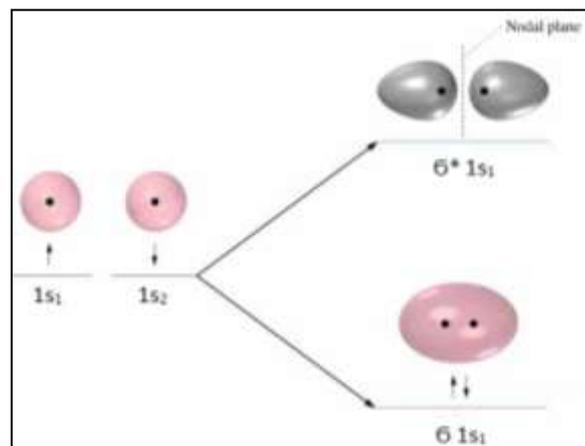


### Gli orbitali molecolari

Dato il sistema dei nuclei che costituiscono la molecola e gli elettroni corrispondenti, si considerano le interazioni elettrostatiche tra nuclei ed elettroni, cioè interazione di attrazione +/- e di repulsioni +/+ e -/-. Si applica quindi l'equazione di Schrödinger e dalla sua soluzione si ricavano gli orbitali molecolari, con i rispettivi valori energetici, e si 'riempiono' di elettroni secondo le regole di riempimento. Tale equazione è possibile risolverla in maniera esatta solo per il sistema  $H_2^+$ ; tutti gli altri sistemi sono troppo complicati e la risoluzione necessita



di approssimazioni: gli orbitali molecolari vengono calcolati ad esempio come combinazione lineari di orbitali atomici. La molecola  $H_2$  deve essere vista come la combinazione di due orbitali  $1s^1$ : un orbitale molecolare di legame,  $\sigma$ , e un orbitale molecolare di antilegame,  $\sigma^*$  (sigma-star).

H-H

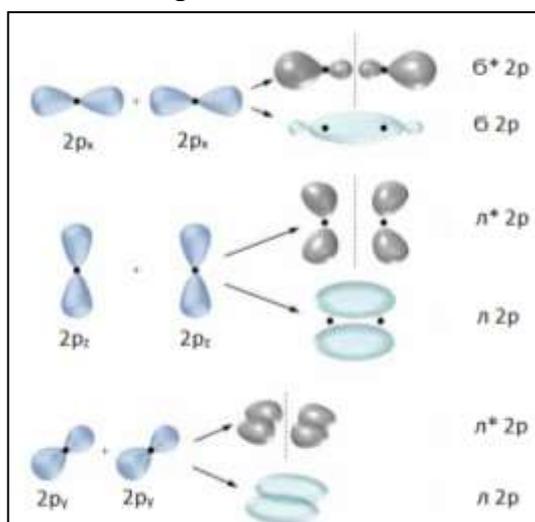
$$\sigma = a \cdot 1s_1 + b \cdot 1s_2$$

$$\sigma^* = c \cdot 1s_1 - d \cdot 1s_2$$

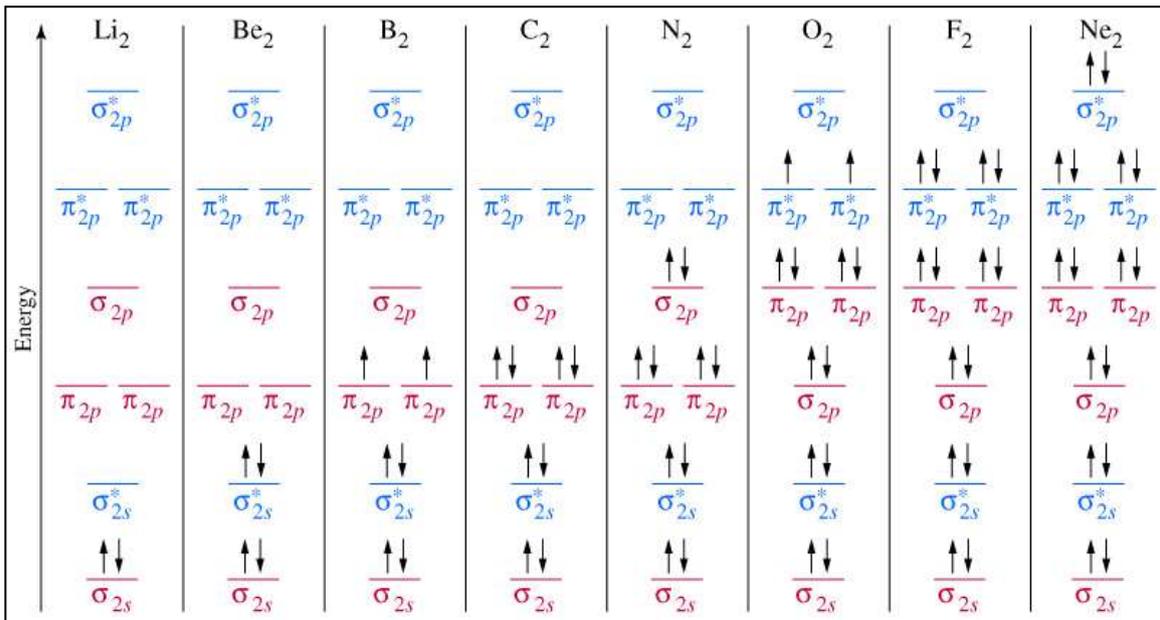
$$\text{L'ordine di legame (O.L.)} = \frac{n^\circ e^- \text{ legame} - n^\circ e^- \text{ anti\_legame}}{2}$$

Atomo	$H_2^+$	$H_2$	$He_2^+$	$He_2$
O.L.	0.5	1	0.5	0
Esistenza	SI	SI	SI	NO

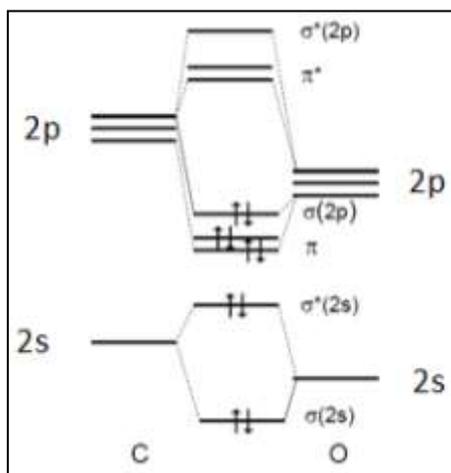
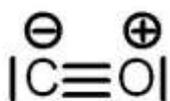
Per gli orbitali  $p$  bisogna tener conto della geometria:



Si possono distinguere due sequenze energetiche dei livelli degli orbitali molecolari nelle molecole biatomiche o mononucleari: il primo caso è quando esiste una grande separazione di energia tra i sottolivelli atomici 2s e 2p. Molecole che vanno da O<sub>2</sub> a Ne<sub>2</sub> hanno una determinata sequenza:  $\sigma(2s) < \sigma^*(2s) < \sigma(2p) < \pi < \pi^* < \sigma^*(2p)$ ; il secondo caso è quando esiste una piccola differenza di energia tra i sottolivelli 2s e 2p e vi è una repulsione tra i  $\sigma(2s)$  e i  $\sigma(2p)$ . La conseguenza è che il livello  $\sigma(2p)$  scavalca il livello  $\pi$ . Per molecole da Li<sub>2</sub> a N<sub>2</sub> esiste un'altra sequenza energetica:  $\sigma(2s) < \sigma^*(2s) < \pi < \sigma(2p) < \pi^* < \sigma^*(2p)$ .

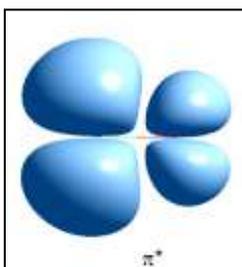


Per le molecole diatomiche eteronucleari: CO, CO<sub>2</sub>, NO (per esempio).



$$\text{O.L.} = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

Il numero degli orbitali ritorna ma la posizione dei legami varia. Gli orbitali di legame sono più vicini all'ossigeno mentre quelli di non legame al carbonio. Questo perché, secondo il diagramma E/Z, man mano che il numero atomico (Z) cresce, l'energia diminuisce.



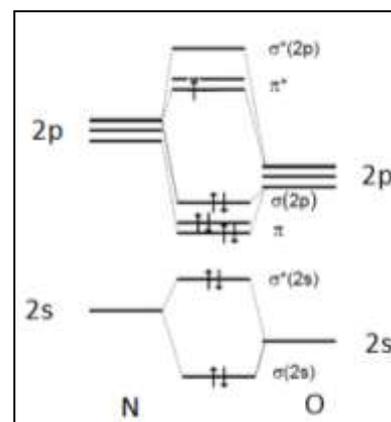
In figura l'OM di non legame  $\pi^*$  in 3D.

Tale OM è importante nei composti di coordinazione perché può dare retrodonazione  $\pi$  e stabilizzare il complesso.

La molecola NO, è una specie “dispari” perché ha 11e-dv. In realtà dovrebbe essere un radicale in quanto ha un elettrone spaiato:

$$\text{O.L.} = 2,5$$

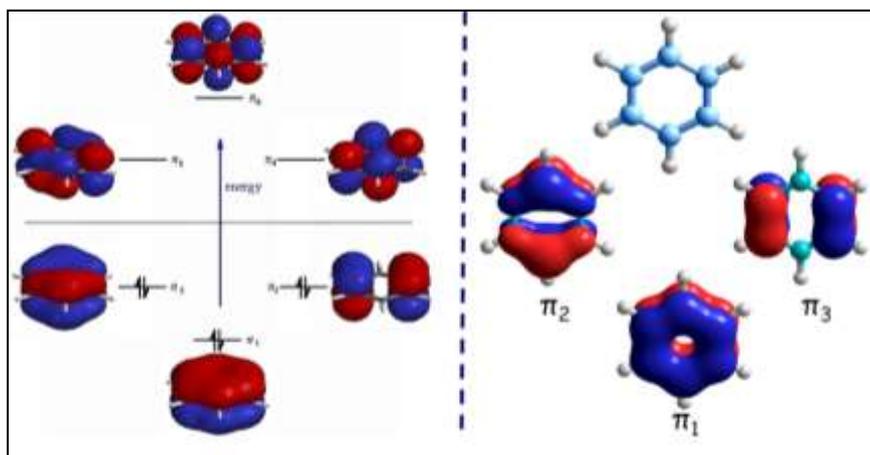
l'elettrone presente su  $\pi^*$  passa più tempo sull'azoto. Tale elettrone ha un'energia molto elevata, di conseguenza ha un'energia di ionizzazione molto elevata. Dall'eliminazione di tale e- si ottiene lo ione nitrosonio  $\text{NO}^+$  con ordine di legame pari a 2.  $\text{NO}^+$  ha una distanza di legame pari a 1.06Å mentre NO 1.15Å.



Consideriamo ora:

ione	Nome	e-dv	O.L.	Tipo	distanza
$\text{O}_2^+$	ossigenile	11	2.5	radicale	1.12Å
$\text{O}_2$	diosigeno	12	2	molecola	1.21Å
$\text{O}_2^-$	superossido	13	1.5	radicale	1.33Å
$\text{O}_2^{2-}$	perossido	14	1		1.49Å

La distanza del legame aumenta all'aumentare dell'ordine di legame, questo perché più elettroni ha la specie chimica in esame e maggiori forze repulsive ci saranno, per raggiungere la stabilità quindi i due nuclei si allontanano tra loro.

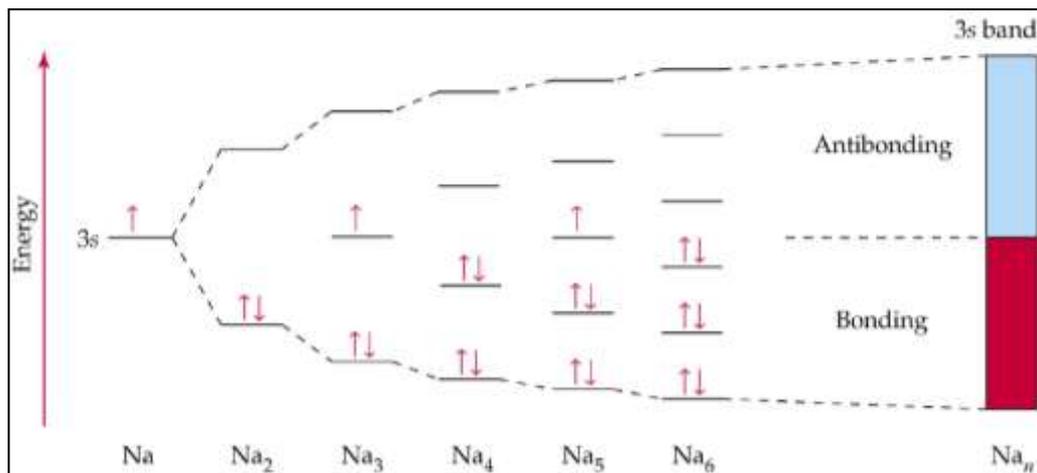


Poniamo ora l'attenzione sul benzene, composto organico particolarmente stabile: la combinazione dei 6 orbitali  $p_z$  daranno luogo 6 orbitali molecolari di tipo  $\pi$  (3 di legame e 3 di anti-legame). I tre orbitali  $\pi$  di legame ( $\pi_1$ ,  $\pi_2$ ,  $\pi_3$ ) sono riempiti con i 6 elettroni  $\pi$ . La struttura è particolarmente stabile (infatti

è molto diffusa in natura), perché tutti gli orbitali di legame sono riempiti e non ci sono elettroni negli orbitali di anti-legame. I due elettroni nell'orbitale  $\pi_1$  sono delocalizzati sull'intero anello (corrente di anello), da cui la rappresentazione della formula di struttura del benzene con un esagono con inscritto un cerchio.

## Il legame metallico – Teoria delle bande

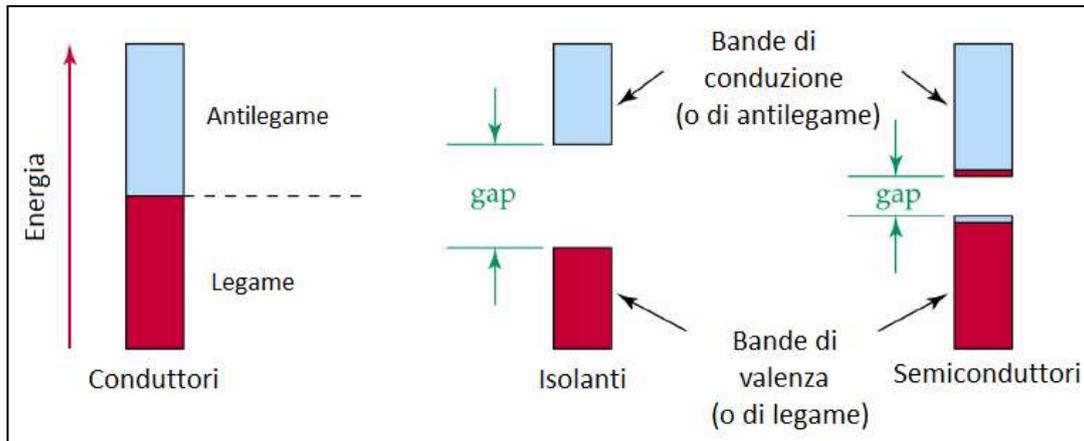
La capacità dei metalli di condurre elettricità e calore è il risultato delle forti interazioni di tipo elettronico che si stabiliscono tra ciascun atomo e quelli che lo circondano (14 o 12). Il tipo di legame che si realizza è chiamato **legame metallico**. Esso è il risultato delle interazioni elettrostatiche tra gli ioni carichi positivamente e gli elettroni mobili e delocalizzati, si può pensare quindi ad una struttura in cui gli ioni metallici sono all'interno di un "mare" di elettroni. Proviamo a disegnare un diagramma energetico dei livelli  $\sigma$  e  $\sigma^*$  per un numero crescente di atomi di sodio, da  $n$  orbitali molecolari si ottengono  $n$  orbitali atomici.



Arriviamo ad ottenere una banda energetica costituita da  $n$  orbitali molecolari riempiti per metà (se avessimo considerato un metallo del secondo gruppo la banda sarebbe stata completamente piena). Da ciò si può spiegare la conduzione elettrica. Prendiamo in esame un filo metallico: se non venisse applicato un campo magnetico gli elettroni si muoverebbero indifferentemente verso un'estremità o verso l'altra. Nel caso in cui venisse applicato un campo magnetico gli elettroni andrebbero verso il polo positivo; la banda verso il polo negativo risulterebbe più vuota di elettroni; questo accade perché gli elettroni a più alto contenuto energetico saltano dalla banda  $s$  ad un orbitale vuoto della stessa banda avente energia maggiore. Anche gli orbitali vuoti  $p$  interagiscono in modo da dare luogo ad una banda. Le bande  $s$  e  $p$  sono energeticamente vicine e possono sovrapporsi. Questo fenomeno, nel caso dei metalli del secondo gruppo, comporta che elettroni a più alto contenuto energetico saltano dalla banda  $s$  alla banda  $p$ .

Nel caso in cui aumentasse la temperatura, la conducibilità elettrica di un conduttore metallico diminuirebbe, questo perché l'incremento di temperatura comporta un aumento dell'agitazione termica degli ioni metallici che ostacola il flusso degli elettroni sotto l'azione del campo applicato. Per i semiconduttori, un aumento di temperatura favorisce la conducibilità perché vengono eccitati gli elettroni che riescono a saltare nella banda ad energia maggiore.

Consideriamo gli elementi del XVI gruppo in cui abbiamo isolanti ( $C_{\text{diamante}}$ ), semiconduttori (Si e Ge), e conduttori (Sn e Pb).



Le diverse proprietà dei vari elementi possono essere spiegate considerando le bande di conduzione e

Elemento	Gap ( $\text{kJ}\cdot\text{mole}^{-1}$ )	Tipo di metallo
C (diamante)	520	Isolante
Si	107	Semiconduttore
Ge	65	Semiconduttore
Sn $\alpha$	8	Conduttore
Sn $\beta$	0	Conduttore
Pb	0	Conduttore

di valenza. Nel caso dei carboni (diamante) le due bande sono separate da un'alta energia che non permette il passaggio degli elettroni. Tale energia viene intensificata con **gap**. Per il silicio, il germanio e lo stagno  $\alpha$  (o bianco) il gap è minore rispetto a quello del carbonio, per

cui, già a temperatura ambiente, è possibile un trasferimento di elettroni dalle bande di valenza a quelle di conduzione. Nel caso dello stagno  $\beta$  (o grigio) e del piombo le bande sono sovrapposte e il gap è nullo.

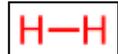
## Polarità delle molecole

Il dipolo elettrico può essere visto come una grandezza vettoriale che congiunge due cariche elettriche  $q$ . Convenzionalmente il verso del vettore va dalla carica positiva a quella negativa. L'intensità del dipolo viene chiamato momento ed è indicato con  $\mu$  (mi). Esso viene calcolato:

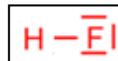
$$\mu = q \cdot r$$

Dove  $r$  è la distanza fra le due cariche  $q$ . L'unità di misura del momento dipolare è il **Debye**, D (debai), se  $q$  corrisponde alla carica di un elettrone e  $r$  ad 1Å allora  $\mu$  corrisponde a 4.8D.

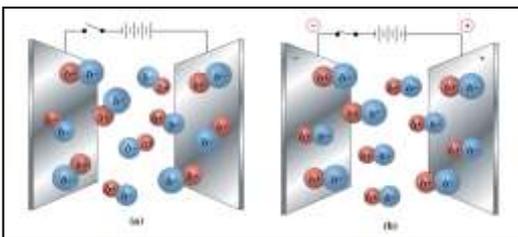
Se il centro delle cariche positive coincide col centro delle cariche negative, la molecola risulta **apolare**, viceversa, se non coincidono, la molecola risulta **polare**.



In questa molecola il centro delle cariche positive coincide con quello delle cariche negative, per cui la molecola risulta essere **APOLARE**.



In questa molecola invece il centro delle cariche positive **NON** coincide con quello delle cariche negative perché il fluoro è più elettronegativo, quindi gli elettroni di legame passeranno maggior tempo vicino ad esso anziché vicino all'idrogeno, per cui la molecola risulta essere **POLARE**.

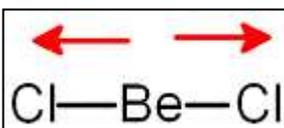


Se in un contenitore venisse introdotta una sostanza polare e venisse applicata una differenza di potenziale (ddp), allora la molecola di disporrebbe secondo la figura (b). Nel caso in cui la sollecitazione venisse meno, le molecole della miscela assumerebbero una posizione casuale come nella figura (a).

Il momento dipolare cresce col crescere dell'elettronegatività, consideriamo gli alogenuri di idrogeno (HX):

Composto	$\mu$	EI
HF	1.91	4.0
HCl	1.07	3.16
HBr	0.79	2.96
HI	0.38	2.66

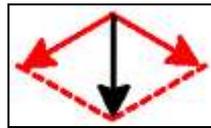
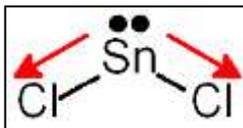
Per molecole con più di due atomi è possibile **prevedere la polarità**. Si deve innanzitutto considerare l'elettronegatività e assegnare all'atomo più elettronegativo una carica negativa e a quello meno elettronegativo una carica positiva. Si disegnano quindi dei vettori che vanno dalla carica positiva a quella negativa, se necessario si traslano in modo che l'origine sia la stessa per tutti. A due vettori per volta si applica la regola del parallelogramma. Se il vettore risultante esiste, la molecola è polare, se il vettore risultante è nullo allora la molecola è apolare.



EI Be < EI Cl per cui la carica positiva è sul Be e quella negativa sul Cl. Si disegnano i due vettori (identici perché identico è il legame Be-Cl).

$$\mu_{\text{risultante}} = 0$$

**la molecola è apolare**

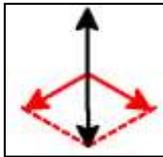
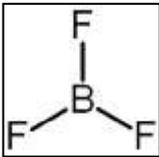


El Sn < El Cl

Con la regola del parallelogramma risulta:

$\mu_{\text{risultante}} > 0$

la molecola è polare

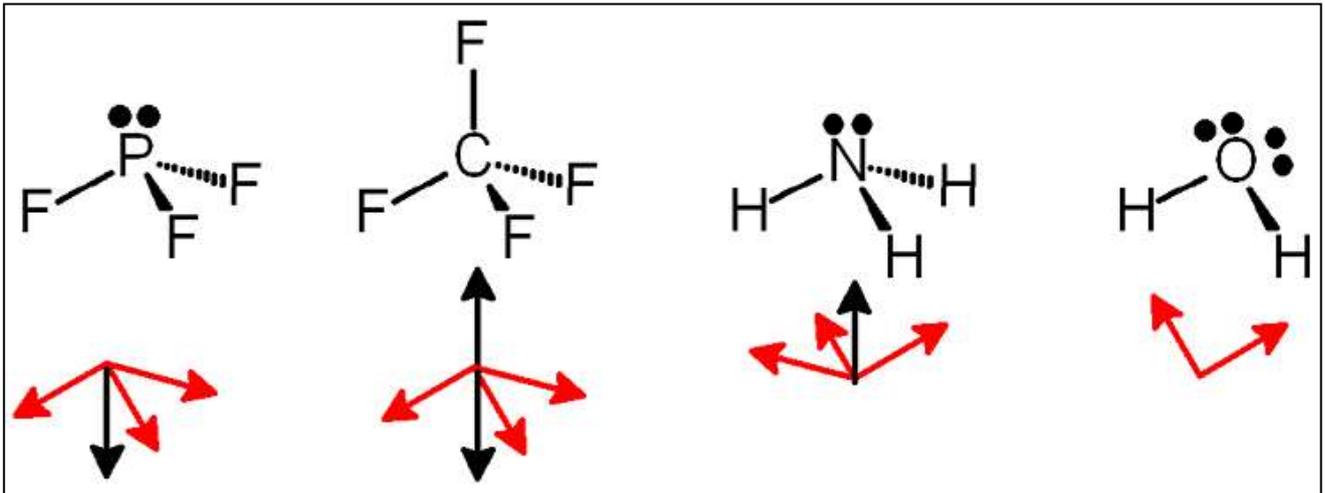


El B < El F

Con la regola del parallelogramma risulta:

$\mu_{\text{risultante}} = 0$

la molecola è apolare

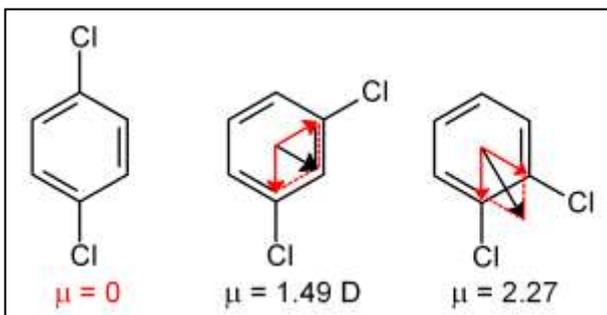


$\mu_{\text{risultante}} > 0$   
polare

$\mu = 0$   
apolare

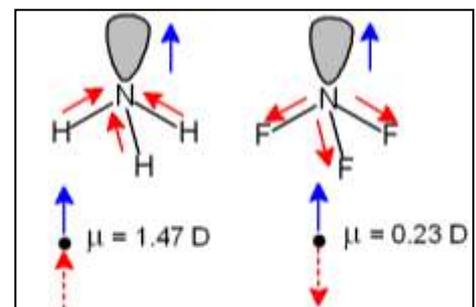
$\mu > 0$   
polare

$\mu > 0$   
polare

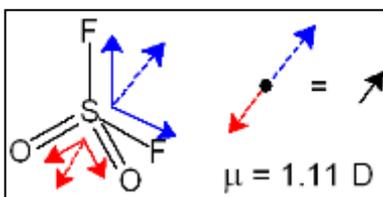
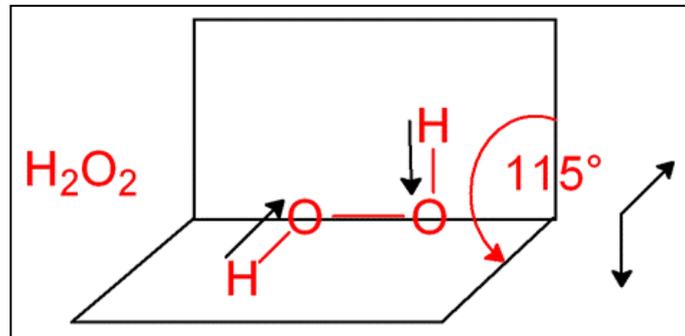


La polarità cambia in base anche alla posizione dei sostituenti, un caso molto evidente è dato dal diclorobenzene: para-diclorobenzene ( $\mu=0\text{D}$ ), meta-diclorobenzene ( $\mu=1.49\text{D}$ ), orto-diclorobenzene ( $\mu=2.27\text{D}$ )

Nel modo in cui abbiamo operato abbiamo sempre applicato una semplificazione: non abbiamo mai considerato i doppietti inerti. È il caso di  $\text{NH}_3$  e  $\text{NF}_3$ , due molecole molto simili ma che hanno rispettivamente  $\mu=1.47\text{D}$  e  $\mu=0.23\text{D}$ . Ciò viene spiegato dal fatto che le direzioni dei vettori sono opposte; nel caso di  $\text{NH}_3$  il vettore risultante ha lo stesso verso di quello del doppietto inerte, pertanto si sommano; nel caso di  $\text{NF}_3$  al vettore risultante va sottratto quello del doppietto inerte in quanto hanno verso opposto.

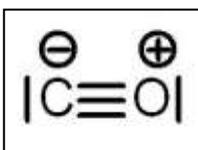


Per determinare la polarità bisogna anche tener presente la geometria della molecola. Nel caso di  $H_2O_2$  la molecola risulterebbe apolare, se si considera però la disposizione nello spazio viene evidenziato che  $\mu > 0$  (infatti  $\mu = 1.57D$ ).

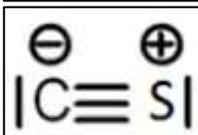


I di poli SO e SF hanno un momento differente, in particolare  $\mu_{SF} > \mu_{SO}$  in quanto F ha un'elettronegatività maggiore rispetto a O. La molecola risulta quindi polare.

Nel caso del monossido di carbonio bisogna tenere in considerazione le cariche presenti sugli atomi:



$\Delta EI = 0.4$  il legame è polare ma la molecola è praticamente apolare ( $\mu=0.11D$ ). Questo perché il dipolo del legame è contrastato dalla presenza delle cariche.



Nel caso della molecola CS:  
 $\Delta EI = 0$  il legame è apolare ma la molecola è polare ( $\mu=1.98D$ ). questo perché la polarità è conferita esclusivamente dalle cariche presenti sugli atomi.

### Problema 3.1

Si indichi quali delle seguenti molecole sono polari o apolari, sulla base della componente vettoriale dei dipoli di legame. Indicare la formula di struttura e indicare i dipoli di legame e il dipolo risultante trascurando il contributo delle coppie di non legame.  $XeO_2$ ,  $SeO_2$ ,  $SbCl_5$ ,  $BrF_3$ ,  $SiF_4$ ,  $SeO_2F_2$ ,  $XeO_3$ ,  $SeO_3$ ,  $PF_5$ ,  $IF_5$ ,  $O_3$ ,  $CH_3F$ ,  $KrO_2$ ,  $CF_4$ ,  $SeO_2Cl_2$ ,  $IF_5$ ,  $SeO_3$ ,  $AsF_5$ ,  $SO_2$ ,  $BrF_5$ ,  $KrO_3$ ,  $COCl_2$ .