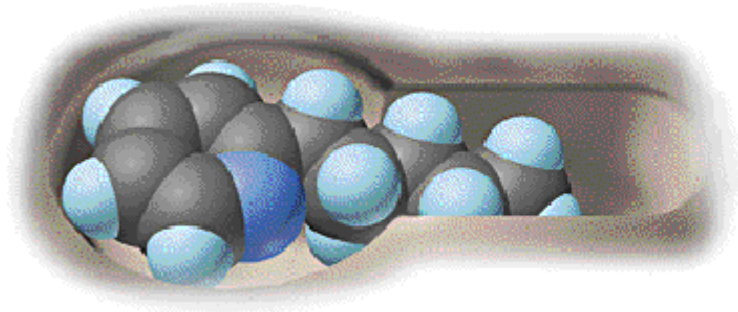
→ Il punto di ebollizione dell'isomero *cis* è 13 °C superiore a quello dell'isomero *trans*!



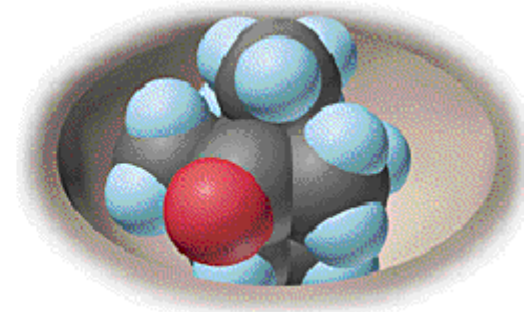
I recettori olfattivi sono recettori associati a proteine G e come tali possiedono sette domini idrofobici transmembrana, un dominio di legame sulla superficie extracellulare ed un dominio di interazione con una specifica proteina G in quello intracellulare, costituito di norma dalla porzione C-terminale. Nell'uomo esistono circa 950 recettori olfattivi diversi distribuiti su tutti i cromosomi tranne il 20, 22 e Y, malgrado ciò, sono la famiglia di geni più vasta dell'intero genoma umano (circa il 4% dei geni).



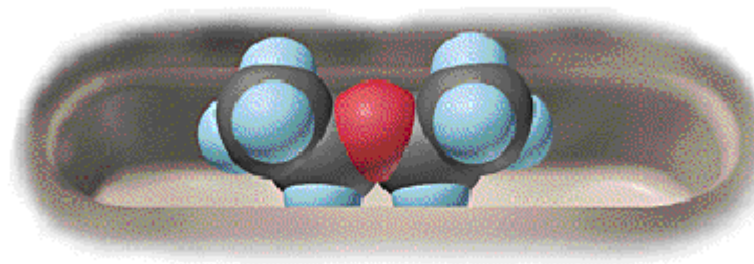
Geometrie di Alcuni Siti Recettori Olfattivi



Floreale



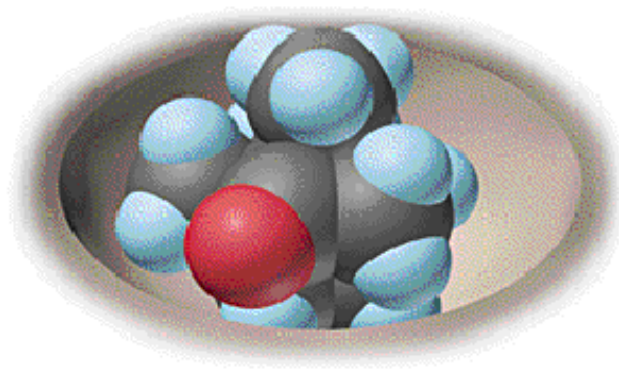
Tipo canfora



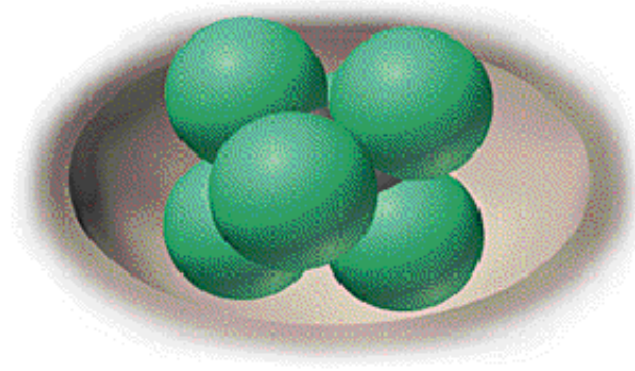
Etereo



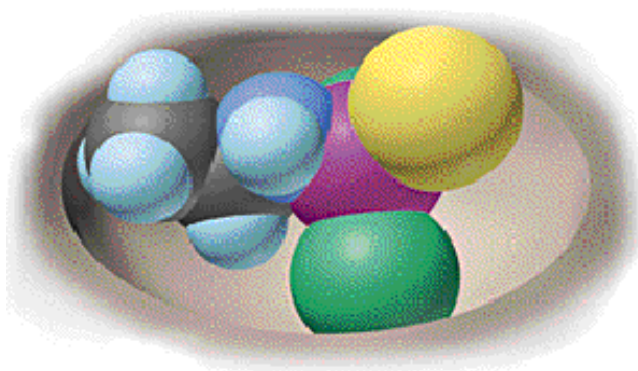
Differenti Molecole con lo Stesso Odore



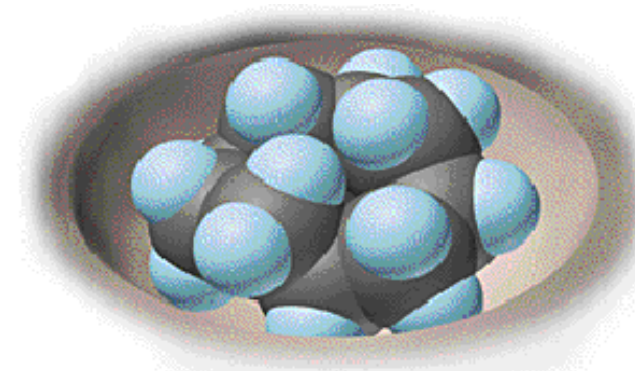
Canfora



Esacloroetano



N-etil-diclorotiofosforamide



Cicloottano

Simmetria nelle Molecole

Nessuna simmetria

Piano di riflessione

2 Piani \perp di riflessione

2 Assi di rotazione binari

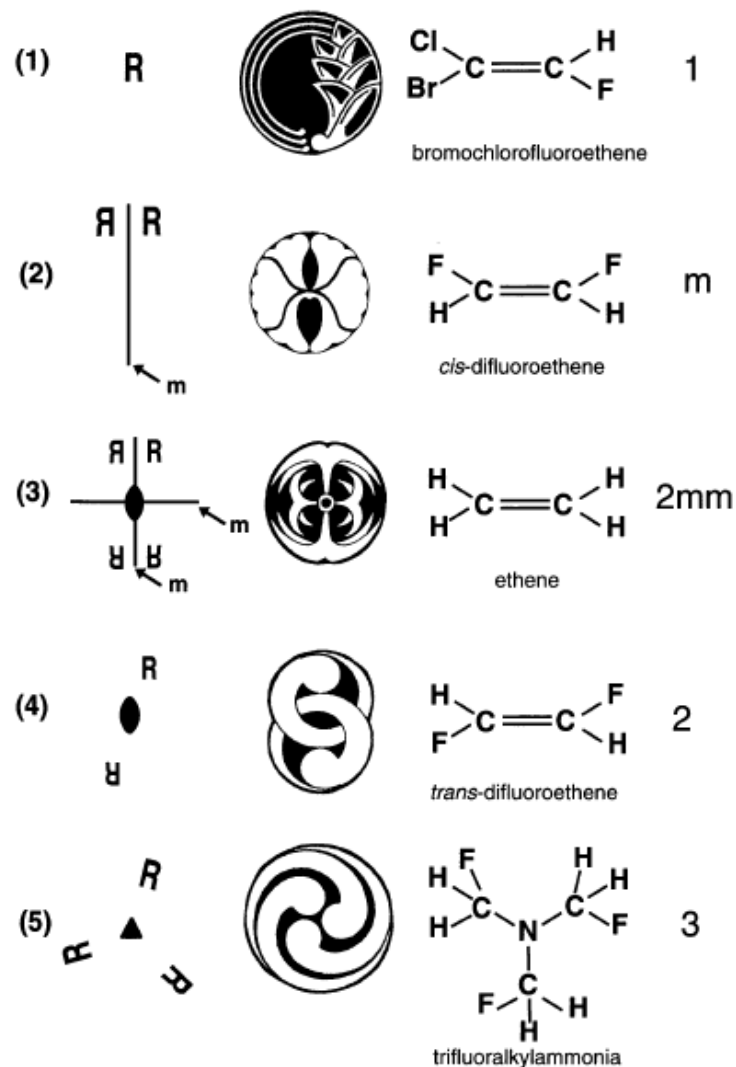
Centro di inversione

Asse di rotazione binario

Centro di inversione

Asse di rotazione ternario

N.B. Per approfondire :
Vedere i lucidi sulla simmetria!





- Teoria del Legame di Valenza (VB) e Orbitali Ibridi



Teoria del Legame di Valenza

- 1) **Appaiamento degli spin elettronici**. Un legame covalente si forma per sovrapposizione di orbitali. Il legame covalente ha una **capacità massima di 2 elettroni che devono possedere spin opposti**.
- 2) **Massima sovrapposizione degli orbitali leganti**. La forza del legame covalente dipende dall'attrazione dei nuclei per gli elettroni condivisi, per cui **maggiore è la sovrapposizione degli orbitali, più forte è il legame**.

Principio Base della Teoria del Legame di Valenza: un legame covalente si forma quando gli orbitali di due atomi si sovrappongono e una coppia di elettroni occupa la regione tra i nuclei.



Ibridizzazione degli Orbitali Atomici

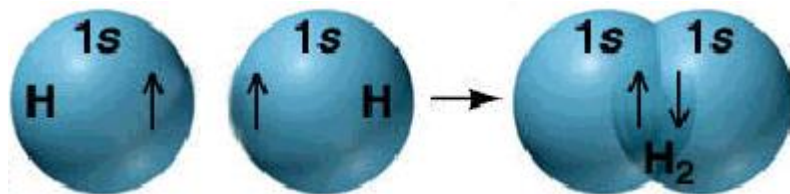
- 3) **Ibridizzazione degli orbitali atomici.** Per spiegare il legame in semplici molecole biatomiche come HF è sufficiente proporre la sovrapposizione diretta di orbitali s e p di atomi isolati in stato fondamentale. In casi come il metano, CH_4 , dove 4 atomi di idrogeno sono legati ad un atomo di carbonio centrale, è impossibile ottenere un angolo di legame di 109.5° come osservato sperimentalmente.

Pauling propose che ***gli orbitali atomici di valenza nella molecola fossero diversi da quelli negli atomi isolati.***

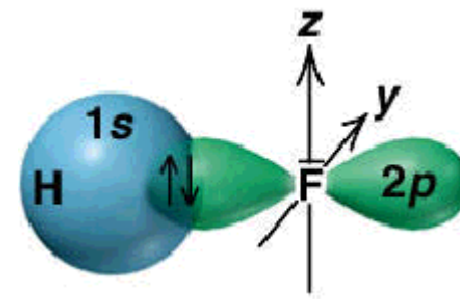
Nella terminologia moderna, ciò si chiama ***Ibridizzazione.***



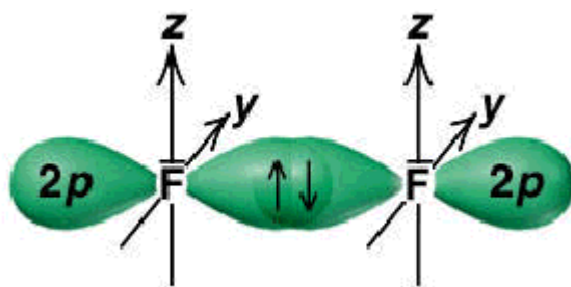
Sovrapposizione di Orbitali e Appaiamento di Spin in 3 Diverse Molecole Biatomiche



A Idrogeno H₂



B Acido Fluoridrico HF



C Fluoro F₂



Orbitali Ibridi

Nuovi orbitali che si costruiscono a partire dagli orbitali atomici preesistenti s , p , d . Hanno forma ed energia dipendente dal tipo di orbitali usati

1. Ibridizzare SOLO L'ATOMO CENTRALE (e in generale tutti gli atomi centrali)
2. Usare solo elettroni di valenza
3. Il numero di orbitali ibridi ottenuti uguaglia il numero di orbitali atomici mescolati.

L'ibridizzazione è il risultato di un trattamento matematico basato sulla meccanica quantistica che spiega le geometrie molecolari osservate.



Ibridizzazione sp

L'ibridizzazione sp si realizza per mescolamento di un orbitale atomico s ed uno p sullo stesso atomo centrale in una molecola.

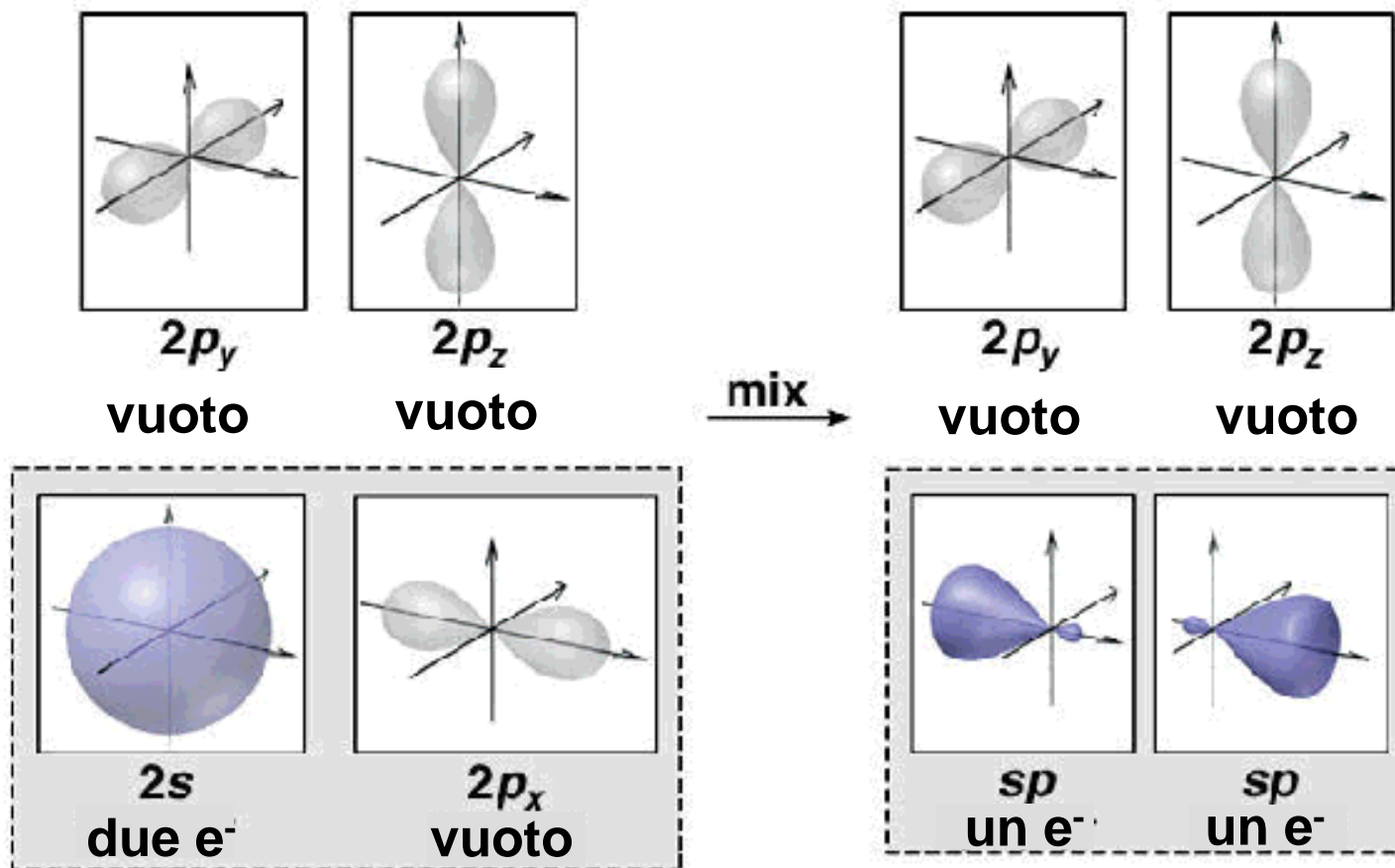
orbitale atomico s + orbitale atomico p

→ due orbitali ibridi sp

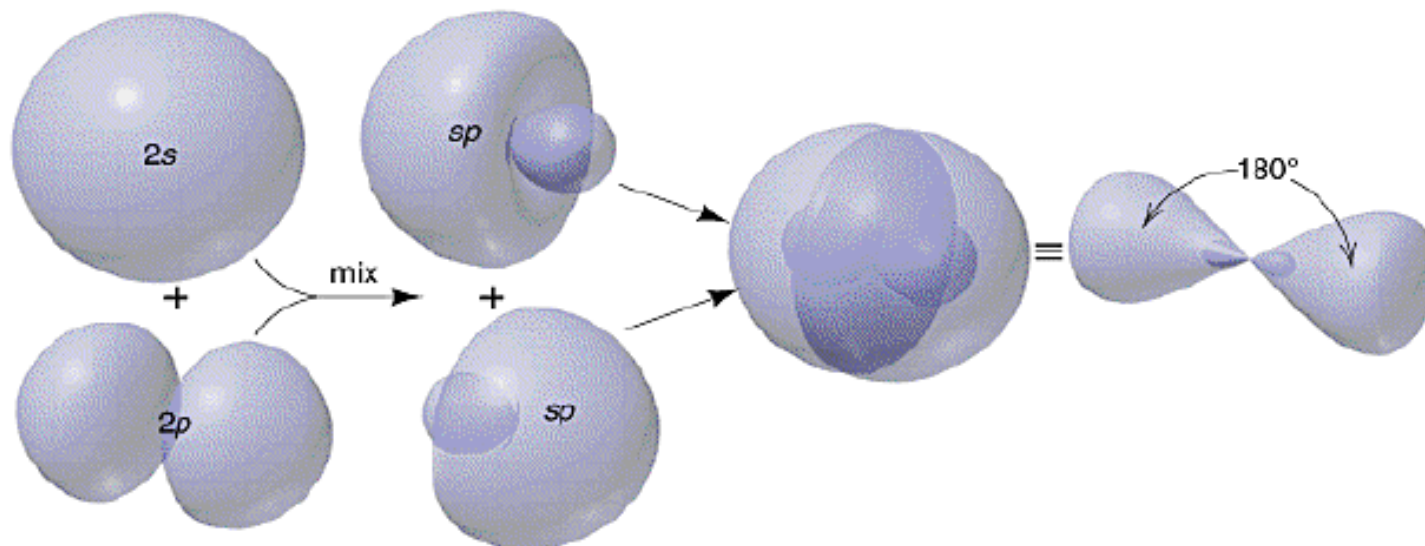
Ciascun ibrido sp è orientato in una direzione: i due ibridi sp sono disposti a 180° .



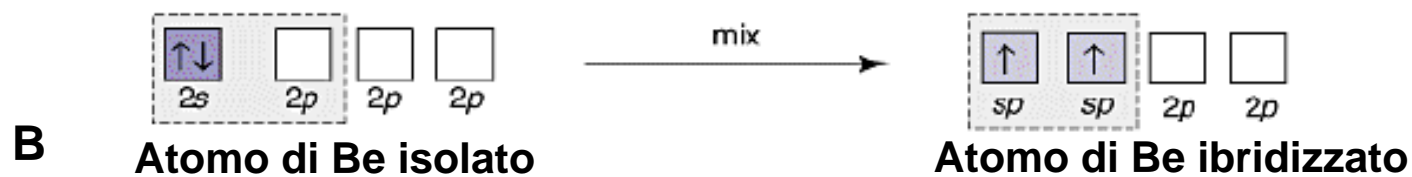
Diagramma di Orbitali Ibridi sp



Orbitali Ibridi sp nel BeCl_2 Gassoso



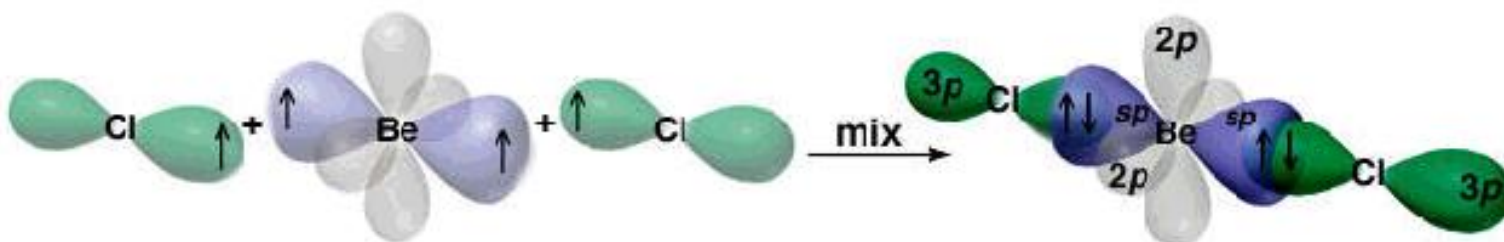
A



B



Orbitali Ibridi sp nel BeCl_2 Gassoso





Ibridizzazione sp^2

Ibridizzazione sp^2 : mescolamento di un orbitale atomico s e due orbitali atomici p *sullo stesso atomo* centrale in una molecola.

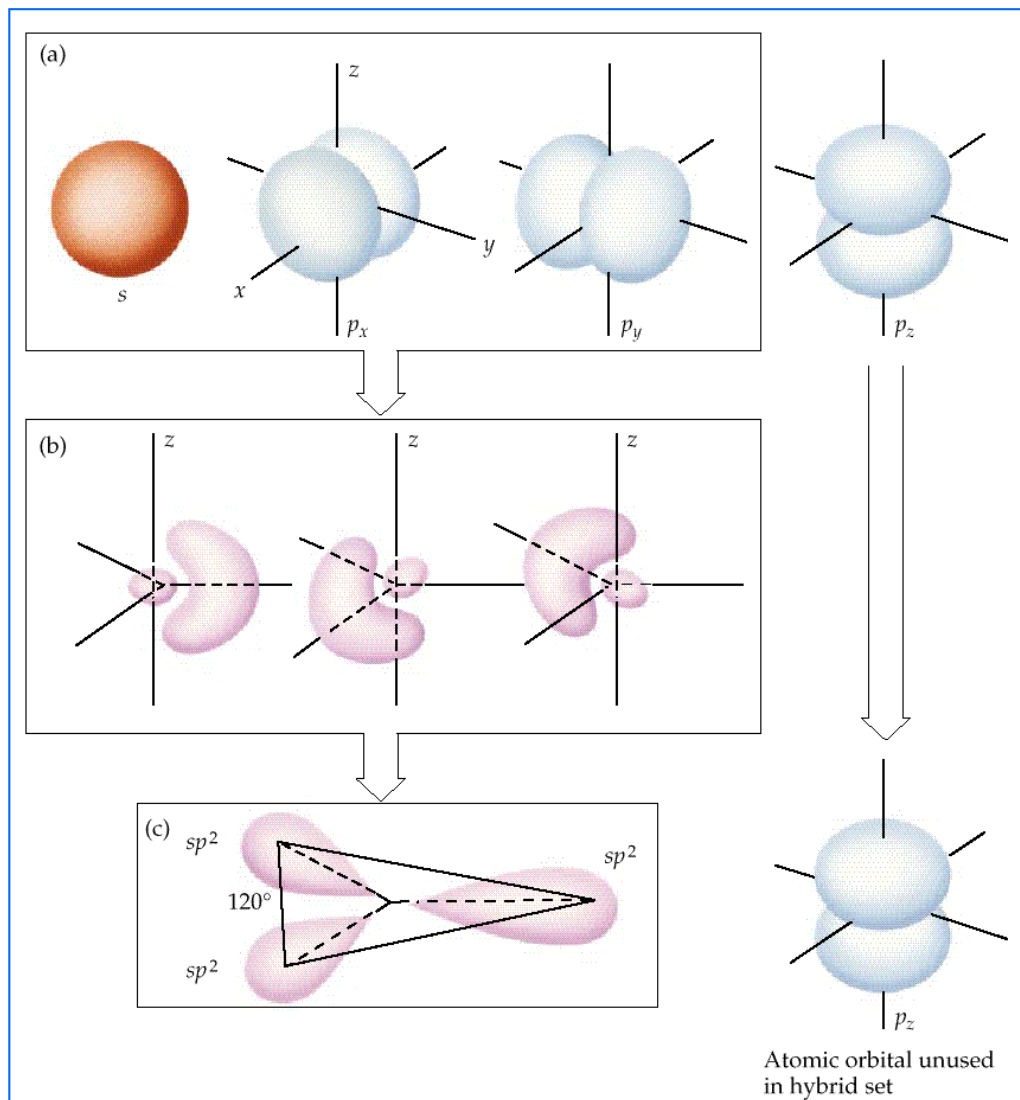
orbitale atomico s + orbitale atomico $2 p$
→ 3 orbitali ibridi sp^2

Ogni ibrido sp^2 è direzionale: i tre ibridi sp^2 sono orientati a 120° tra loro.

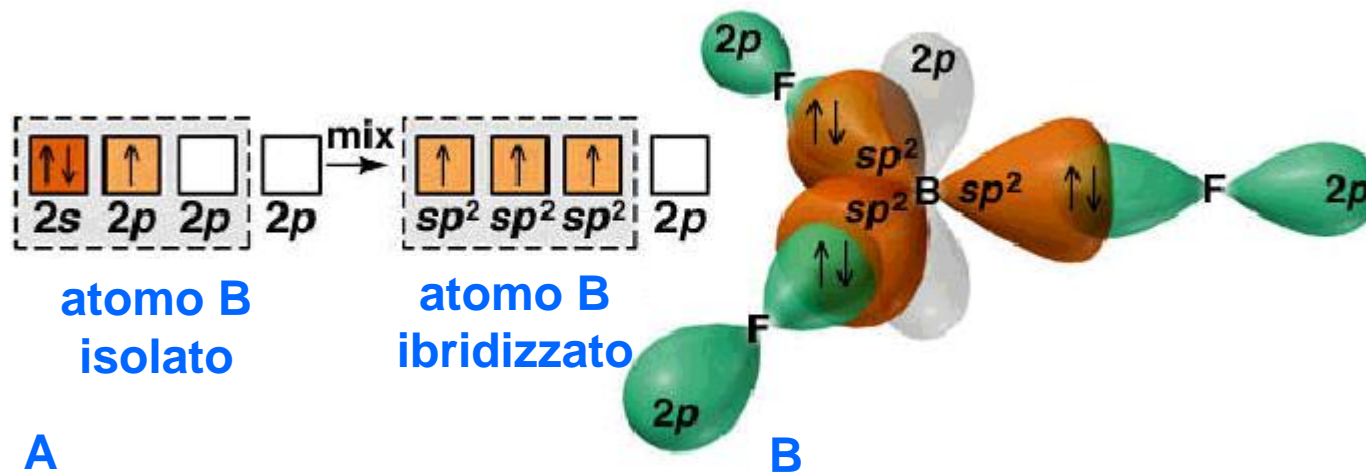
- Danno origine ad una geometria a coppie elettroniche trigonale planare
- Geometria molecolare angolata e trigonale planare



Ibridizzazione sp^2



Orbitali Ibridi sp^2 in BF_3





Ibridizzazione sp^3

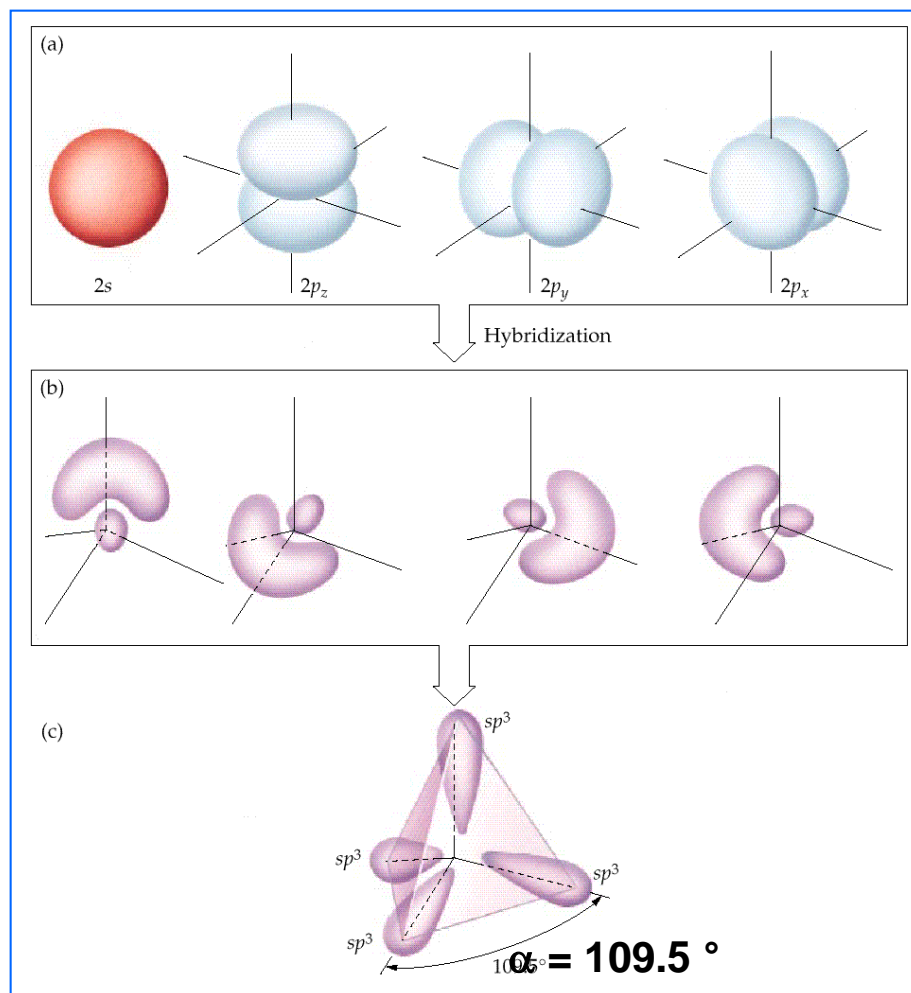
Ibridizzazione sp^3 : mescolamento di orbitale atomico un s e tre orbitali atomici p sullo stesso atomo centrale in una molecola.

1 orbitale atomico s + 3 orbitali atomici p
→ 4 orbitali ibridi sp^3

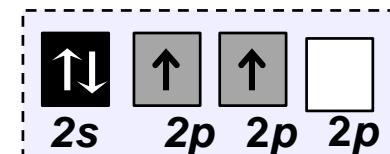
Ciascun ibrido sp^3 è orientato nello spazio: i 4 ibridi sp^3 stanno a 109.5° tra di loro.

- Originano una geometria a coppie elettroniche tetraedrica
- Geometria molecolare angolata, trigonale piramidale, e tetraedrica

Ibridizzazione sp^3 (p.es. CH_4)



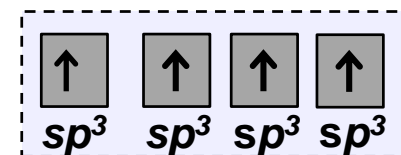
A



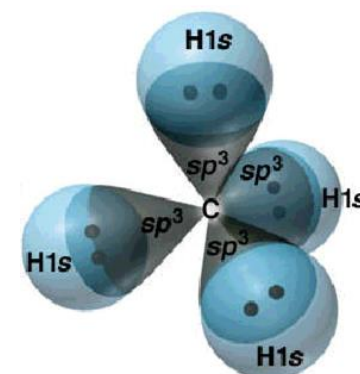
atomo C isolato

↓ mix

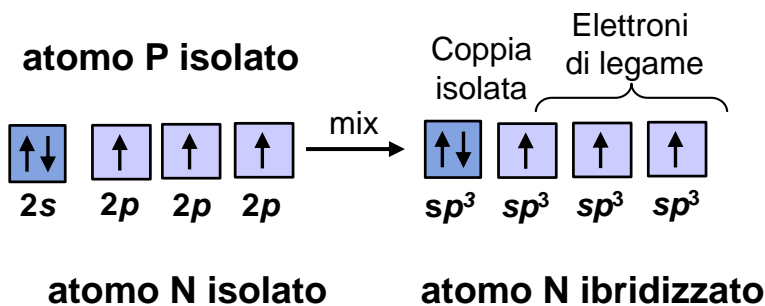
B



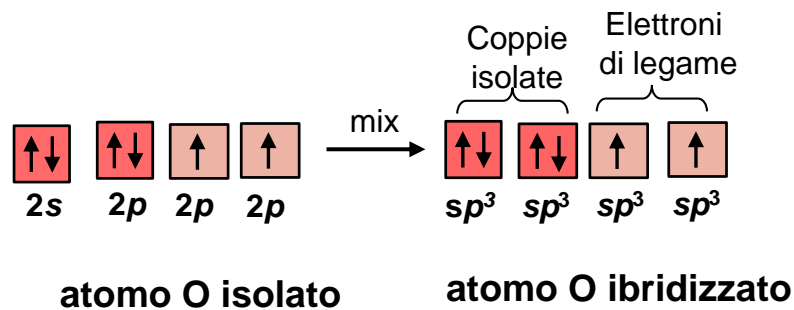
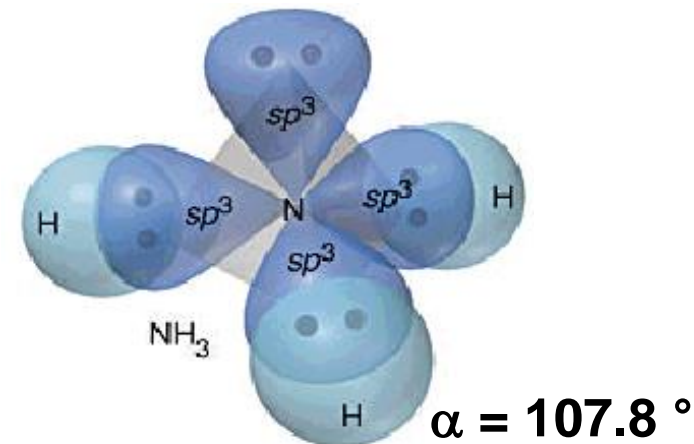
atomo C ibridizzato



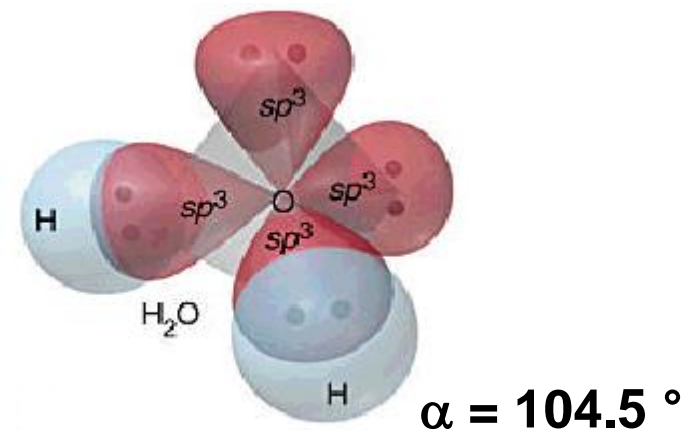
Orbitali Ibridi sp^3 in NH_3 e H_2O



Geometria piramidale trigonale



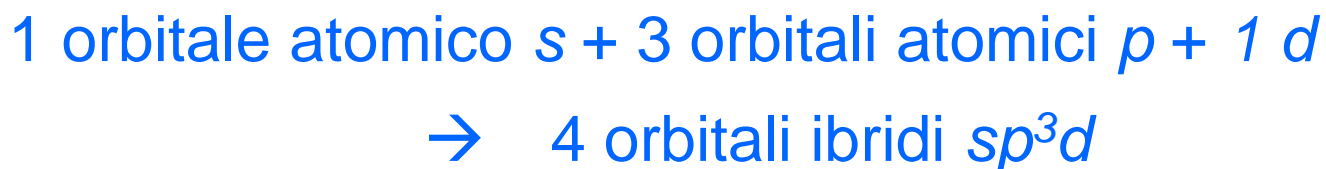
Geometria angolata





Ibridizzazione sp^3d

L'ibridizzazione sp^3d deriva dal mescolamento di orbitali atomici (1 s , 3 p , e 1 d) sull'atomo centrale in una molecola.



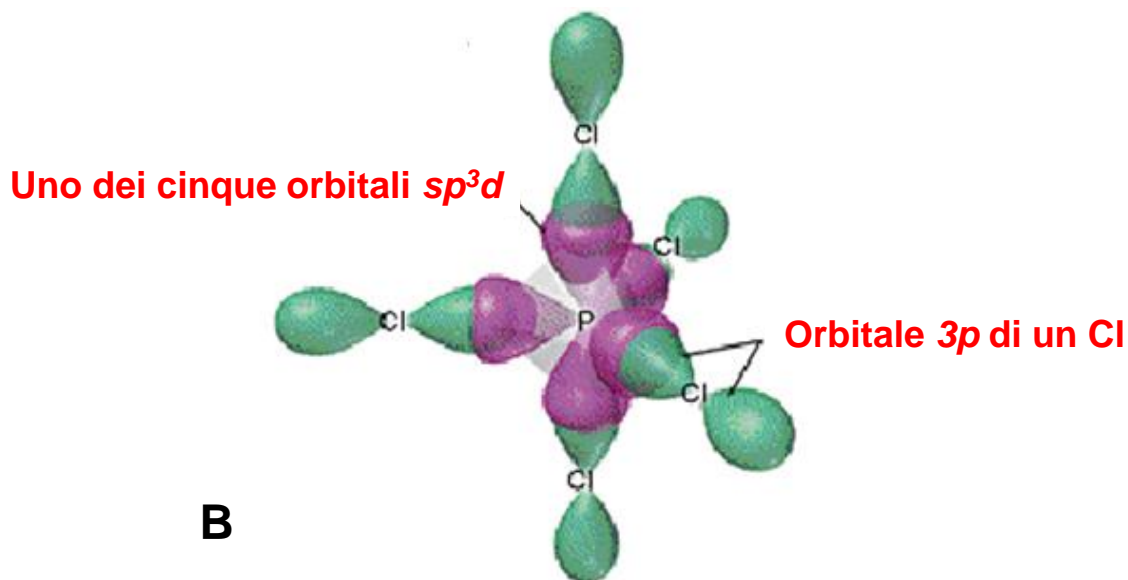
Gli ibridi sp^3d hanno la geometria a coppie elettroniche trigonale bipyramidale, stando tra loro a 90° (tra piano molecolare e asse) o 120° (nel piano)

→ Geometria molecolare lineare, a T, a scafo, o trigonale piramidale.

Orbitali Ibridi sp^3d in PCl_5



A

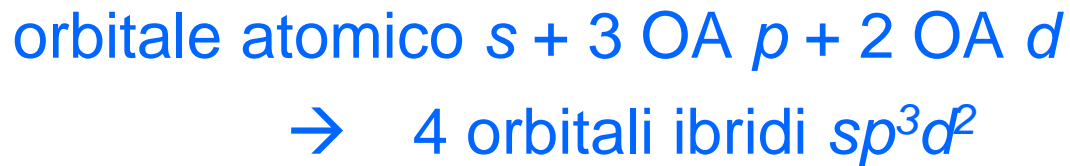


Pentacloruro di Fosforo – PCl_5
Molecola apolare



Ibridizzazione sp^3d^2

L'ibridizzazione sp^3d^2 deriva dal mescolamento di orbitali atomici (1 s , 3 p , e 2 d) sullo stesso atomo centrale.

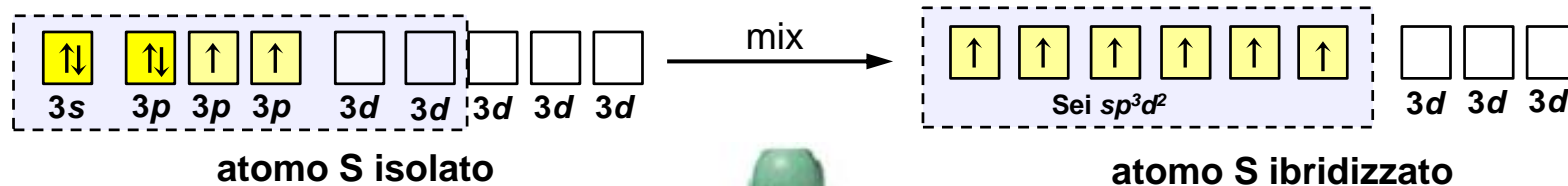


Gli ibridi sp^3d^2 hanno la geometria a coppie elettroniche ottaedrica, stando a 90° tra loro.

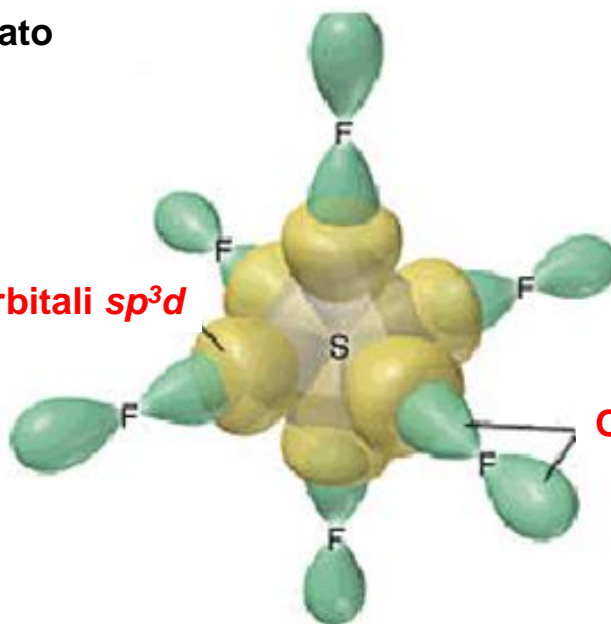
- Geometria molecolare quadrata planare, quadrata piramidale, ottaedrica.



Orbitali Ibridi sp^3d^2 in SF_6



Uno dei cinque orbitali sp^3d

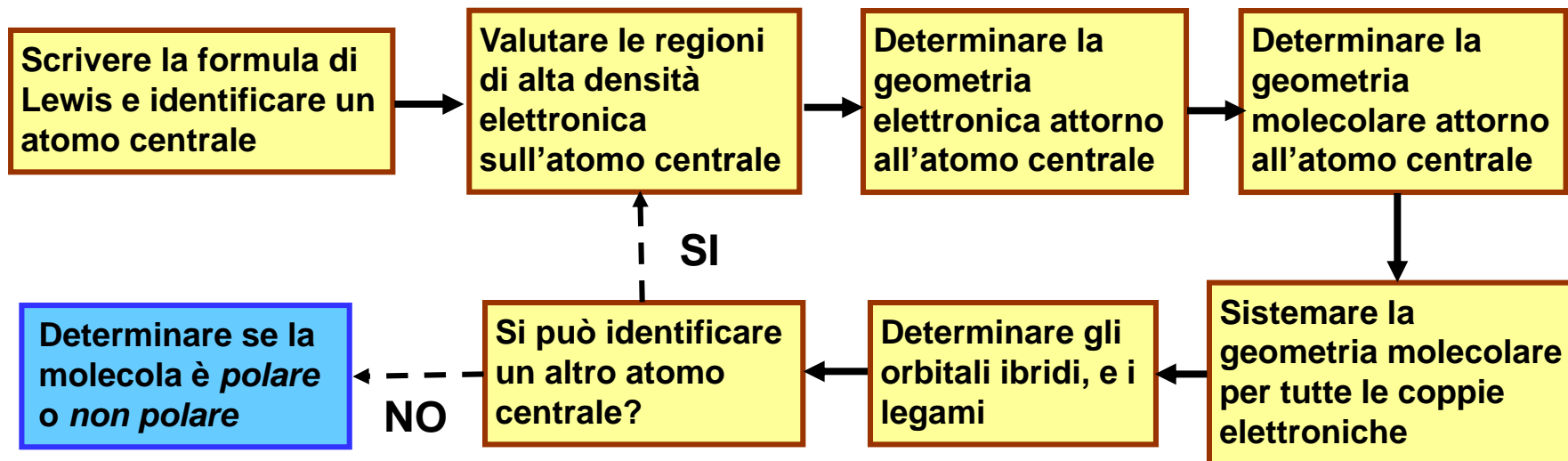
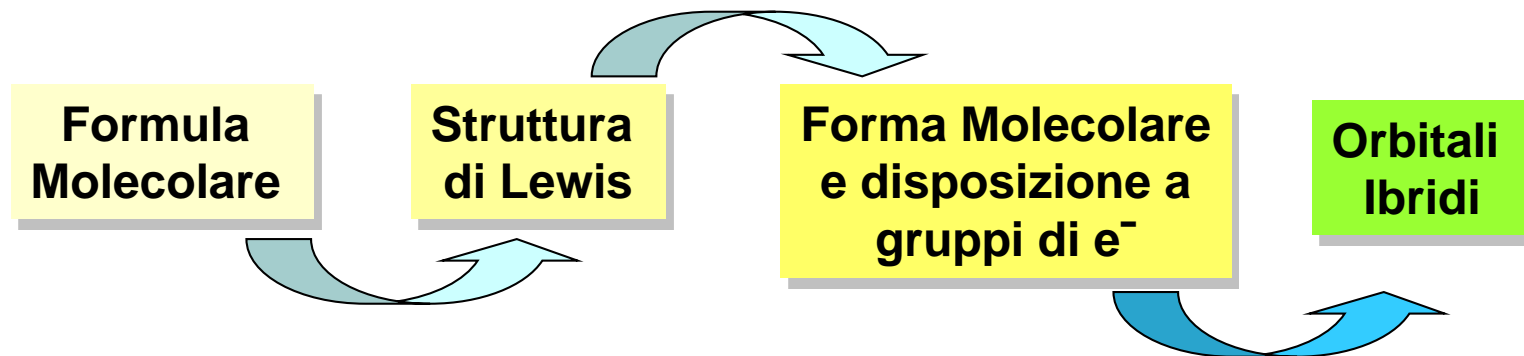


Orbitale 2p di un F

Esafluoruro di Zolfo - SF_6
Molecola apolare



Le Fasi Concettuali per Passare dalla Formula Molecolare agli Orbitali Ibridi Usati nei Legami





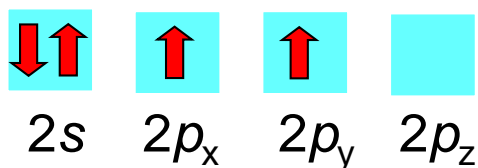
Problema: Descrivere come il mescolamento di orbitali atomici sull'atomo centrale porta ad orbitali ibridi nei seguenti composti:

- a) Metilammina, CH_3NH_2 b) Tetrafluoruro di Xenon, XeF_4

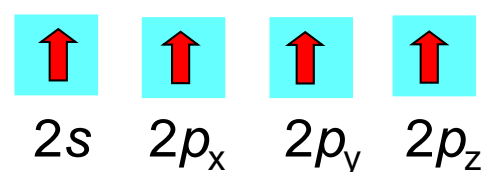
Soluzione:

a) CH_3NH_2 : La forma è tetraedrica attorno agli atomi di C e N.

Pertanto, ogni atomo centrale è ibridizzato sp^3 . L'atomo di carbonio ha quattro orbitali sp^3 semi-riempiti :



Atomo di Carbonio Isolato

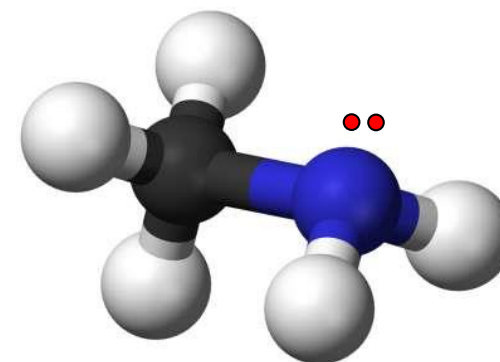
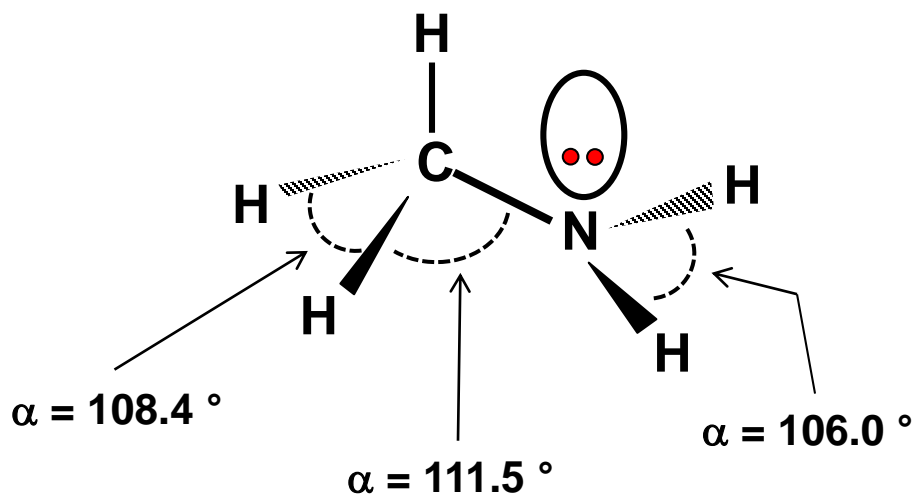
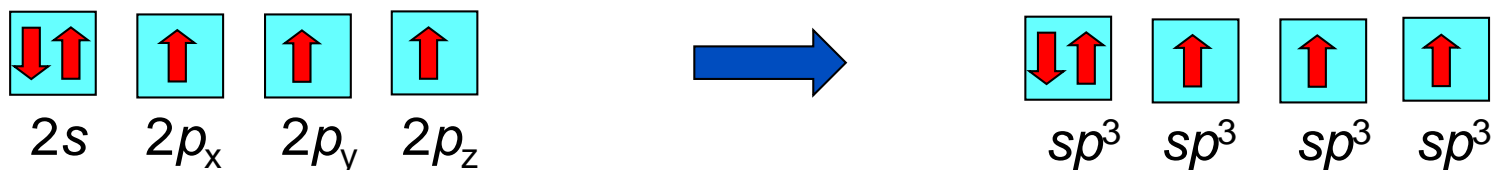


Atomo di Carbonio Ibridizzato



Assegnazione dell'ibridizzazione di Atomi Centrali nella Molecola Metilammina (2)

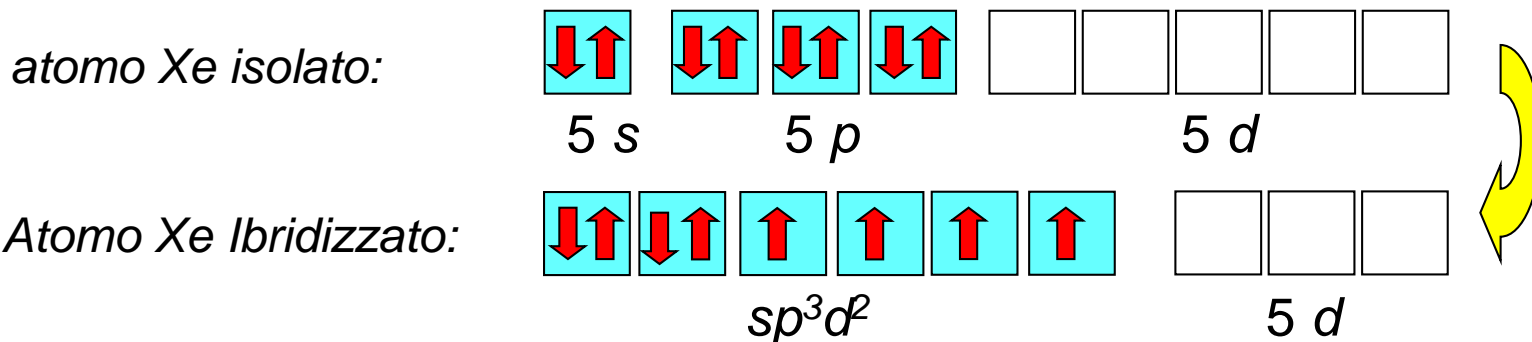
L'atomo N ha tre orbitali sp^3 semi-riempiti ed una coppia elettronica isolata.



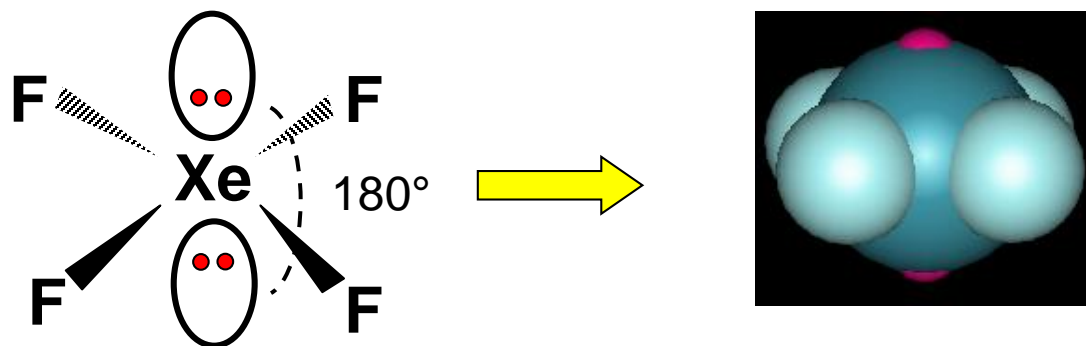


Assegnazione dell'ibridizzazione di Atomi Centrali in XeF₄ (3)

L'atomo di Xeno ha orbitali 5s e 5p pieni e gli orbitali 5d vuoti.

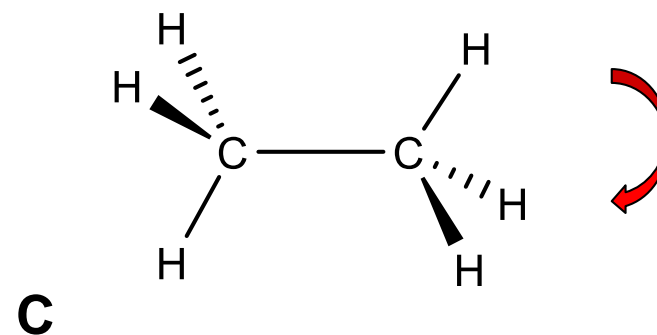
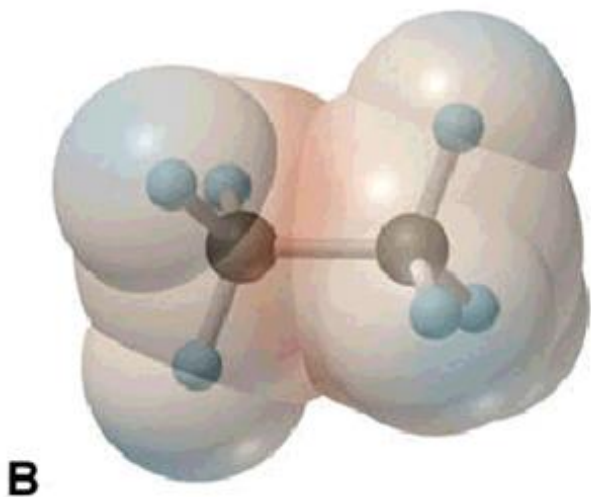
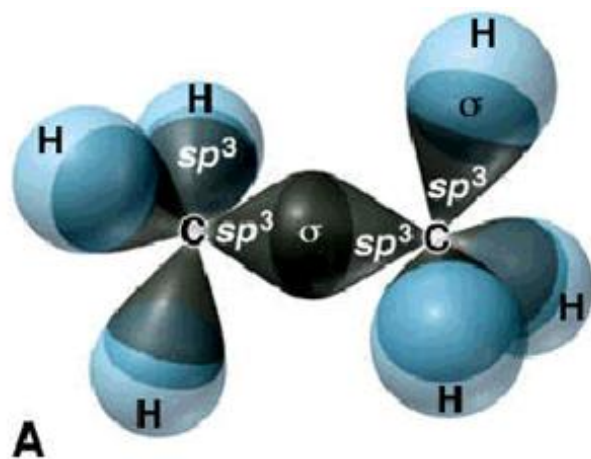


Le due coppie elettroniche solitarie si disporranno in posizione assiale, a 180° tra loro. Ciò minimizza la repulsione tra i due gruppi di elettroni.



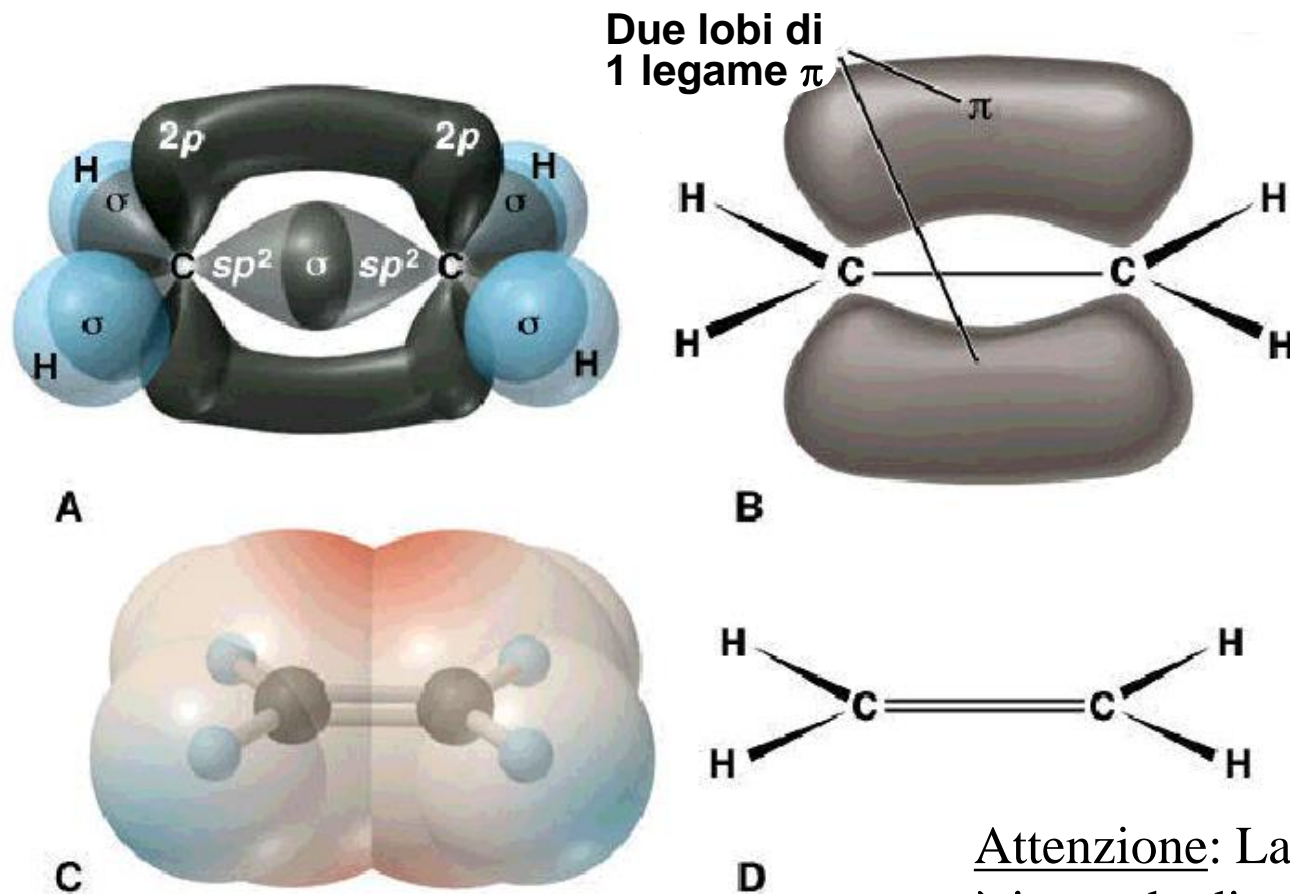
Geometria Planare Quadrata
(angoli di legame 90°)

I Legami σ nell'Etano (C_2H_6)



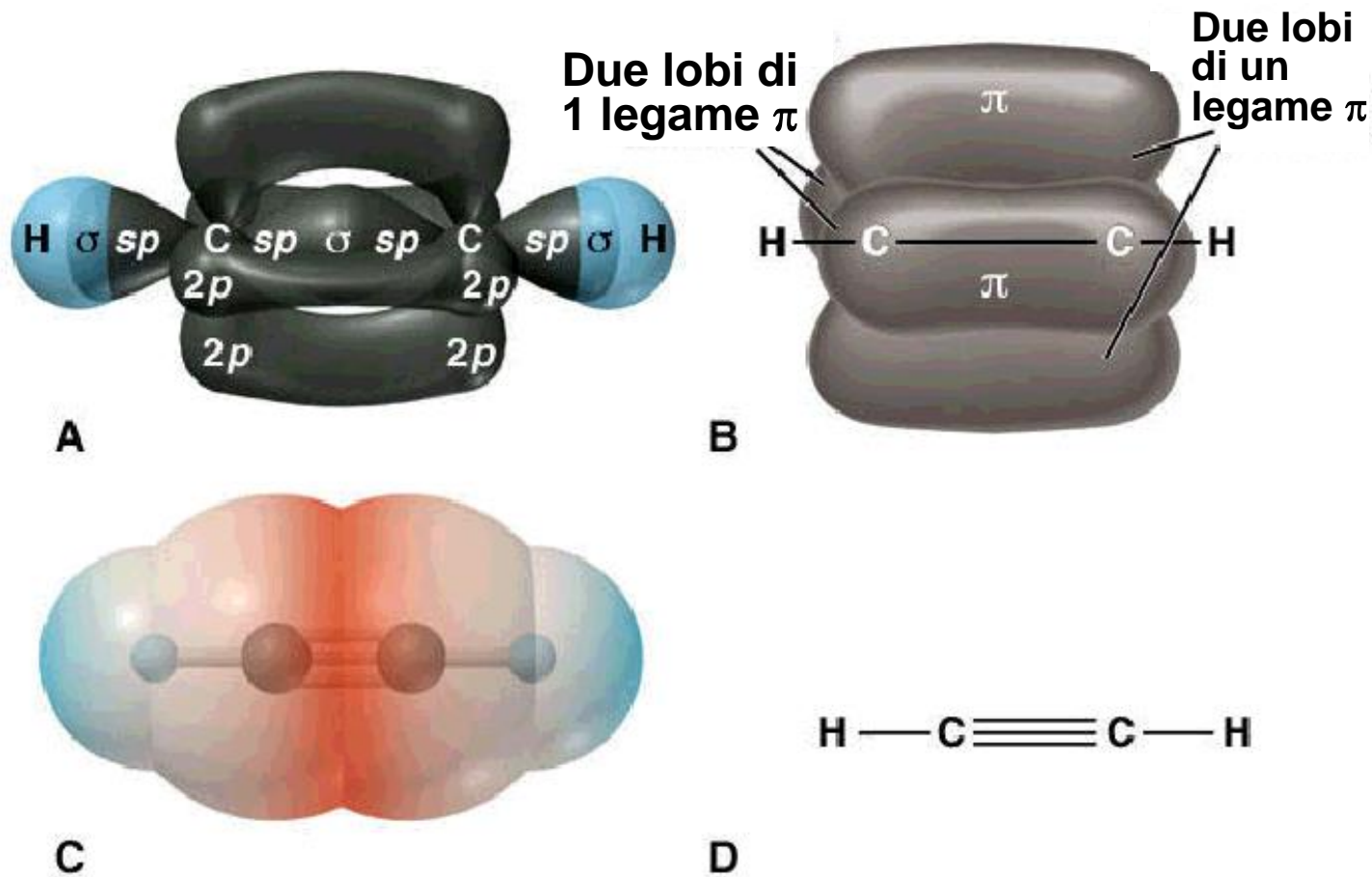
Attenzione: La molecola è in grado di ruotare attorno al legame C-C superando una bassa barriera energetica

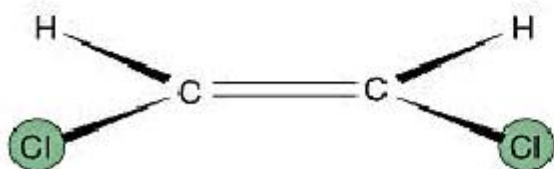
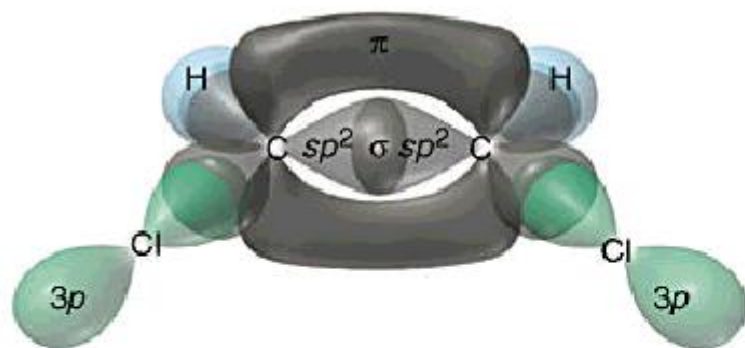
I Legami σ e π dell'Etilene (C_2H_4)



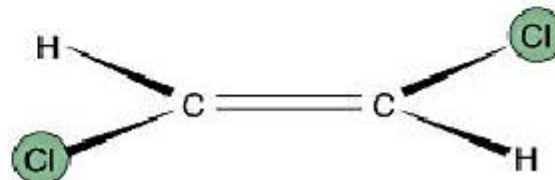
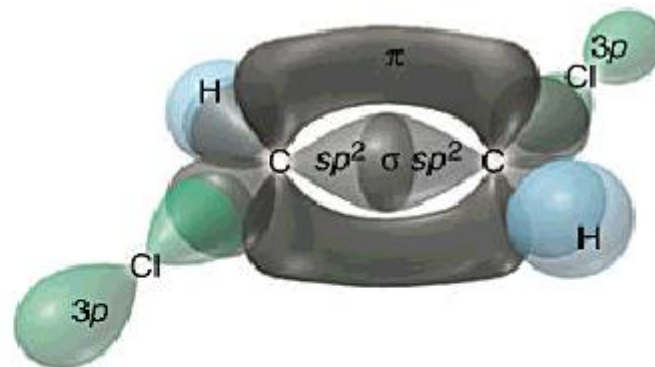
Attenzione: La molecola NON è in grado di ruotare attorno al legame C-C dovendo superare un'elevata barriera energetica

I Legami σ e π dell'Acetilene (C_2H_2)





A

A) *Cis*-1,2 dicloroetilene

B

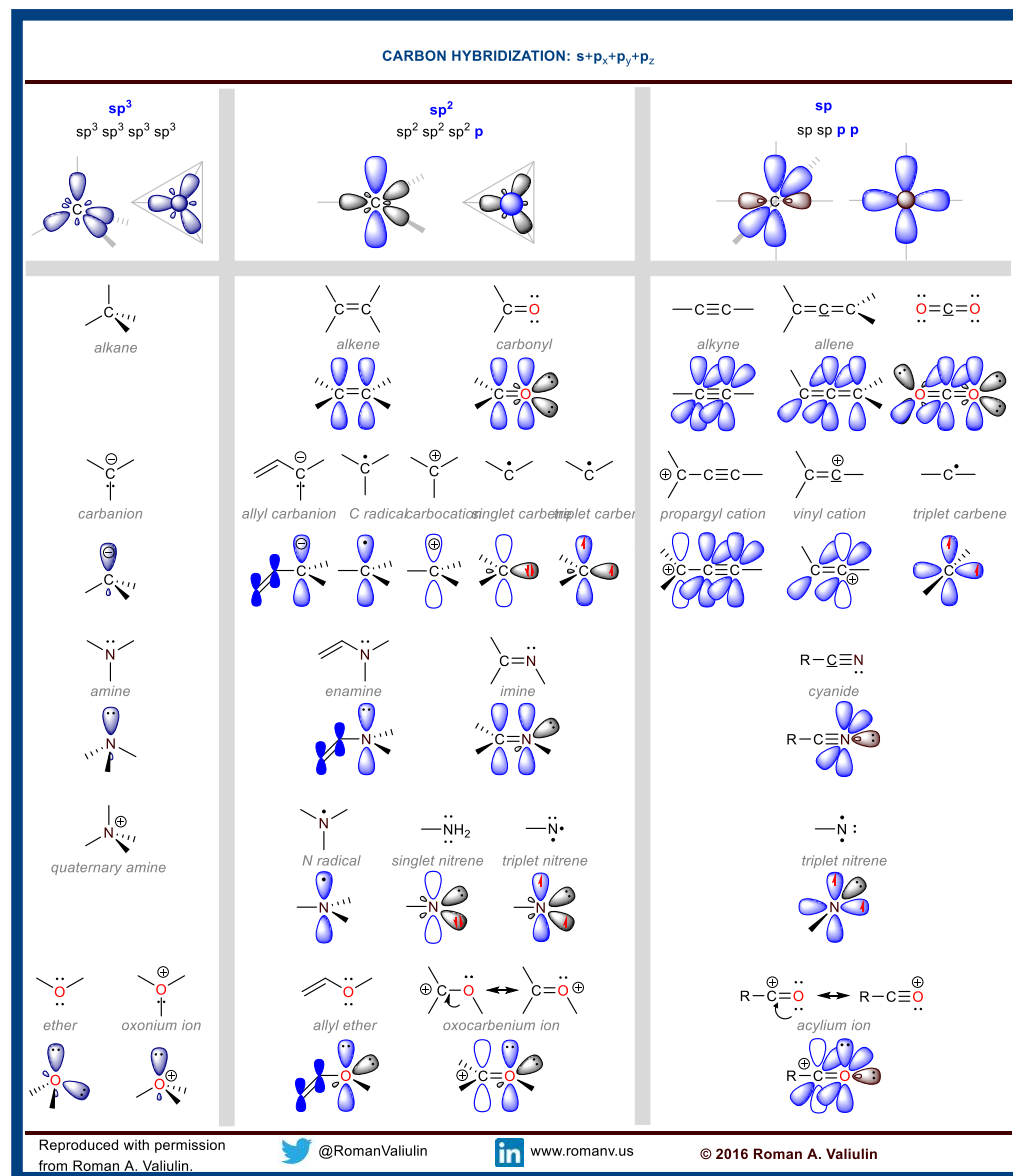
B) *Trans*-1,2 dicloroetilene



La chimica del carbonio è dominata dalle ibridizzazioni sp^3 , sp^2 e sp .

La formazione di forti legami C-C, C=C e C≡C in lunghe catene e il coinvolgimento del Carbonio in legami simili con quasi tutti gli elementi della tabella periodica rendono la chimica organica una complessa area di studio con importanti risvolti in ambito biologico ed ambientale.

A destra sono raccolti i tipi più comuni di legami che si riscontrano in chim. org.





Modalità di Sovrapposizione degli Orbitali e Tipi di Legami Covalenti

- Teoria VSEPR
- Teoria del Legame di Valenza (VB)
- Teoria degli Orbitali Molecolari (MO) e Delocalizzazione Elettronica

Teoria VSEPR : Predice in modo semplificato la forma delle molecole.

La teoria del **LEGAME di VALENZA** (VB) spiega le geometrie molecolari in termini di orbitali ibridi, ma presenta alcuni problemi:

- non spiega adeguatamente alcune proprietà molecolari (magnetiche e spettroscopiche).
- La *Delocalizzazione Elettronica* non è incorporata nella teoria VB. Si assume che la *sovrapposizione* tra orbitali atomici sia *localizzata tra singoli atomi legati*.

La teoria degli **Orbitali Molecolari** (MO) spiega invece bene la forma ma anche varie altre proprietà (in particolare la reattività e altre proprietà, quali quelle magnetiche, spettroscopiche

- ma è più complessa perché usa la teoria dei gruppi per descrivere il legame e tutti gli orbitali atomici.

Teoria MO. Come Funziona?

- Orbitali atomici di simmetria simile interagiscono per formare gli OM.
- Gli elettroni riempiono gli OM e determinano il legame, la stabilità, e le proprietà
- Un semplice approccio visivo è spesso adeguato a trovare gli OM
- Approcci più rigorosi della Teoria dei Gruppi sono più predittivi.

Formazione di Orbitali Molecolari

Combinazioni Lineari di Orbitali Atomici (LCAO)

- Si parte dalle funzioni d'onda Ψ_a degli Orbitali Atomici (*s, p, d, f...*)
 - $\Psi = c_a \Psi_a + c_b \Psi_b$
dove
 - Ψ = funzione d'onda molecolare
 - Ψ_a = funzione d'onda atomica per l'atomo A
 - c = costanti che possono essere + o -

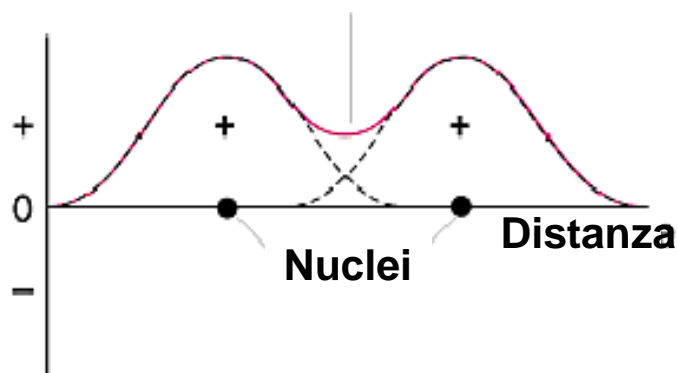


Interferenze Costruttive e Distruttive tra Funzioni d'Onda Atomiche – Orbitali Molecolari

47

- Come i 2 atomi si avvicinano, i loro orbitali atomici si sovrappongono
- Gli elettroni dei due atomi vengono ad occupare lo stesso spazio
- Gli OM si formano dall'interazione di tali elettroni nello stesso spazio

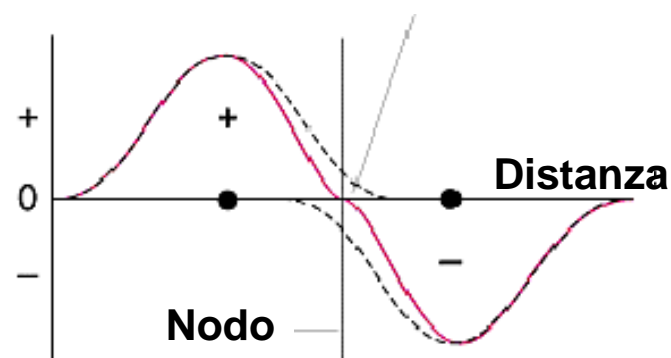
Le onde si rafforzano



A Ampiezza della somma
di funzioni d'onda

M.O. di Legame
Interferenza Costruttiva

Le onde si annullano



B Ampiezza della differenza
di funzioni d'onda

M.O. di Antilegame
Interferenza Distruttiva

Combinazioni Leganti e Antileganti

- Gli OM leganti occupano lo spazio tra i nuclei
 - In una interazione legante, l'energia elettronica complessiva si abbassa
 - L'energia elettronica si abbassa quando un elettrone può occupare più spazio
- Condizioni per la formazione del legame
 - La **simmetria degli OA** deve consentire la sovrapposizione di aree di segno uguale (+/+; -/-)
 - Gli OA devono avere **energie simili**
 - La **distanza A—B deve essere appropriata** per la sovrapposizione
 - Le combinazioni lineari positive tra OA permettono sovrapposizioni più efficaci e portano a OM di energia inferiore (**orbitali leganti**) di quelle negative che portano a OM di energia superiore (**orbitali antileganti**)

Legame in H₂ (H_a—H_b)

- Solo gli OA occupati sono importanti nel formare gli OM
- Per l'idrogeno (H) solo l'orbitale 1s è occupato
- Ci sono solo due possibili combinazioni LCAO degli orbitali 1s degli atomi di idrogeno H_A e H_B per dare la molecola H₂ :

MO Leganti = AO di H_A + AO di H_B

$$\sigma_{1s} = 1s_A + 1s_B$$

$$\Psi(\sigma) = N [c_a \Psi(1s_a) + c_b \Psi(1s_b)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi(1s_a) + \Psi(1s_b)]$$

MO Antileganti = AO di H_A - AO di H_B

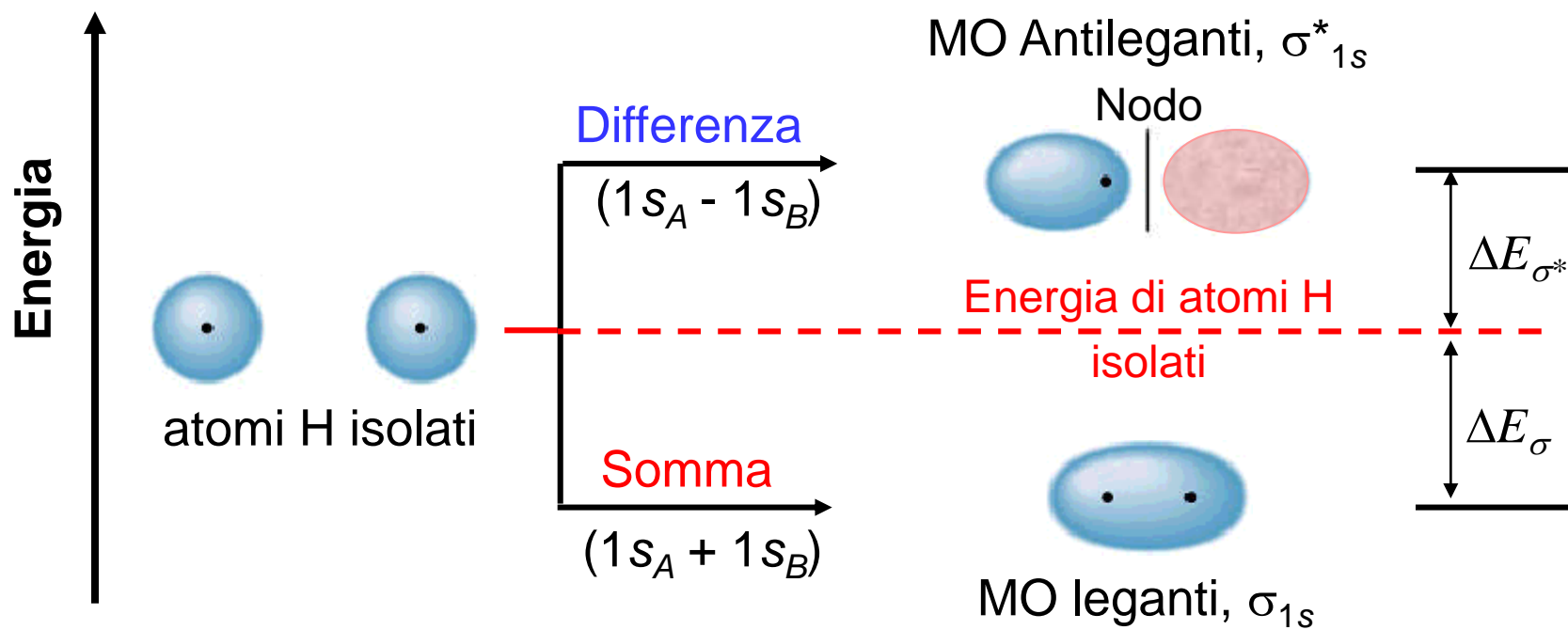
$$\sigma^*_{1s} = 1s_A - 1s_B$$

$$\Psi(\sigma^*) = N [c_a \Psi(1s_a) - c_b \Psi(1s_b)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi(1s_a) - \Psi(1s_b)]$$

N = fattore di normalizzazione



Contorni e Energie degli Orbitali Molecolari (MO) Leganti e Antileganti in H_2



Simmetria Orbitali Molecolari

	simmetrico
	antisimmetrico

N.B. valori positivi di ψ

N.B. valori positivi e negativi di ψ



Principi Teoria degli Orbitali Molecolari

1. Il numero totale di orbitali molecolari = numero totale di orbitali atomici realizzati dai legami tra atomi
2. Tutti gli orbitali atomici contribuiscono all'orbitale molecolare (è cioè più difficile descrivere il legame come dovuto all'interazione di due atomi vicini).
3. Gli MO di legame sono ad energia inferiore (più stabili) degli MO di antilegame. (Se esistenti, gli MO di non legame sono intermedi tra questi).
4. Gli elettroni occupano gli orbitali molecolari rispettando il Principio di Esclusione di Pauli e la Regola di Hund
5. E' importante la simmetria dell'orbitale cioè il segno della funzione d'onda e le corrispondenze nello spazio dei valori.



- 1) Gli orbitali sono riempiti in ordine di energia crescenti (*principio Aufbau*)
- 2) Un orbitale ha una capacità massima di due elettroni con spin opposti (*principio di esclusione di Pauli*)
- 3) Orbitali isoenergetici (o quasi) si riempiono a metà, con spin paralleli, prima di iniziare il completamento (*regola di Hund*)
- 4) Ordine di Legame = $(1/2) [N^{\circ} e^{-} \text{ leganti} - N^{\circ} e^{-} \text{ antileganti}]$



Diagramma MO per H₂

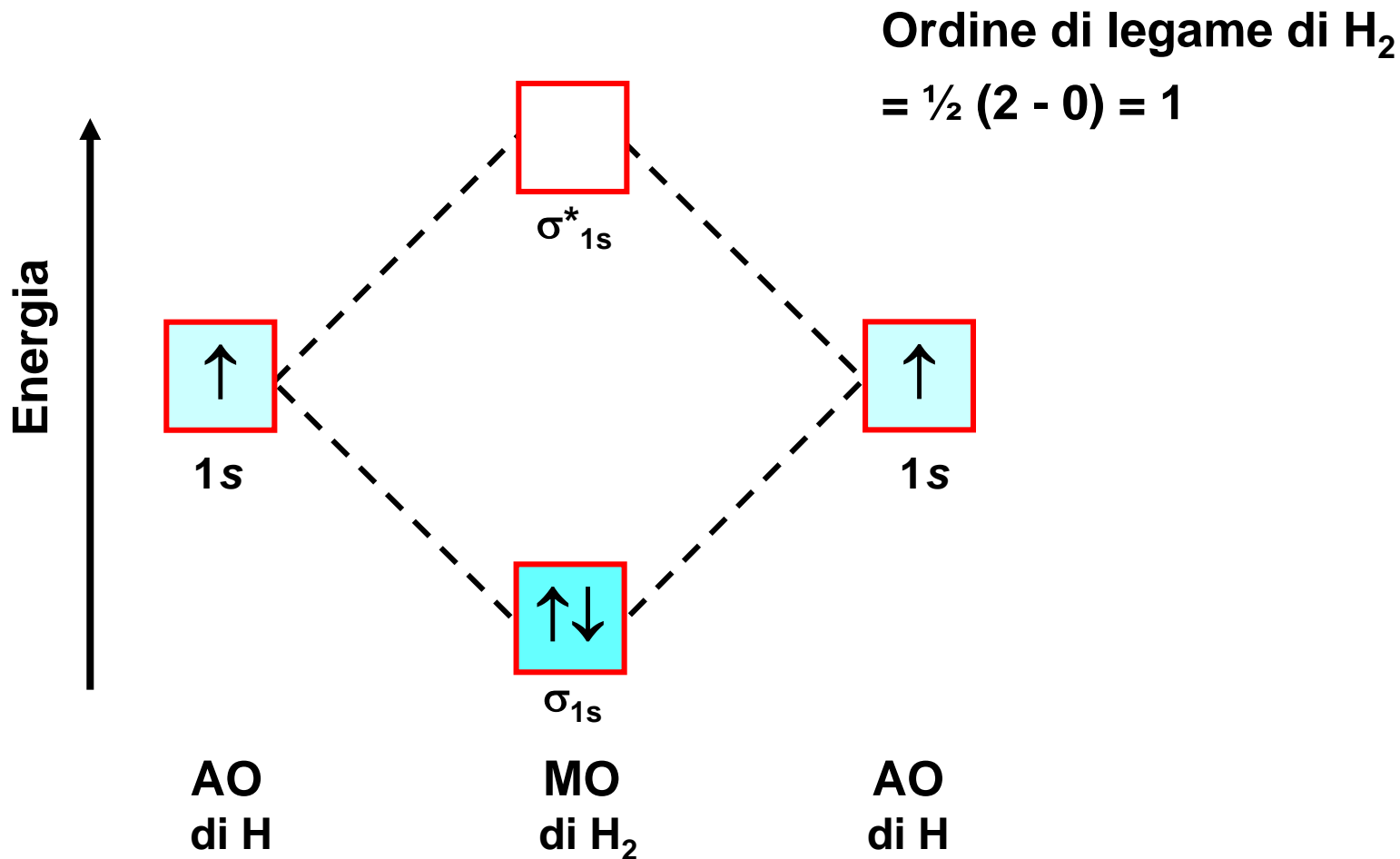
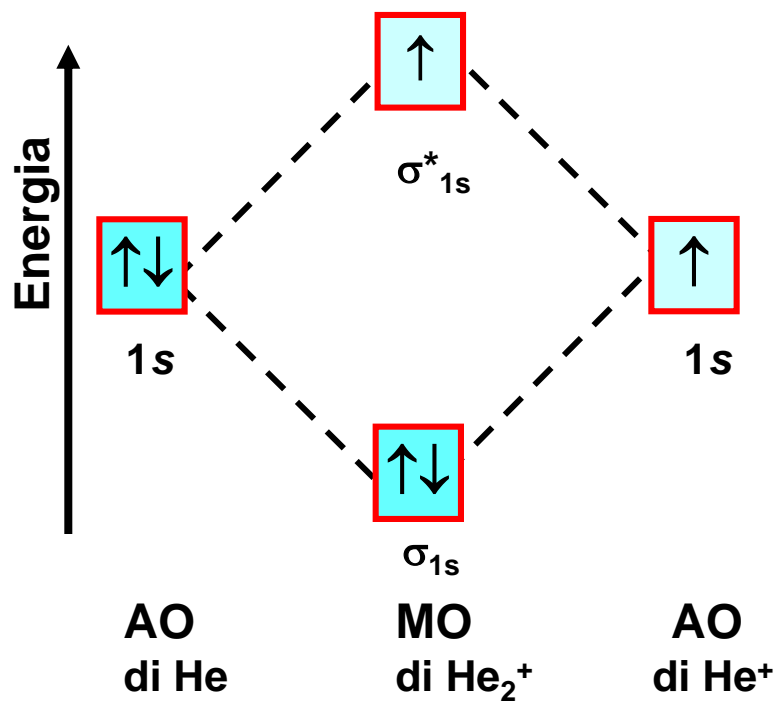


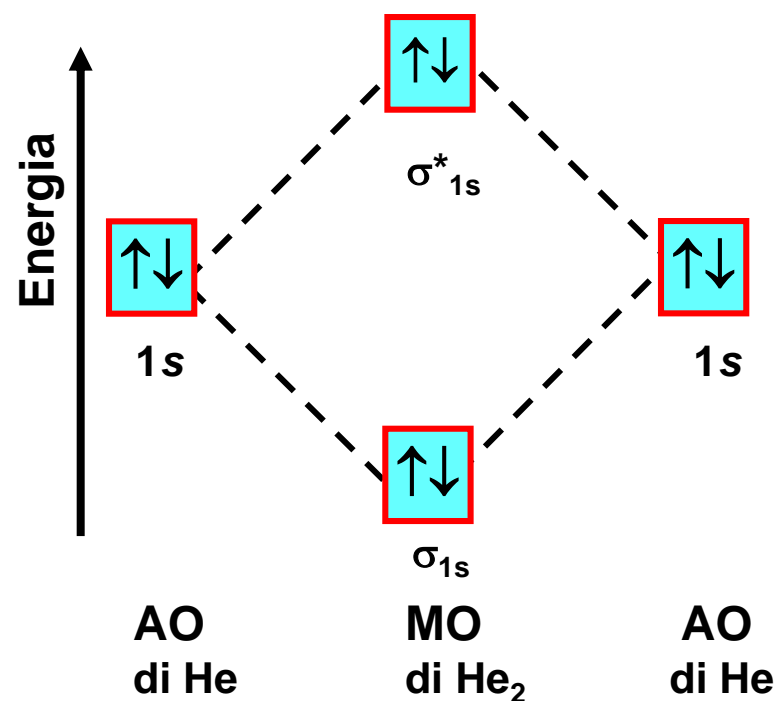


Diagramma degli Orbitali Molecolari di He_2^+ (3 elettroni) e He_2 (4 elettroni)



La molecola He_2^+ è stabile, osservata sperimentalmente.

Ordine di legame di $\text{He}_2^+ = 1/2$

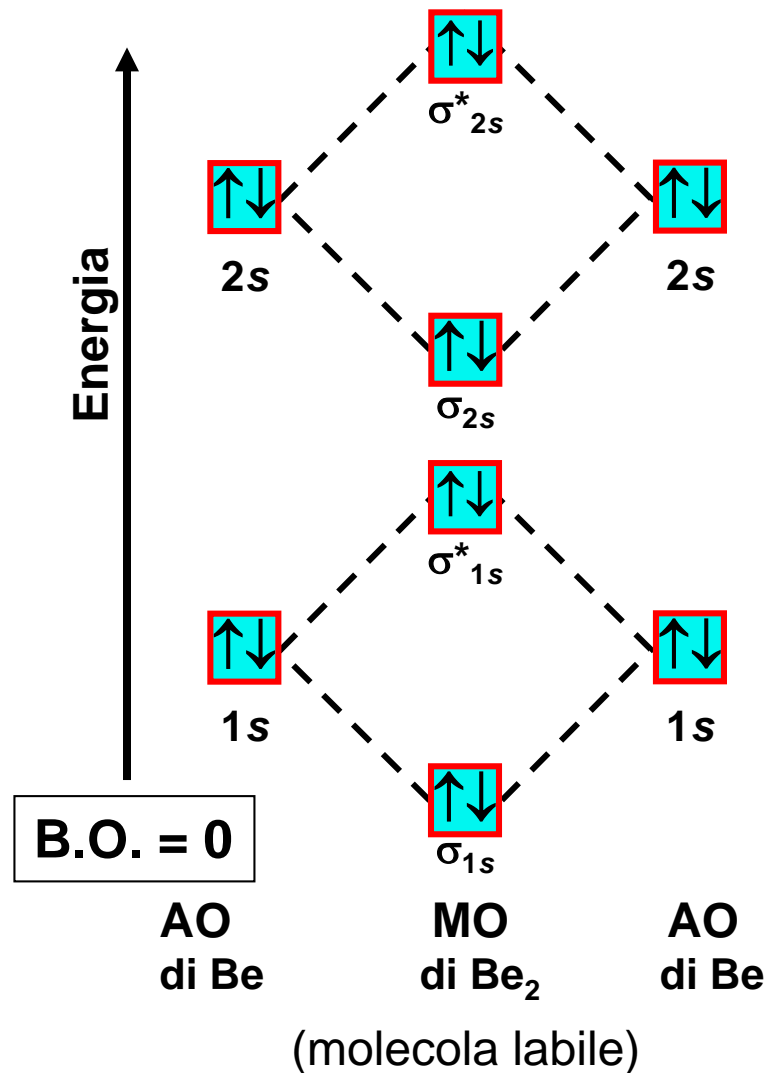
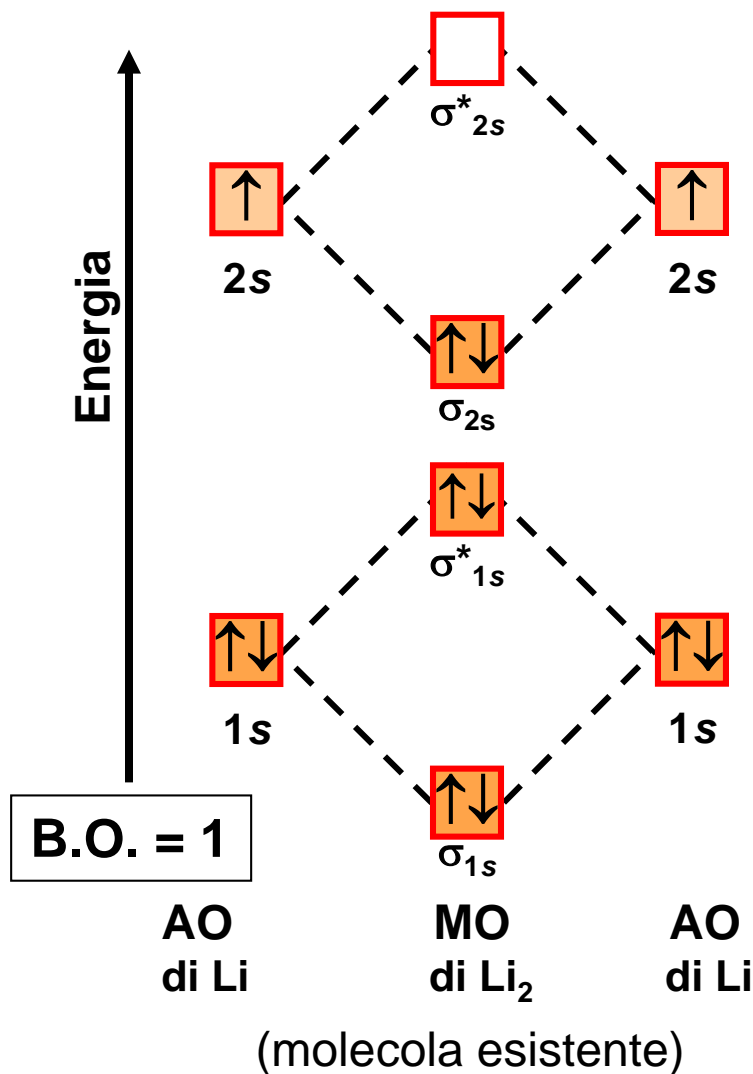


La molecola He_2 non è stabile, non osservata sperimentalmente.

Ordine di legame di $\text{He}_2 = 0$
La molecola non esiste



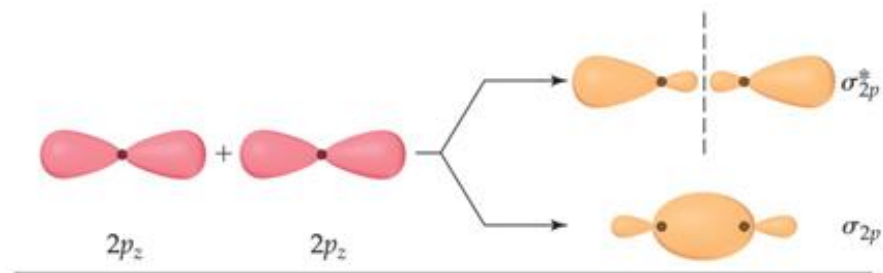
Legami in Molecole Diatomiche Omonucleari del Blocco s



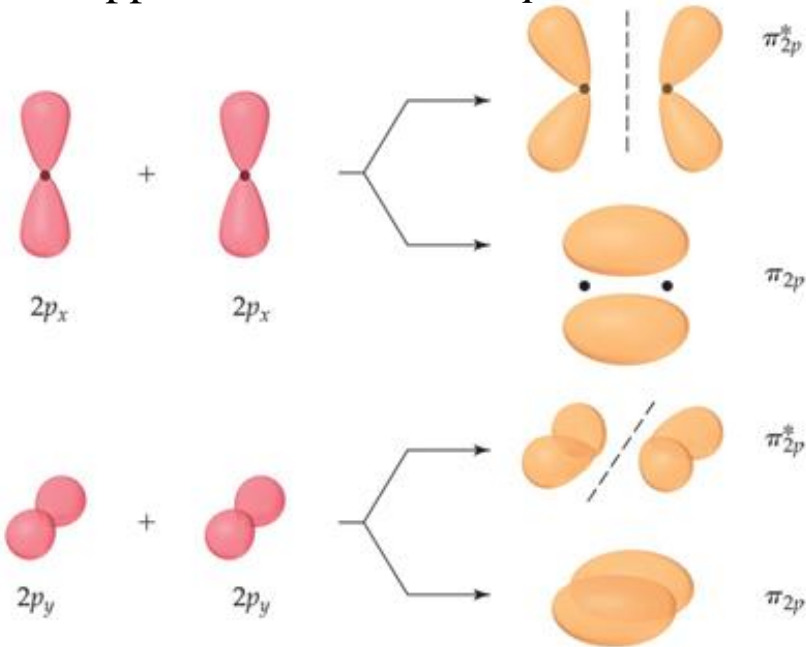


Combinazione di Orbitali Atomici p

a) Sovrapposizione di orbitali p a formare MO σ e σ^*



b) Sovrapposizione di orbitali p a formare MO π e π^*



- Per atomi con orbitali sia s che p , si hanno due tipi di interazioni:

- Gli orbitali s e p che si affacciano si sovrappongono in modalità σ (simmetria cilindrica lungo l'asse).
- Gli altri due tipi di orbitali p si sovrappongono in modalità π (antisimmetrico rispetto all'asse).

Orbitali Molecolari Formati da Orbitali π

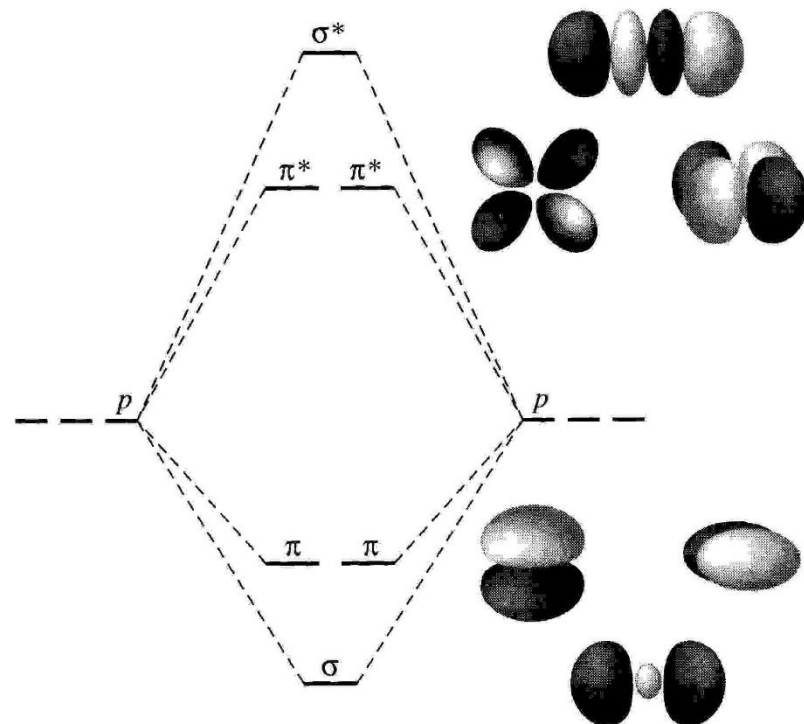
Gli MO formati da orbitali 2s sono più bassi in energia degli MO formati da orbitali 2p poiché gli orbitali 2s sono ad energia inferiore degli orbitali 2p. Le sovrapposizioni sono più complesse perché gli orbitali sono antisimmetrici.

Gli MO leganti sono più bassi in energia di quelli antileganti.

$$\sigma_{2p} < \sigma_{2p}^* \quad \text{e} \quad \pi_{2p} < \pi_{2p}^*$$

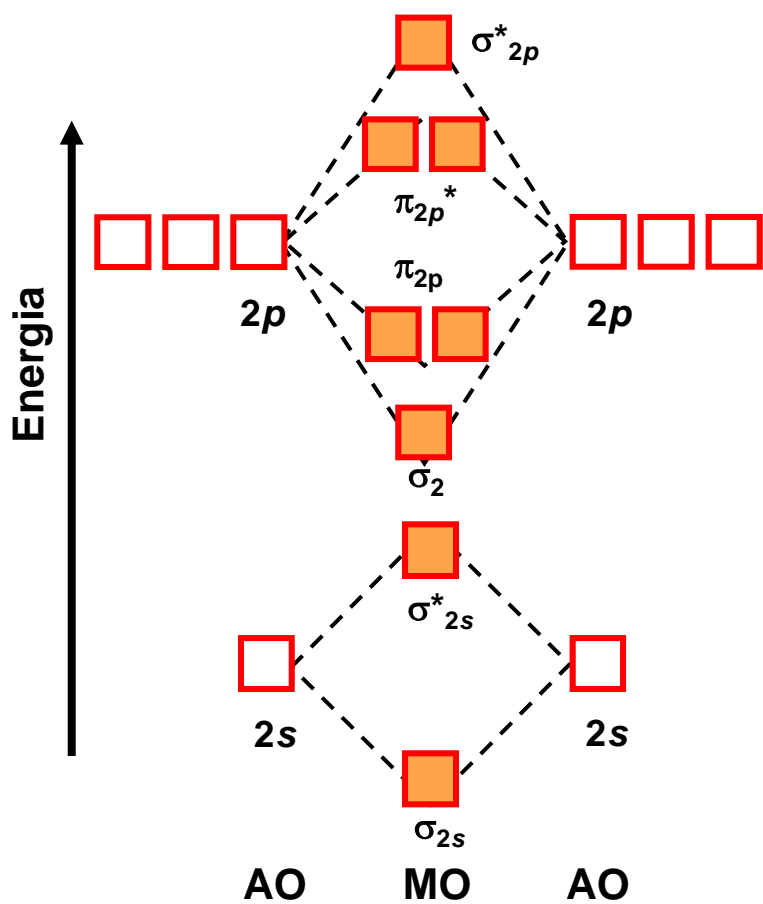
Gli orbitali atomici p possono interagire più efficacemente testa-testa che lato-lato. Per cui,

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

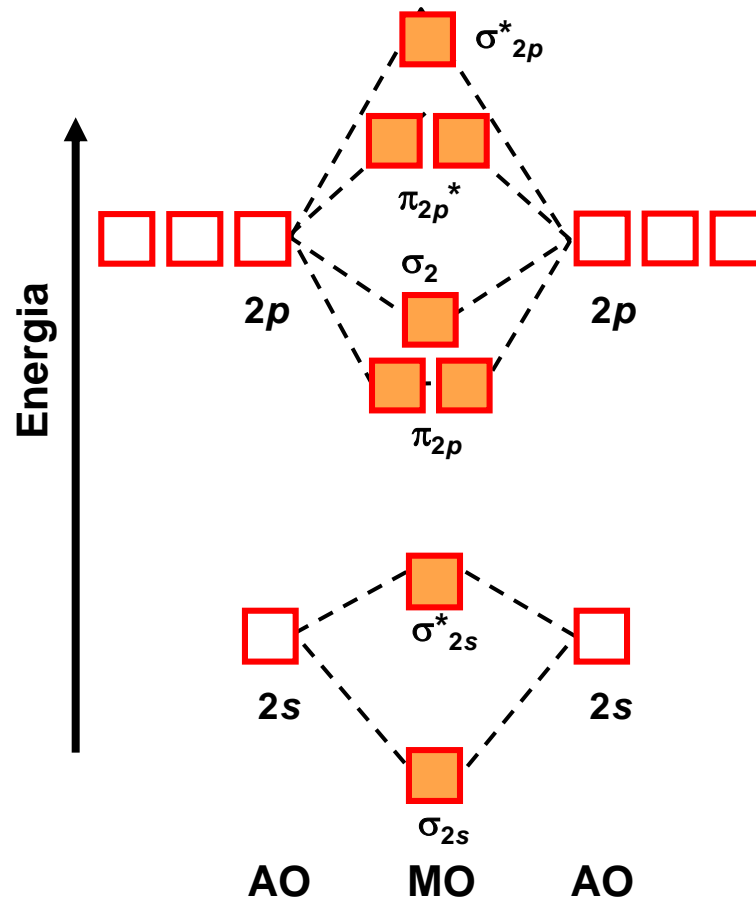




Livelli Energetici Relativi degli MO per Molecole Biatomiche Omonucleari del 2° Periodo



A livelli energetici MO per O_2 , F_2 , e Ne_2

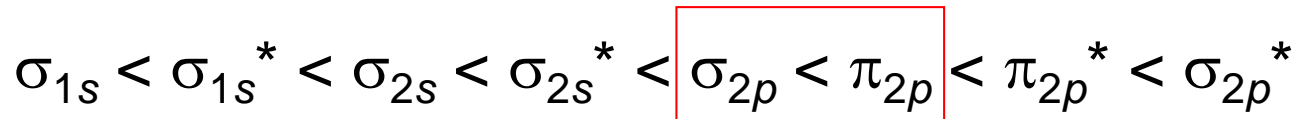


B livelli energetici MO per B_2 , C_2 , e N_2



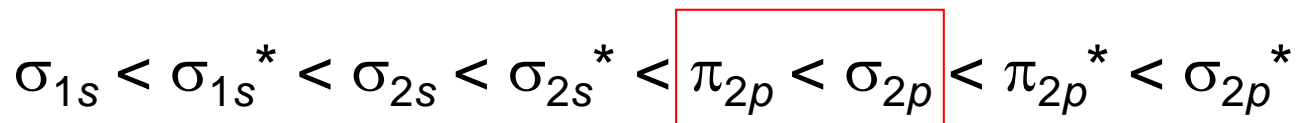
Energia Relativa degli MO del 2° Periodo

O_2 , F_2 : L'Ordine Energetico è:



L'appaiamento di elettroni in orbitali $2p$ ne innalza l'energia, per cui c'è meno interazione nella sovrapposizione tra gli orbitali $2p$ e $2s$.

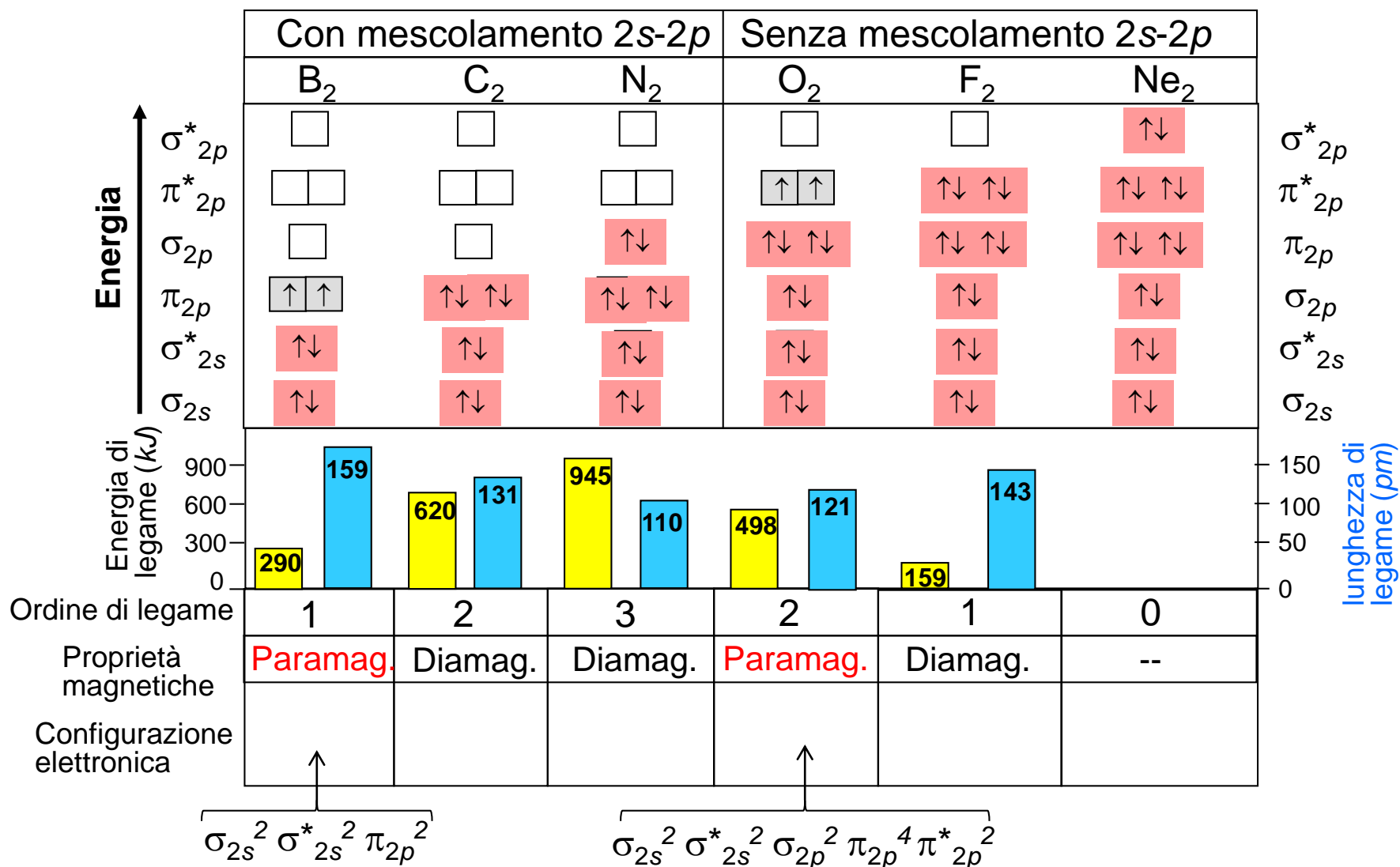
B_2 , C_2 , N_2 : L'Ordine Energetico è:

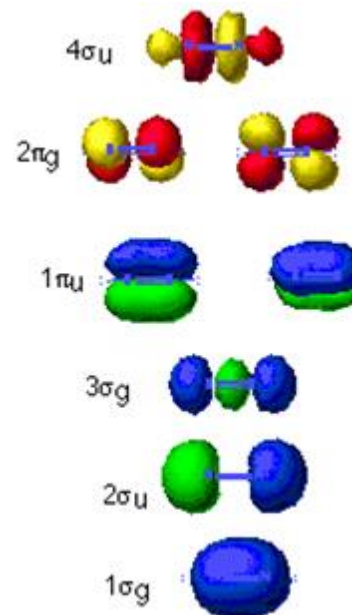
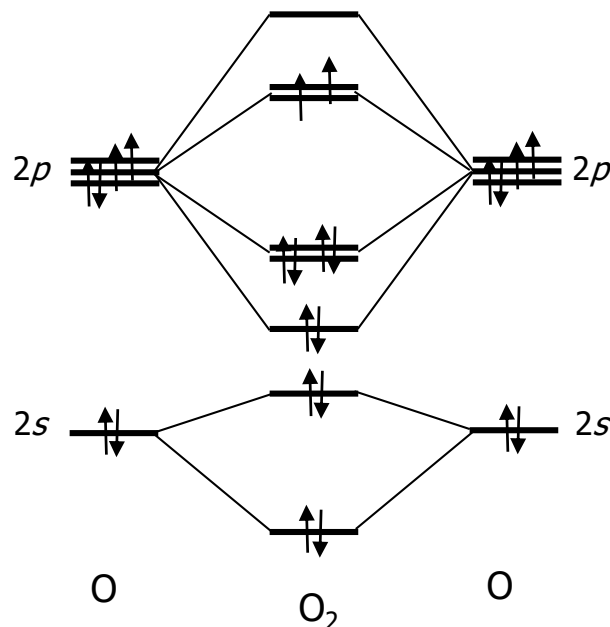
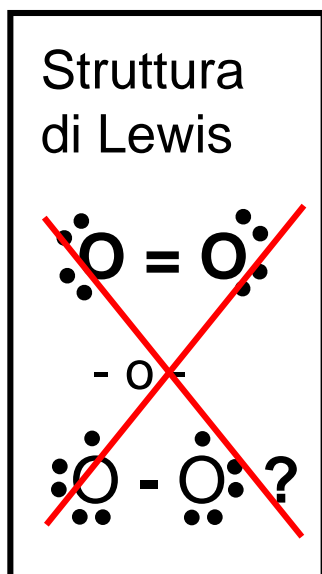


Nessun appaiamento di elettroni, per cui gli orbitali $2s$ e $2p$ hanno energia simile, generando forte interazione nella sovrapposizione.

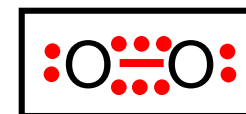


Occupazione degli MO e Proprietà Molecolari dal B₂ al Ne₂



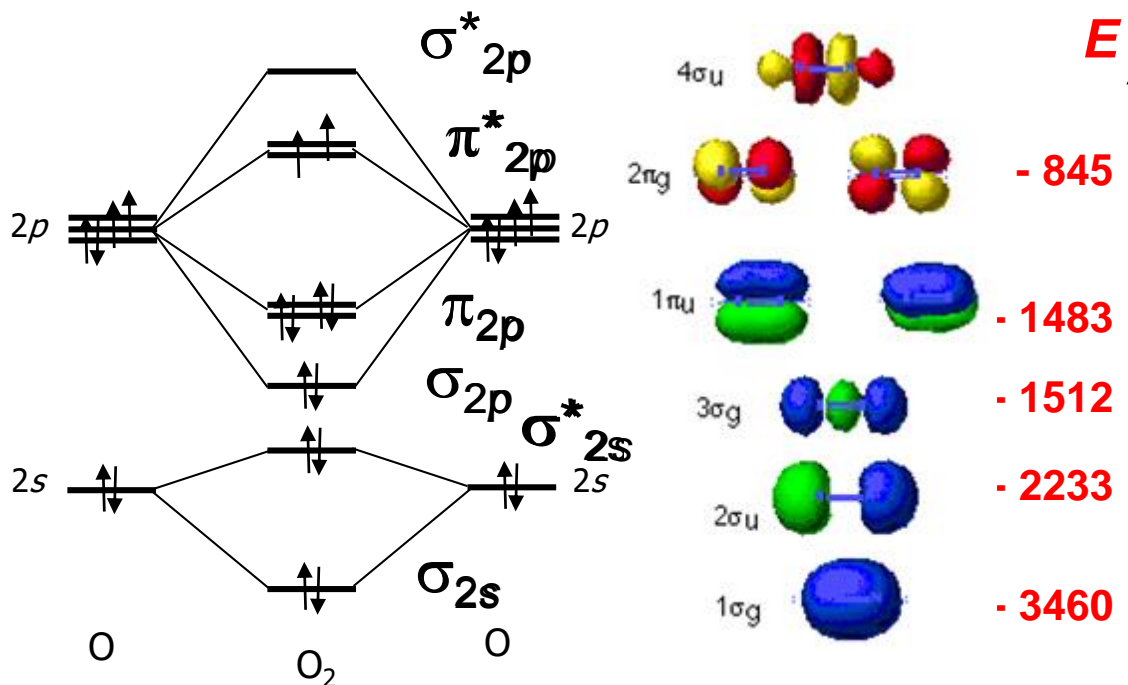


Ordine di Legame =
 $(1/2) [10 - 6] = 2$



2 legami a
3 elettroni

- 12 elettroni di valenza in orbitali 2s e 2p
- Per la regola di Hund, gli elettroni sono introdotti spaiati negli orbitali π^* di antilegame ad energia superiore.
- Ciò lascia 2 elettroni spaiati, e la molecola è paramagnetica.



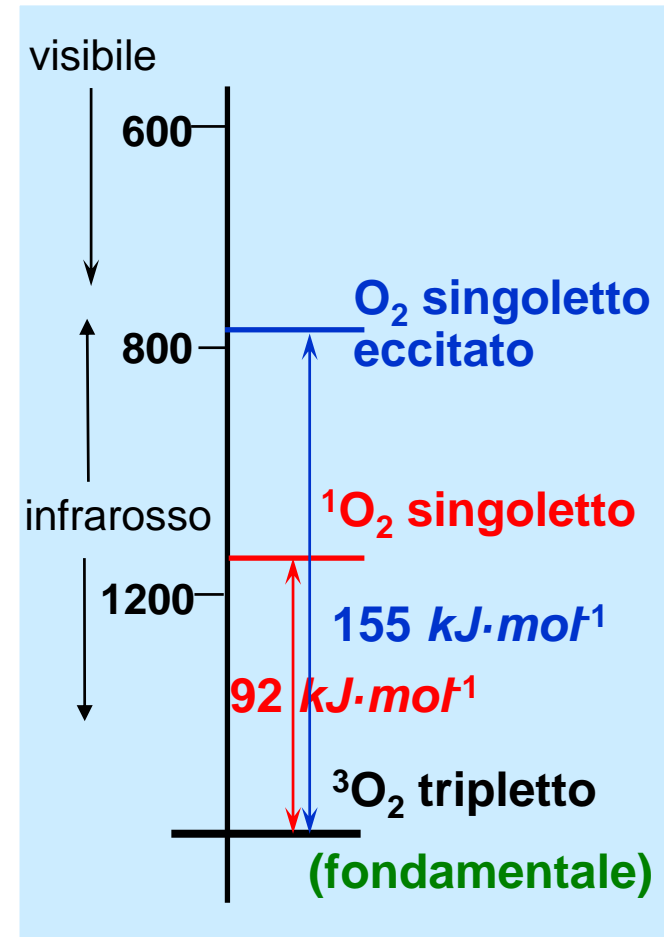
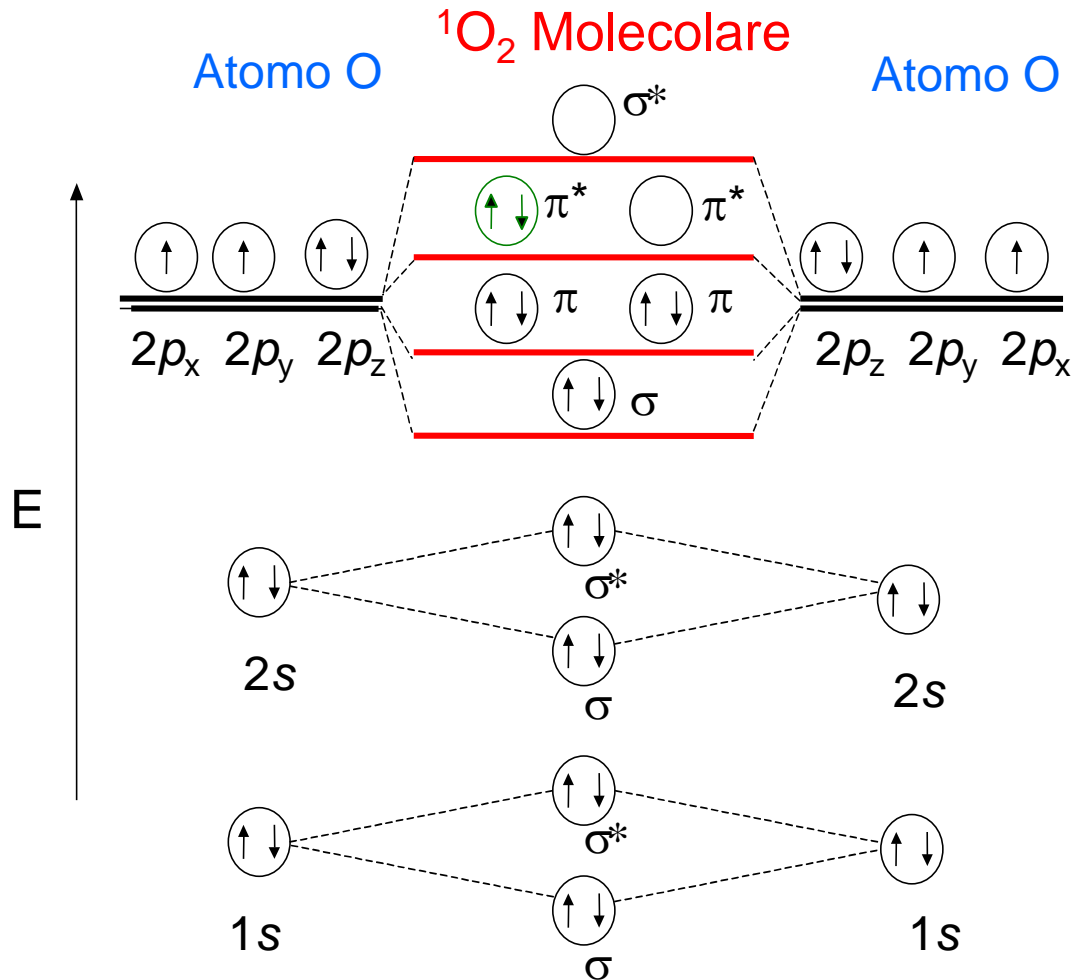
2s AO generano 1 σ_g e 2 σ_u^* MO

2p AO generano 3 σ_g e 3 σ_u^* anche *due* 3 π_u e 4 π_g^* MO



Conf. Elet.: $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2(3\sigma_u)^0$

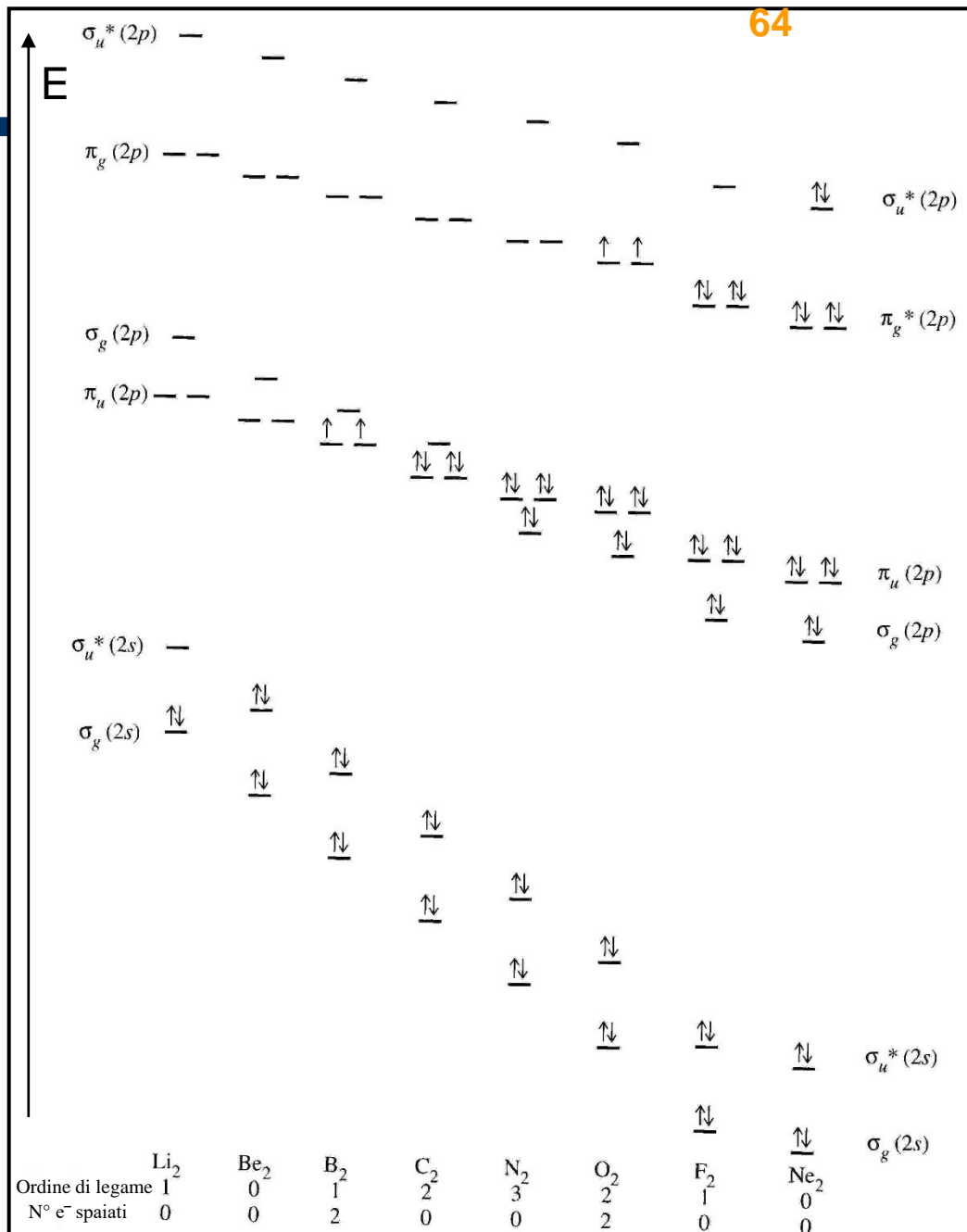
Ossigeno Singoletto ($^1\text{O}_2$, $\text{O}=\text{O}$)





Molecole Biatomiche

- Reale andamento dei livelli energetici nelle molecole biatomiche omonucleari nel secondo periodo ($n = 2$).
- Notare che, oltre all'ossigeno O_2 , anche la molecola B_2 è paramagnetica con due elettroni spaiati
- Notare l'inversione tra i livelli $\pi_u(2p)$ e $\sigma_g(2p)$ al crescere del numero atomico e degli elettroni di valenza





Molecole Biatomiche Eteronucleari

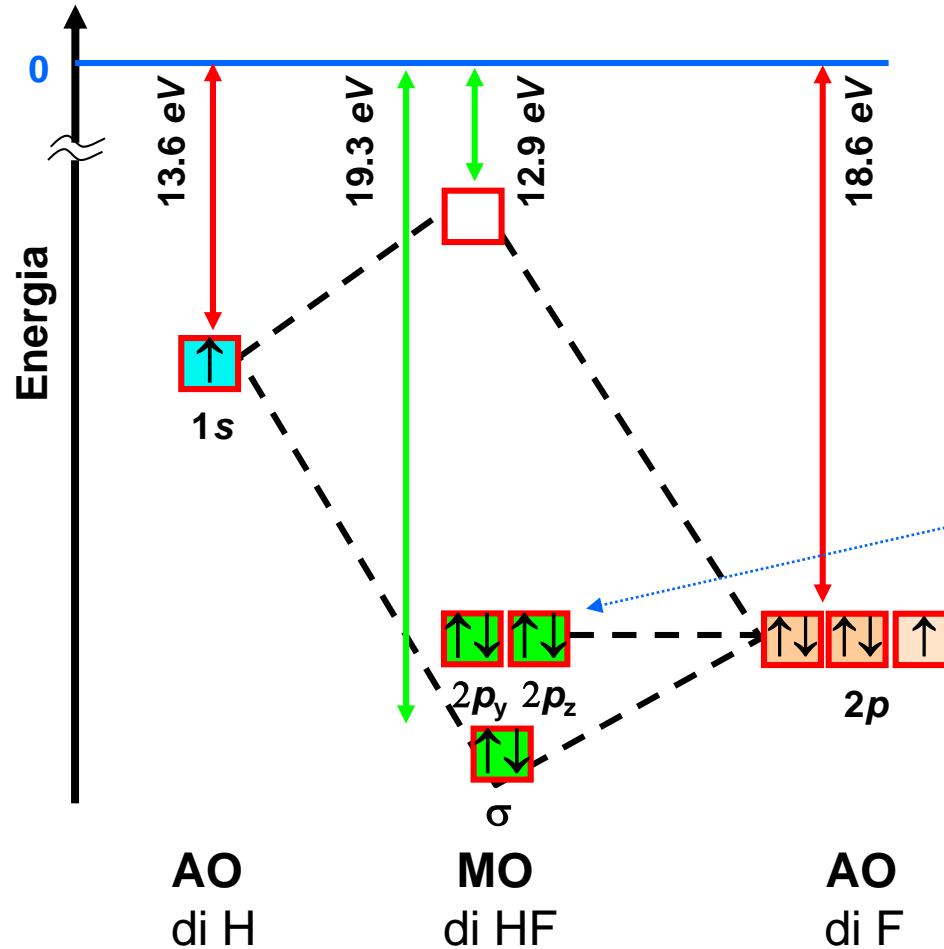
Le molecole biatomiche eteronucleari sono costituite da 2 atomi differenti.

I diagrammi MO diventano asimmetrici in quanto gli orbitali atomici dei due atomi presentano energie diseguali.

Gli atomi con carica nucleare effettiva (Z_{eff}) più elevata attirano i loro elettroni più vicino al nucleo, abbassando così le energie degli orbitali.

Più l'atomo è elettronegativo più presenterà energie degli orbitali atomici relativamente più basse. La coppia elettronica di legame risiederà più vicino all'atomo più elettronegativo in quanto esso contribuisce di più al M.O. di legame.

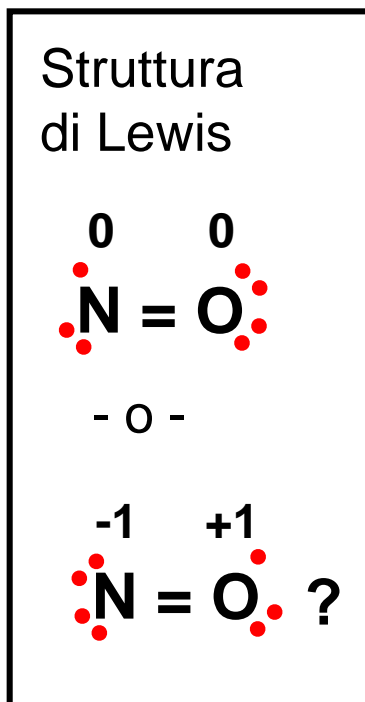
Diagramma MO per l'HF



Le coppie non condivise su F originano M.O. di non-legame.

MO di non-legame

Diagramma MO per NO



$$\text{B.O.} = (1/2) (8 - 3) = 2.5$$

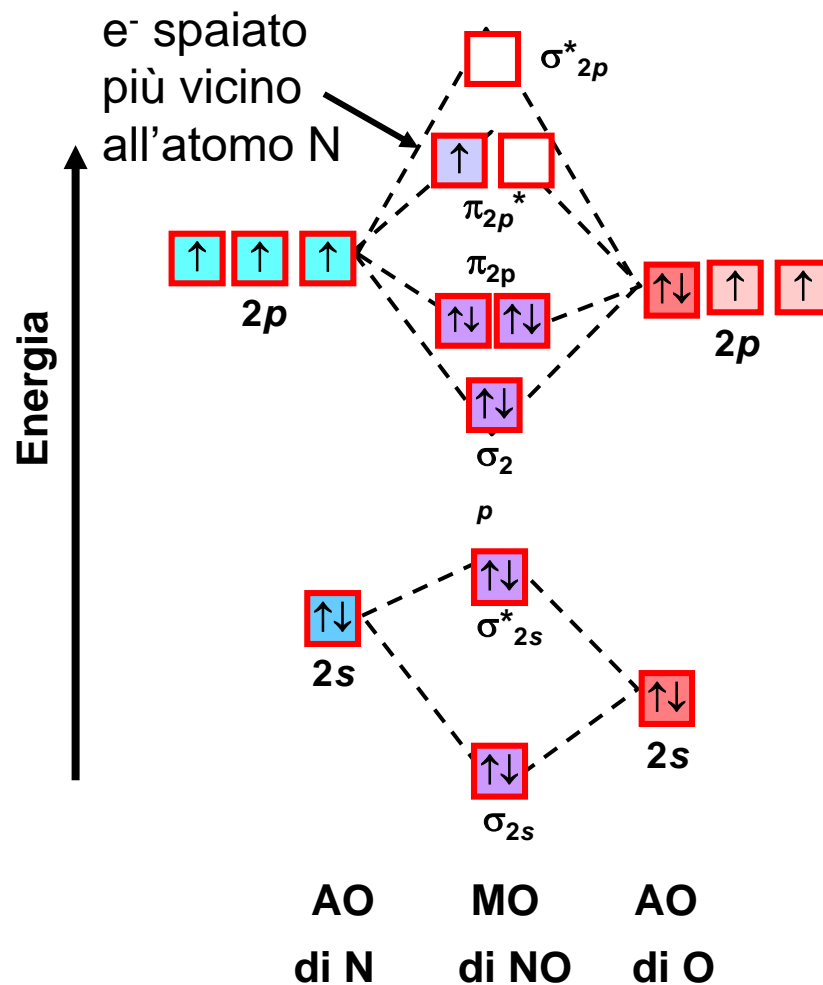
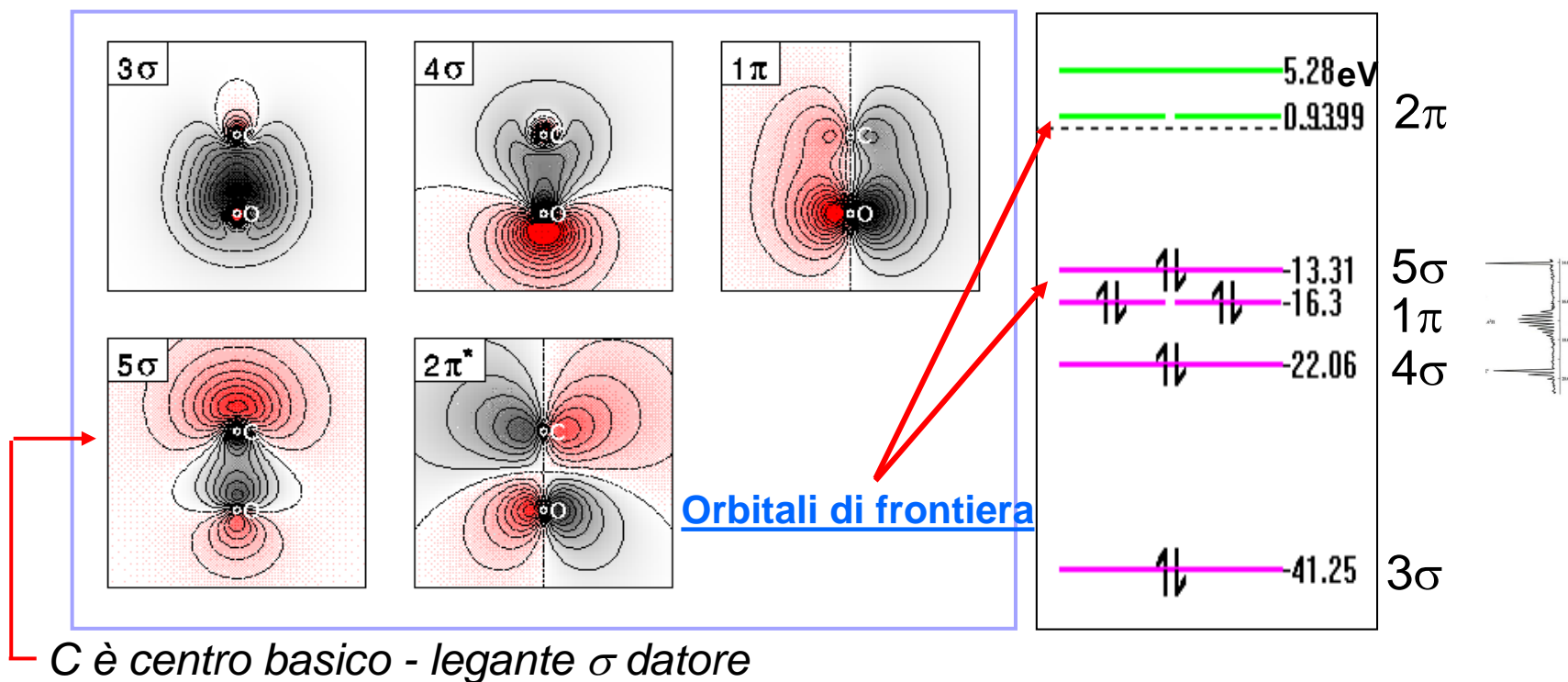
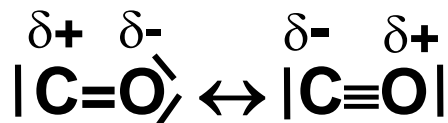


Diagramma MO per CO $(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2(2\pi)^0(6\sigma)^0$



Molecola non polare

(forme di risonanza) :



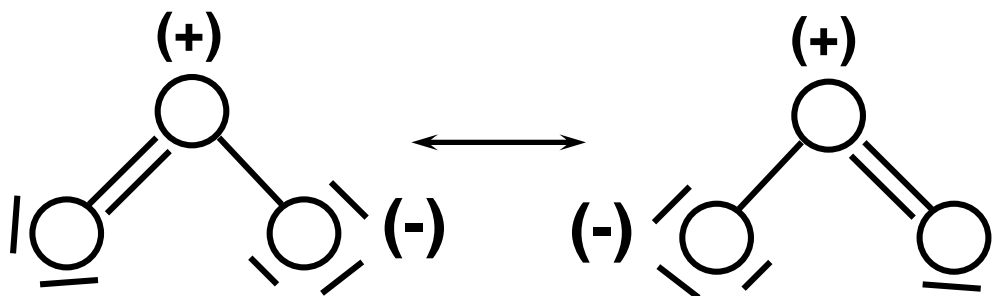
Valori delle energie OA

Orbitale	2s	2p
Carbonio	-19.5 eV	-10.7
Ossigeno	-32.4	-15.9

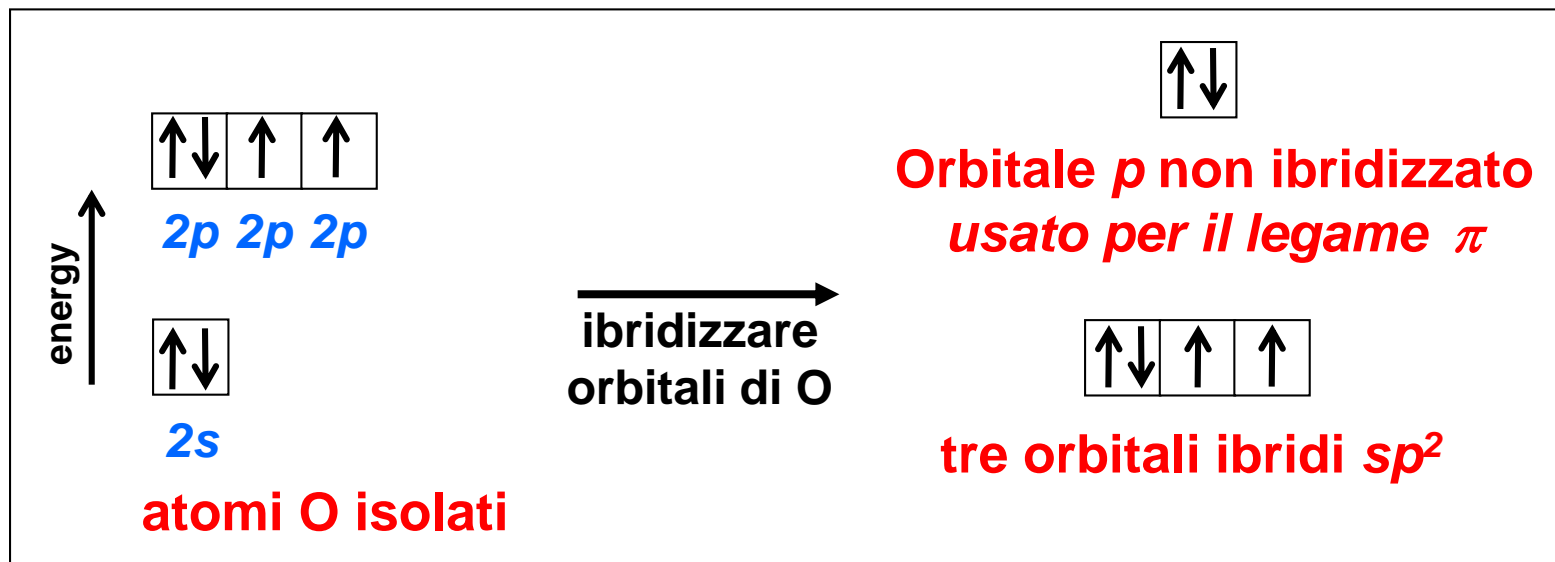
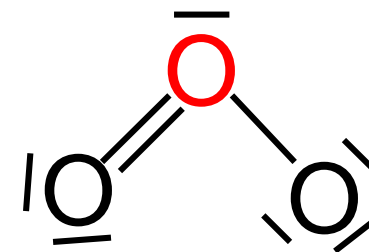


Analizziamo la molecola di ozono O_3

Struttura di Lewis: $3 \times (6) = 18 e^-$ o 9 coppie elettroniche

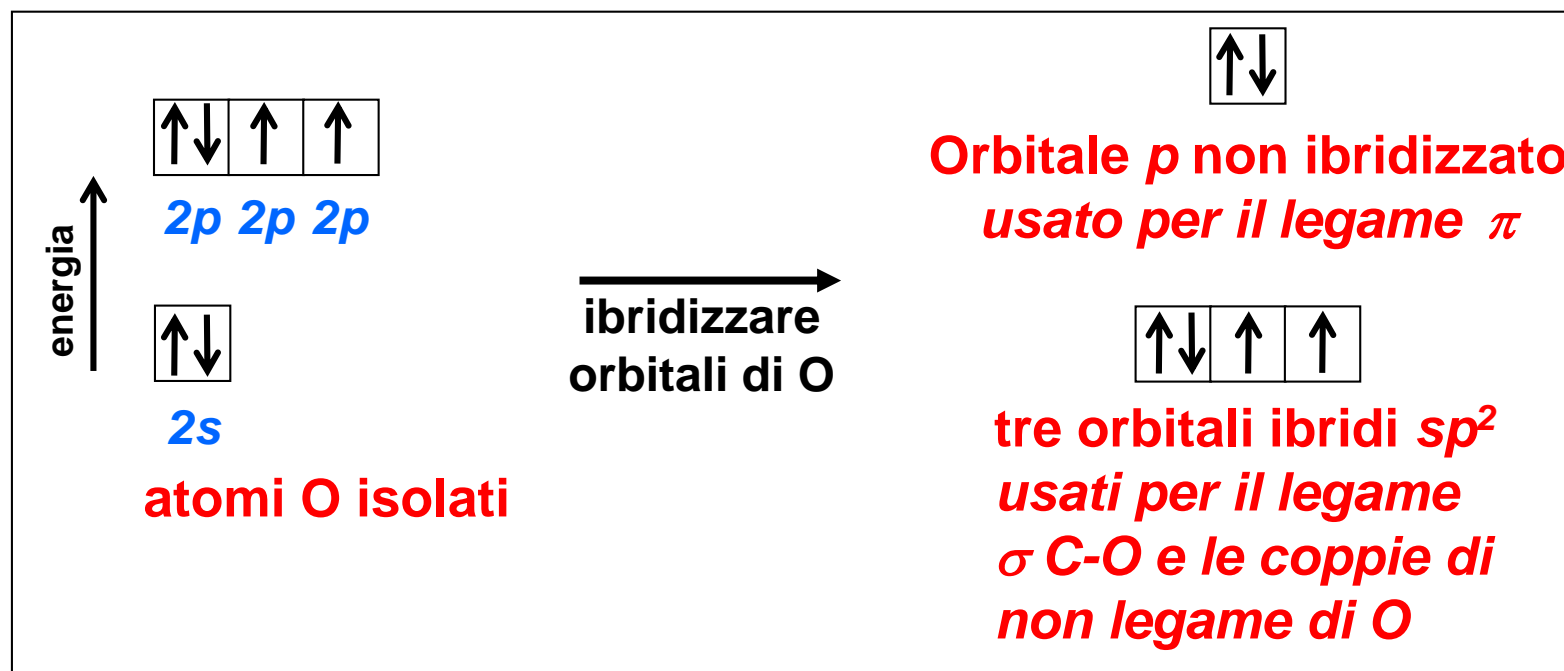
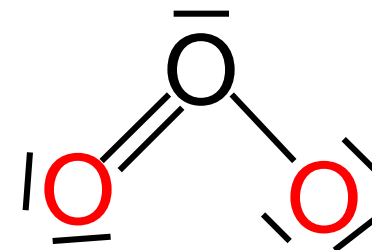


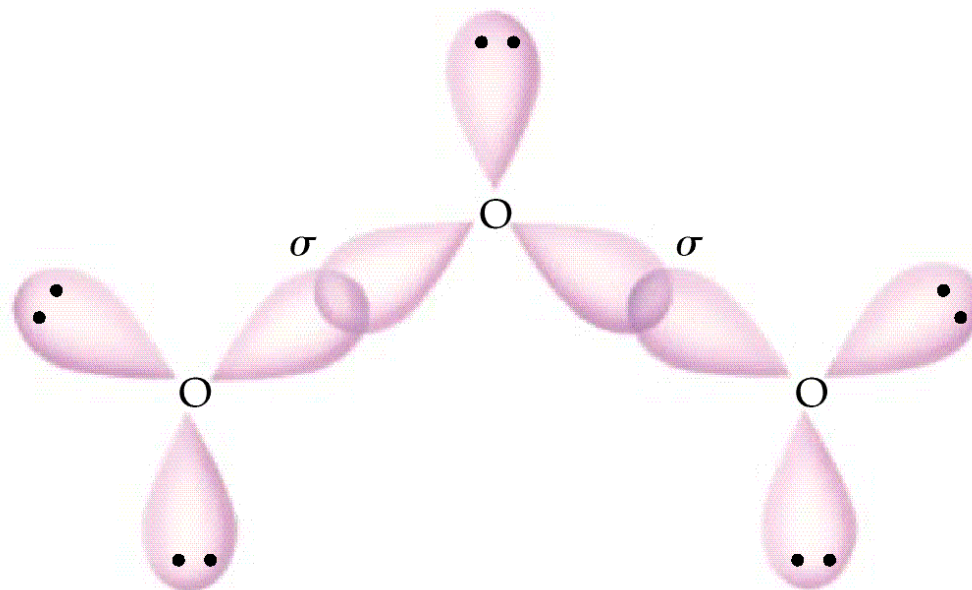
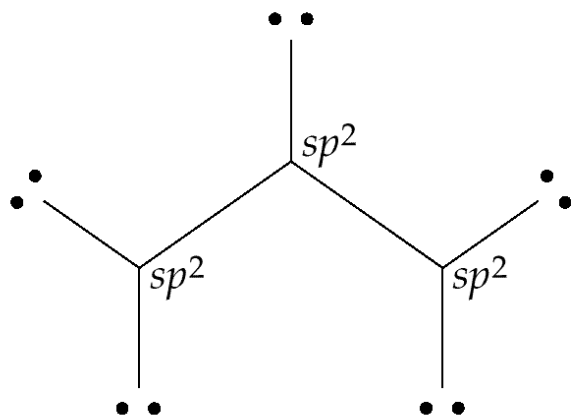
Ibridizzazione sp^2 dell'Ossigeno Centrale





Ibridizzazione sp^2 degli Ossigeni Terminali

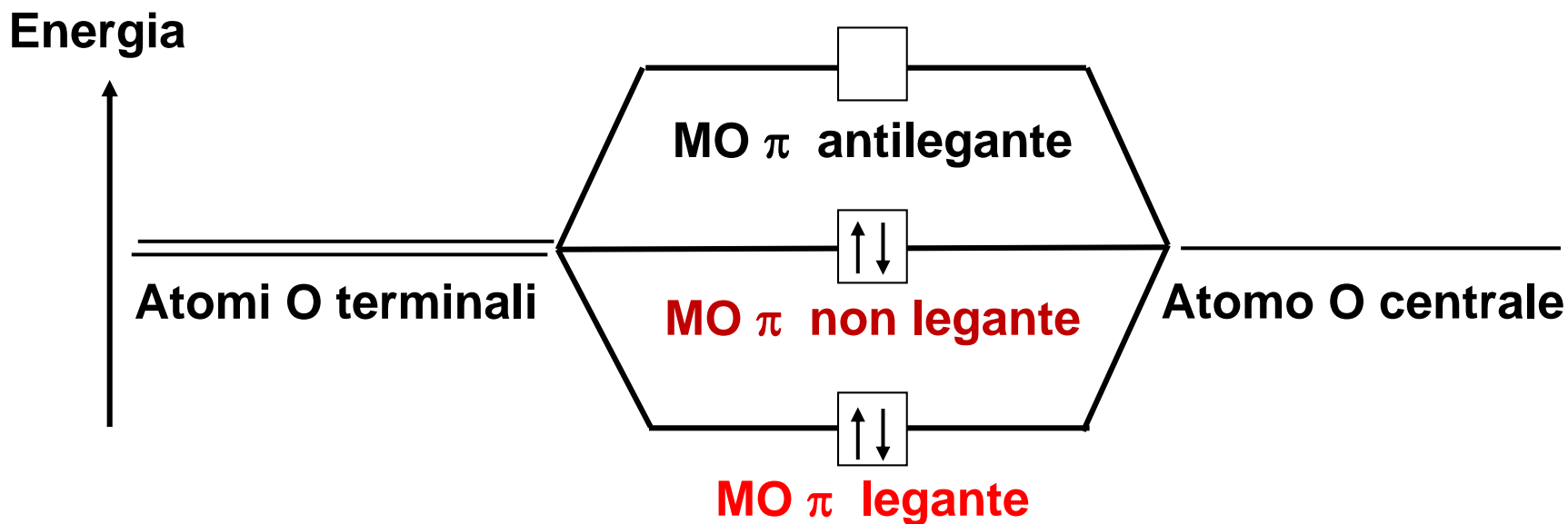




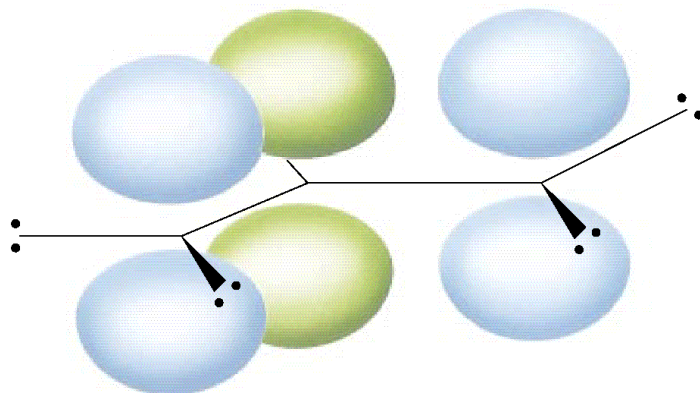


Legame Pi-greca (π) nell' O_3

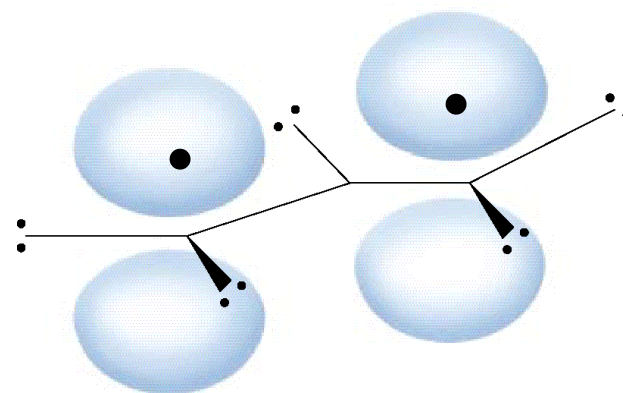
Combinazione di 3 orbitali $p = 3$ orbitali molecolari



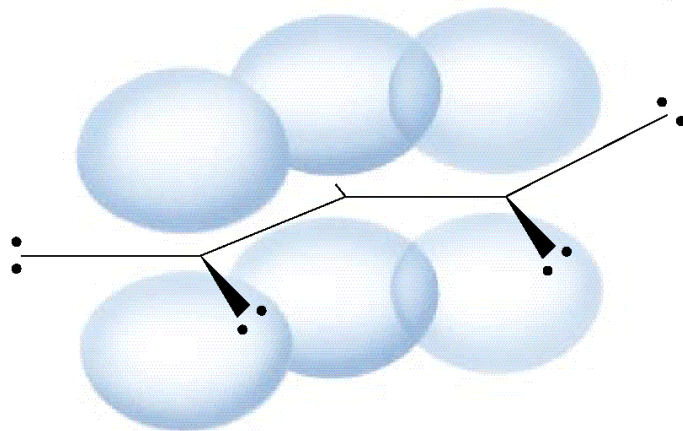
Legame π nell' O_3



Orbitale π Antilegante

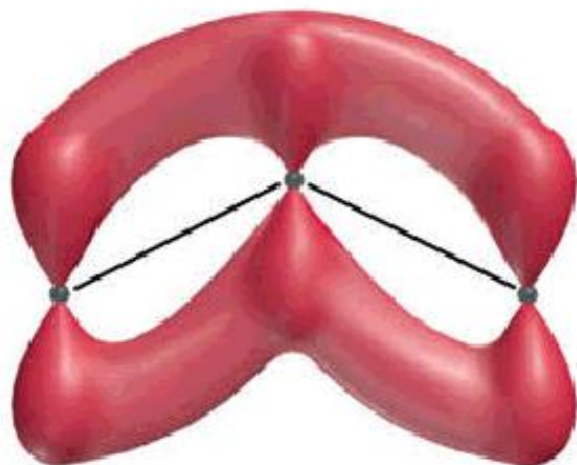


Orbitale π Non legante



Orbitale π Legante

Gli elettroni nei MO leganti sono liberi di muoversi lungo tutta la molecola = **delocalizzazione**



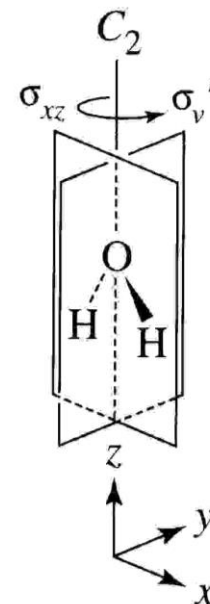
A Ozono (O_3)



B Benzene (C_6H_6)

OM dell'Acqua – Orbitali di Simmetria

- L'acqua appartiene al gruppo puntuale C_{2v}
- L'asse $C_2 =$ asse z ; il piano xz è il piano della molecola
 - Essendo la molecola planare, non serve assegnare gli assi a H
 - L'orbitale $H(1s)$ non ha direzionalità
- Usare gli orbitali $H(1s)$ per trovare la rappresentazione riducibile



C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

- Usare la formula di riduzione per identificare le rappresentazioni irriducibili

- $A_1 = c_a H(1s)_a + c_b (H1s)_b$
- $B_1 = c_a H(1s)_a - c_b (H1s)_b$

La rappresentazione riducibile $\Gamma = A_1 + B_1$:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	
Γ	2	0	2	0	
A_1	1	1	1	1	z
B_1	1	-1	1	-1	x



- Trovare gli OA con la stessa simmetria

a) gli orbitali 1s, 2s sono di simmetria A_1 (s è sempre il più simmetrico)

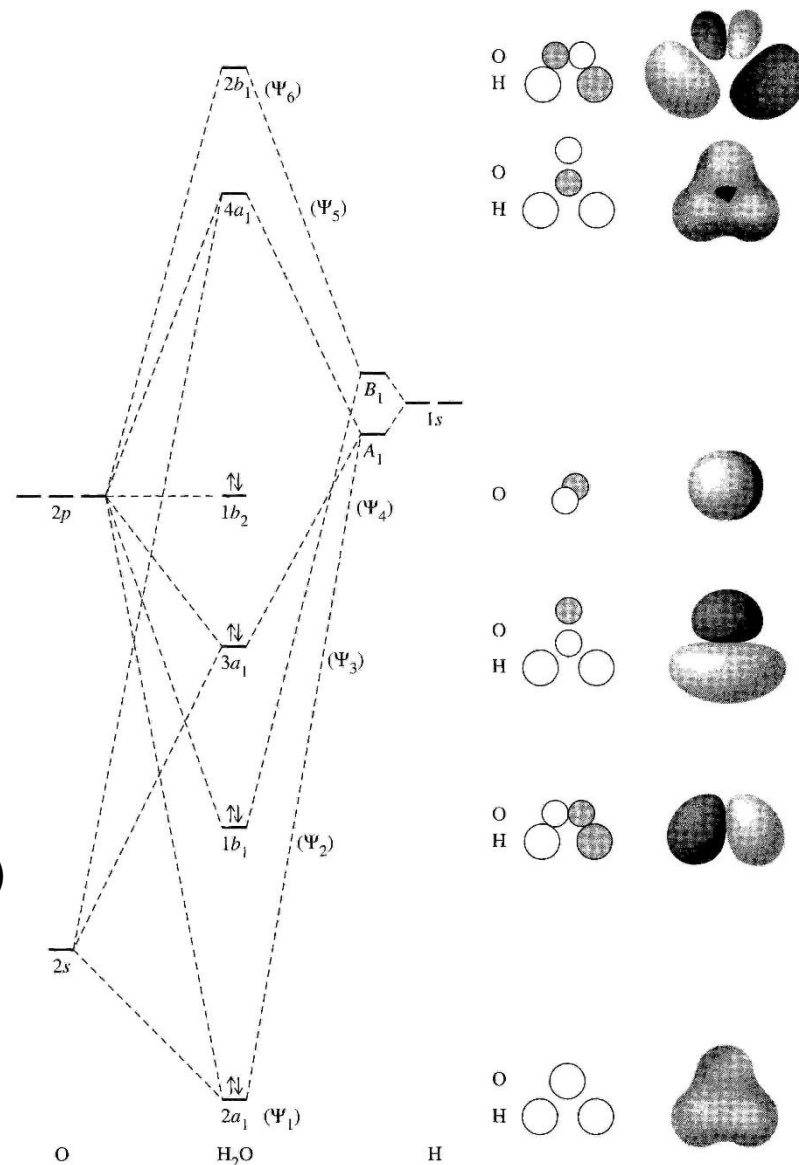
b) l'orbitale $2p_z$ è di simmetria A_1 (usare z nella tabella dei caratteri)

c) l'orbitale $2p_x$ è di simmetria B_1 (usare x nella tabella dei caratteri)

Hydrogen orbitals		E	C_2	σ_v	σ'_v
B_1					
$H_a - H_b$					
Characters	1	-1	1	-1	
A_1					
$H_a + H_b$					
Characters	1	1	1	1	
	a b	a b	a b	a b	
Oxygen orbitals		E	C_2	σ_v	σ'_v
p_y	B_2				
Characters		1	-1	-1	1
p_x	B_1				
Characters		1	-1	1	-1
p_z	A_1				
Characters		1	1	1	1
s	A_1				
Characters		1	1	1	1

OM dell'Acqua (II)

- Ci sono 6 OM in totale
 - Il gruppo $A_1 + O(2s) + O(p_z)$
 - $\Psi_1 =$ Legante
 - $\Psi_3 =$ Nonlegante
 - $\Psi_5 =$ Antilegante
 - Il gruppo $B_1 + O(p_x)$
 - $\Psi_2 =$ Legante
 - $\Psi_6 =$ Antilegante
 - Il p_y dell'ossigeno = Ψ_4
 - 8 e^- di valenza riempiono $\Psi_1 - \Psi_4$
 - BO = 2
 - Coppie solitarie = 2
- **Confrontare con la Struttura di Lewis!**
 - 1 doppietto non legante HOMO ($2p_y$)
 - 1 doppietto isolato LOMO ($\Psi_3 = 2s$)
 - 2 coppie leganti nel mezzo
 - **Tutti i 4 orbitali sono differenti!**



Visualizzazione degli Orbitali Molecolari dell'Acqua

