

Proprietà magnetiche delle molecole

Se immerse in un campo magnetico, le molecole si comportano in modo diverso:

- **Molecole diamagnetiche** non vengono attratte dal campo magnetico. Si comportano in questo modo molecole o atomi che non hanno elettroni spaiati.
- **Molecole paramagnetiche** vengono attratte dal campo magnetico. Si comportano in questo modo molecole che presentano elettroni spaiati.

Sono paramagnetiche tutte le molecole con un numero dispari di elettroni, ma possono essere paramagnetiche anche molecole con un numero pari di elettroni e orbitali semipieni.

In base alla teoria del legame di valenza, la molecola di ossigeno non ha alcun elettrone spaiato. Tuttavia, l'ossigeno mostra un comportamento paramagnetico.

La teoria del legame di valenza non è in grado di spiegare il paramagnetismo di O_2 .



Teoria degli orbitali molecolari

La teoria degli orbitali molecolari è stata sviluppata a partire dalla descrizione quantomeccanica degli atomi. E' molto utile per spiegare le proprietà di alcune molecole (ad esempio: proprietà spettroscopiche, paramagnetismo di O₂...).

La teoria degli orbitali molecolari considera la formazione di orbitali molecolari, a partire dagli orbitali atomici, come combinazione lineare delle funzioni d'onda. Gli orbitali molecolari sono diffusi su tutta la molecola.

LCAO-MO = Linear Combination of Atomic Orbitals – Molecular Orbital

Gli orbitali molecolari sono la combinazione lineare (somma con coefficienti) degli orbitali atomici di tutti gli atomi della molecola.

Ad esempio, in presenza di 2 atomi A e B, un orbitale molecolare è formato dalla somma delle funzioni d'onda degli orbitali 1s di A e 1s di B:

$$\psi_{MO} = \psi_{A1s} + \psi_{B1s}$$

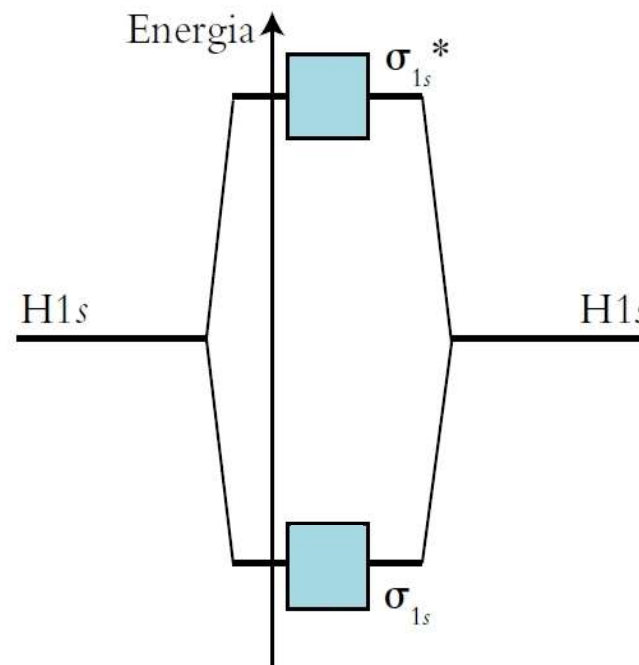
Tuttavia, la combinazione lineare può essere formata anche con diversi coefficienti per ciascun orbitale:

$$\psi_{MO*} = \psi_{A1s} - \psi_{B1s}$$

Principi della teoria degli orbitali molecolari:

1. Il numero di orbitali molecolari che si formano per combinazione lineare è pari al numero di orbitali atomici che di combinano.

Ad esempio, per la formazione della molecola di H_2 , si combinano due orbitali $1s$, uno per ciascuno degli atomi di idrogeno, e si formano due orbitali: l'orbitale σ_{1s} (orbitale legante) e l'orbitale σ_{1s}^ (orbitale antilegante).*

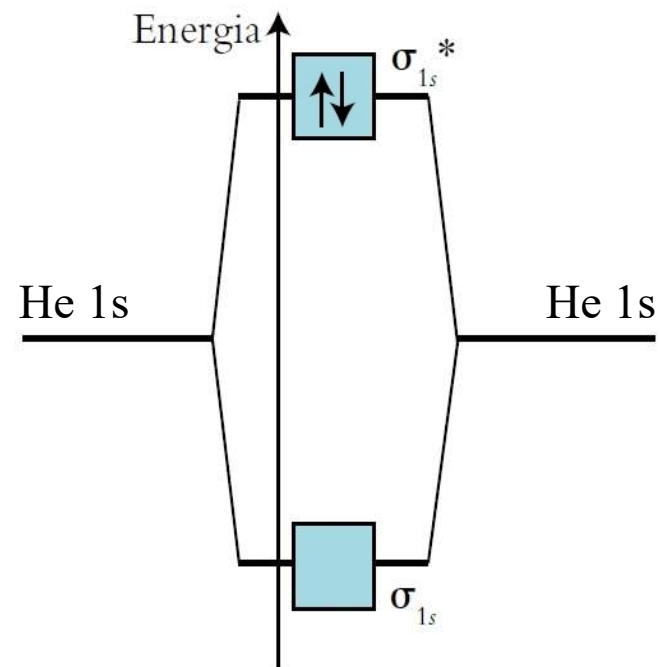


2. L'orbitale legante ha un'energia inferiore agli orbitali atomici. L'orbitale antilegante ha un'energia superiore agli orbitali atomici.
3. L'energia degli orbitali che si combinano deve essere simile. Più vicini in energia sono gli orbitali atomici, maggiore è il contributo di stabilizzazione.
4. Il riempimento degli orbitali molecolari avviene come per gli orbitali atomici, seguendo (a) il principio di aufbau, (b) il principio di Pauli e (c) la regola di Hund.

Consideriamo la molecola di He₂:

Gli elettroni devono essere disposti negli orbitali molecolari formati dalla combinazione lineare degli orbitali atomici: l'orbitale legante σ_{1s} e l'orbitale antilegante σ_{1s}^* .

In questo caso sono presenti 4 elettroni in totale, due per ciascun atomo di He.



Nella teoria degli orbitali molecolari, l'ordine di legame può essere calcolato a partire dalla differenza nel numero di elettroni in orbitali leganti e antileganti:

$$O.L. = \frac{1}{2} (N_{e^- \text{ leganti}} - N_{e^- \text{ antileganti}})$$

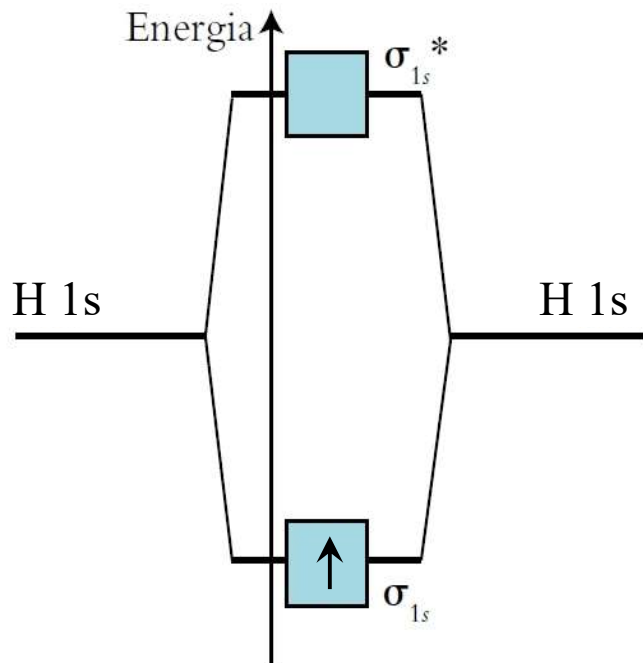
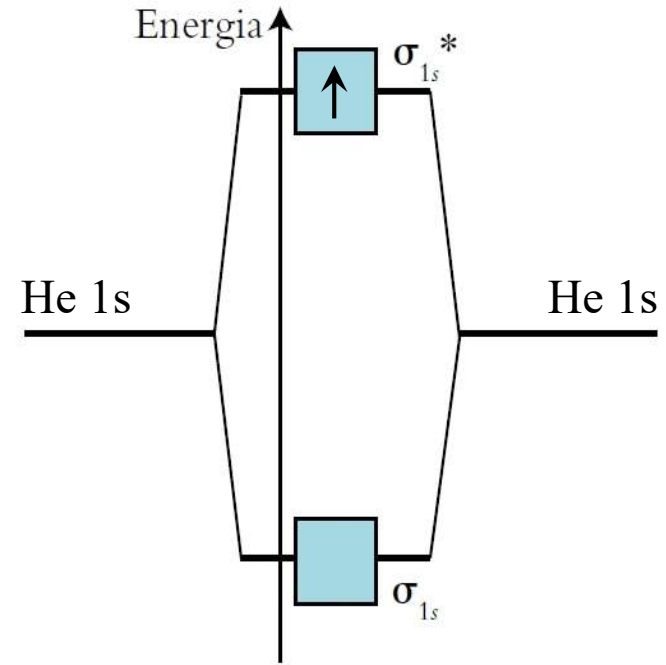
Per la molecola di He₂ si osserva che l'ordine di legame è pari a 0. Infatti, come previsto da questa trattazione, gli atomi di elio non tendono a formare una molecola biatomica. Sperimentalmente la specie He₂ non è mai stata isolata.

Sono possibili anche ordini di legame frazionari, dovuti ad un numero dispari di elettroni.

Altri esempi: lo ione He_2^+

In questo caso sono presenti 3 elettroni di valenza (2 per ciascun atomo di elio, meno la carica positiva della molecola).

Disponendo gli elettroni negli orbitali molecolari, si osserva che lo ione così formato ha un ordine di legame pari a 0.5.



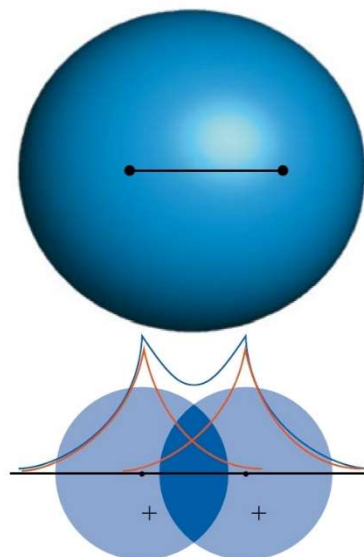
Lo ione H_2^+

In questo caso un solo elettrone occupa l'orbitale legante σ_{1s} .

L'ordine di legame calcolato è pari a 0.5.

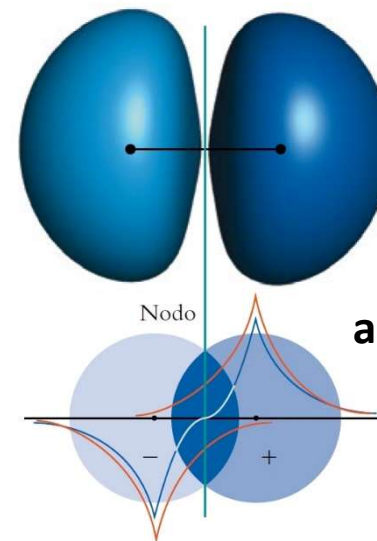
Orbitali di tipo σ
 formati da orbitali
 atomici di tipo s

σ : Orbitali con
 simmetria
 cilindrica e senza
 piani nodali
 passanti per l'asse
 interatomico



**Orbitale
 legante**

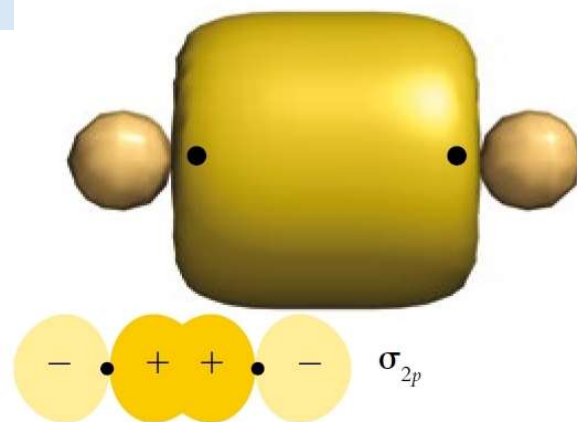
σ_{1s}



**Orbitale
 antilegante**

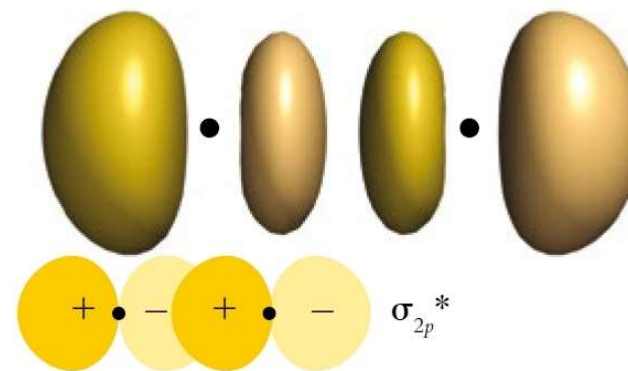
σ_{1s}^*

Orbitali di tipo σ
 formati da orbitali
 atomici di tipo p



Orbitale legante

σ_{2p}



Orbitale antilegante

σ_{1p}^*

Orbitali di tipo π

formati da orbitali atomici di tipo p

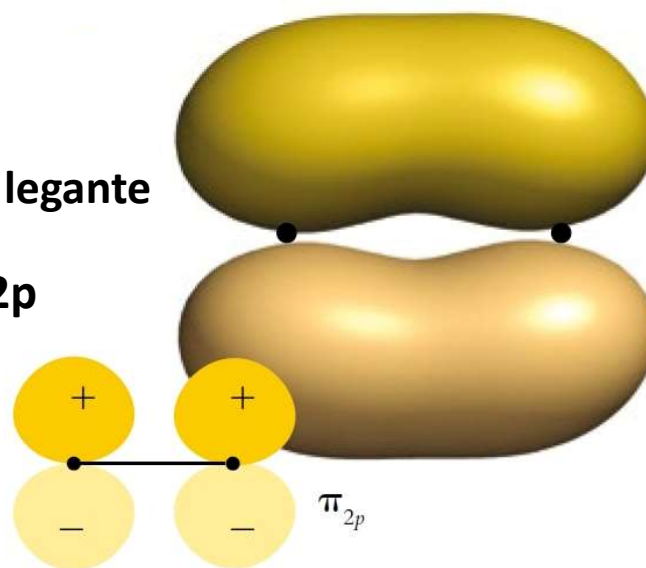
In questo caso la combinazione lineare si forma tra orbitali p che sono orientati in direzioni parallele tra loro e perpendicolari all'asse interatomico

π : Orbitali con un piano nodale passante per l'asse interatomico

L'ordine dei livelli energetici degli orbitali molecolari mostra alcune differenze da molecola a molecola.

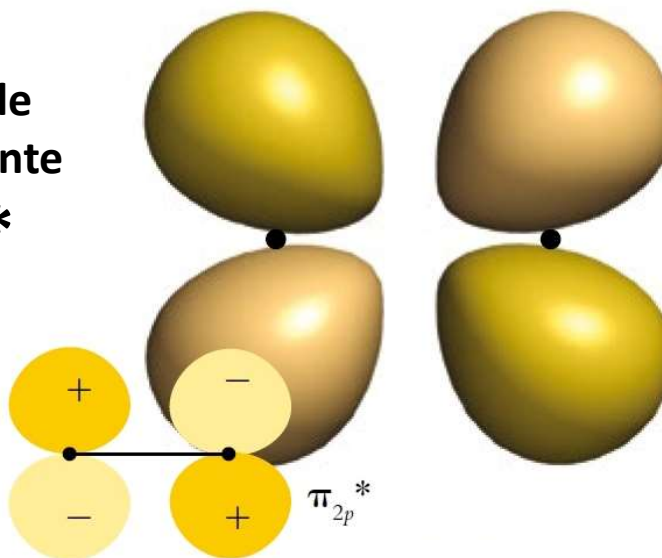
Orbitale legante

π_{2p}



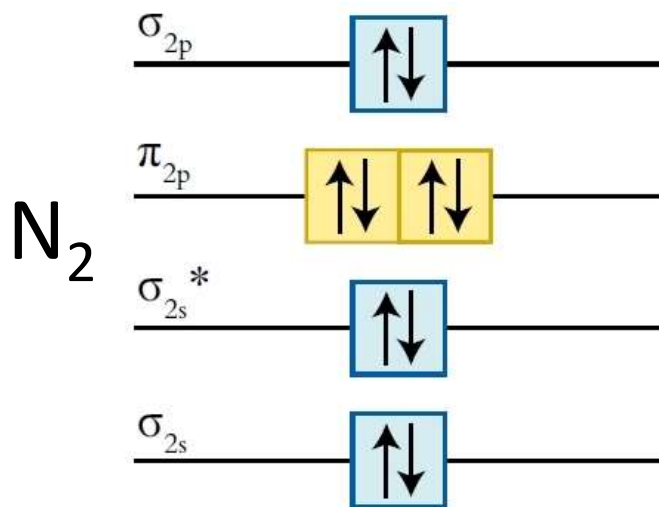
Orbitale antilegante

π_{2p}^*



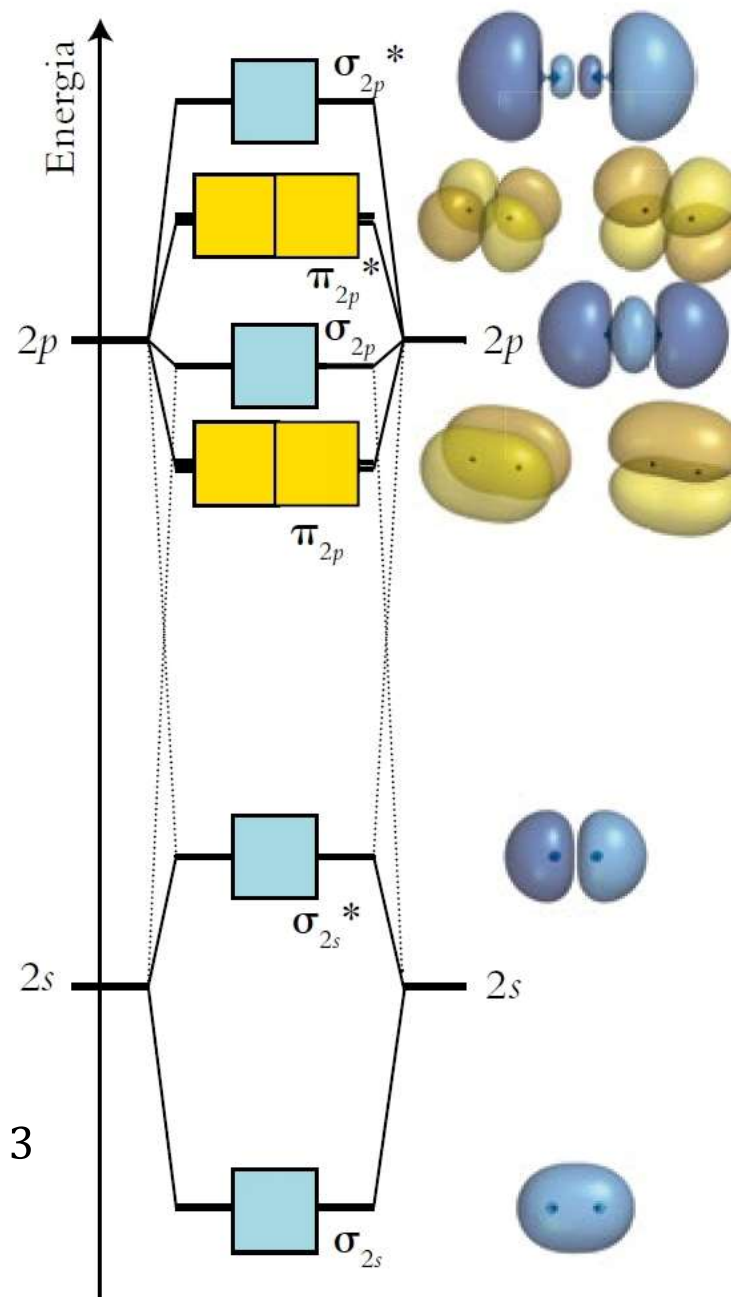
Per le molecole omonucleari da Li_2 a N_2 :

Nella molecola di N_2 , i 10 elettroni presenti nel livello di valenza devono essere disposti negli orbitali molecolari seguendo i principi di aufbau, Pauli e la regola di Hund:



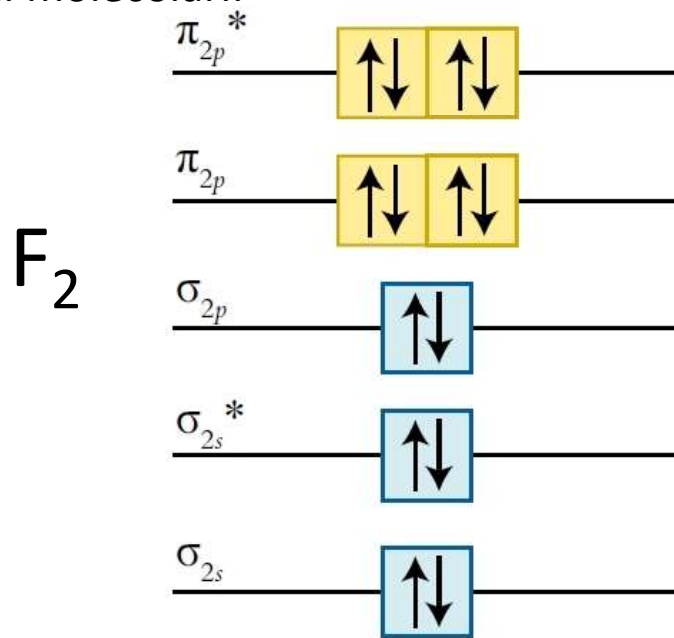
L'ordine di legame è pari a:

$$O.L. = \frac{1}{2} (8 e^- \text{ leganti} - 2 e^- \text{ antileganti}) = 3$$



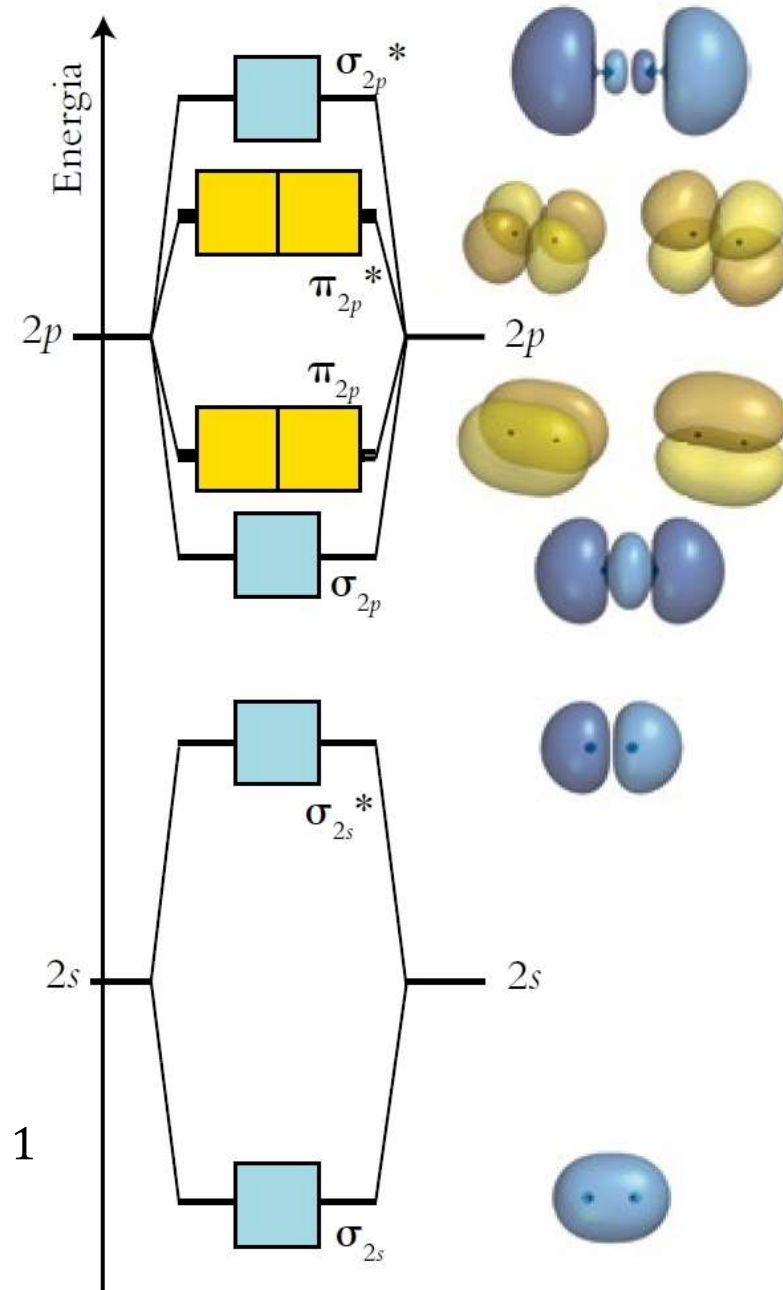
Per le molecole omonucleari da O_2 e F_2 :

Nella molecola di F_2 , i 14 elettroni presenti nel livello di valenza si dispongono negli orbitali molecolari:

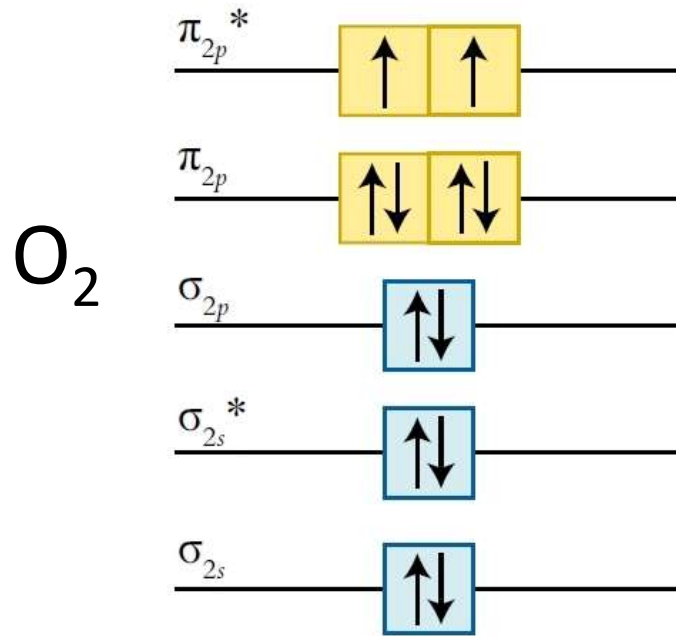


L'ordine di legame è pari a:

$$O.L. = \frac{1}{2} (8 e^- \text{ leganti} - 6 e^- \text{ antileganti}) = 1$$



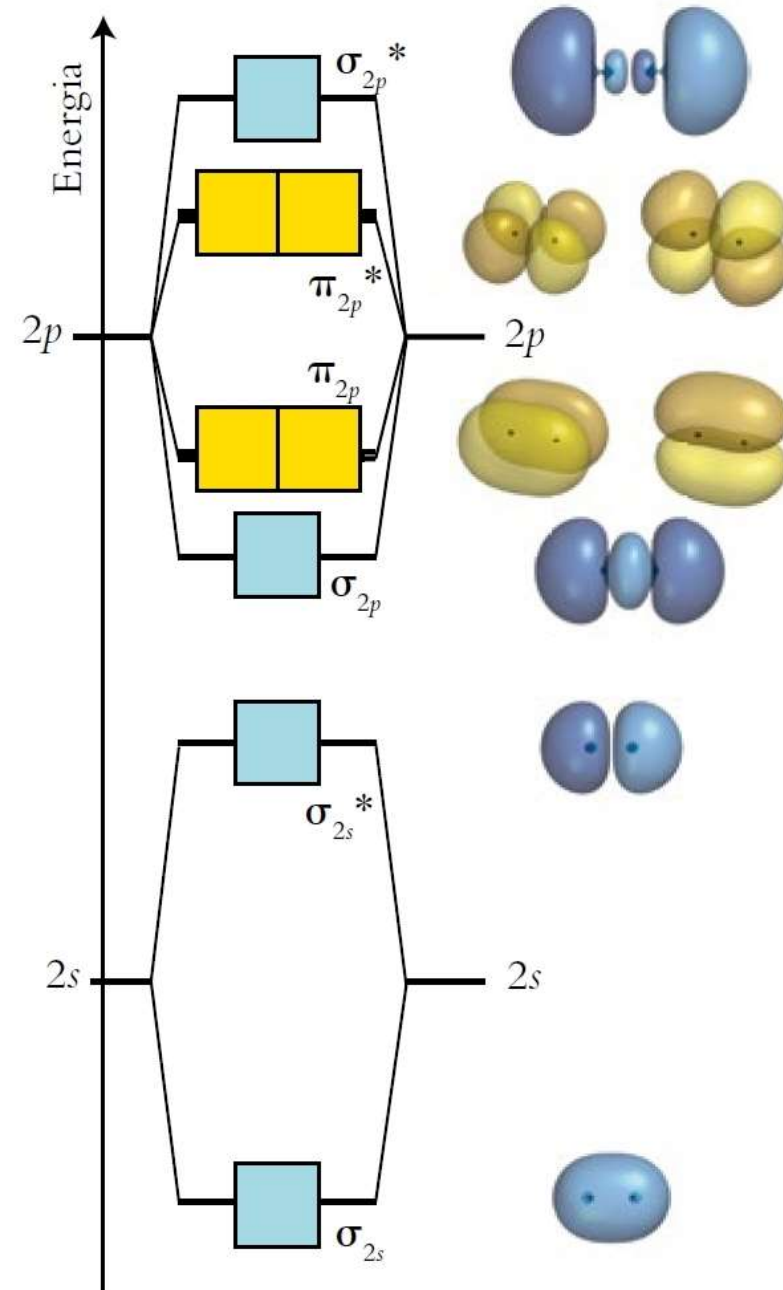
Nella molecola di O₂, i 12 elettroni del livello di valenza riempiono gli orbitali:



L'ordine di legame è pari a:

$$O.L. = \frac{1}{2} (8 e^- \text{ leganti} - 4 e^- \text{ antileganti}) = 2$$

Questa configurazione elettronica di O₂ mostra 2 elettroni spaiati nell'orbitale antilegante π_{2p}^* , giustificando il carattere paramagnetico di questa specie.



- Le energie degli orbitali molecolari possono essere calcolate come combinazione lineare delle funzioni d'onda (approssimate...) che sono soluzioni dell'equazione di Schrödinger, oppure possono essere misurate sperimentalmente attraverso tecniche spettroscopiche.
- Per valutare le proprietà spettroscopiche e di reattività delle molecole, è molto utile definire l'orbitale **HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital**, orbitale molecolare occupato a più alta energia) e l'orbitale **LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital**, orbitale molecolare vuoto a più bassa energia).
- Per molecole biatomiche eteronucleari, la combinazione lineare degli orbitali deve tenere conto della diversa energia degli orbitali analoghi.
- La descrizione della molecola con la teoria degli orbitali molecolari può essere fatta anche per molecole più grandi, ma bisogna tenere conto della combinazione degli orbitali di tutti gli atomi della molecola.

