

# Proprietà magnetiche delle molecole

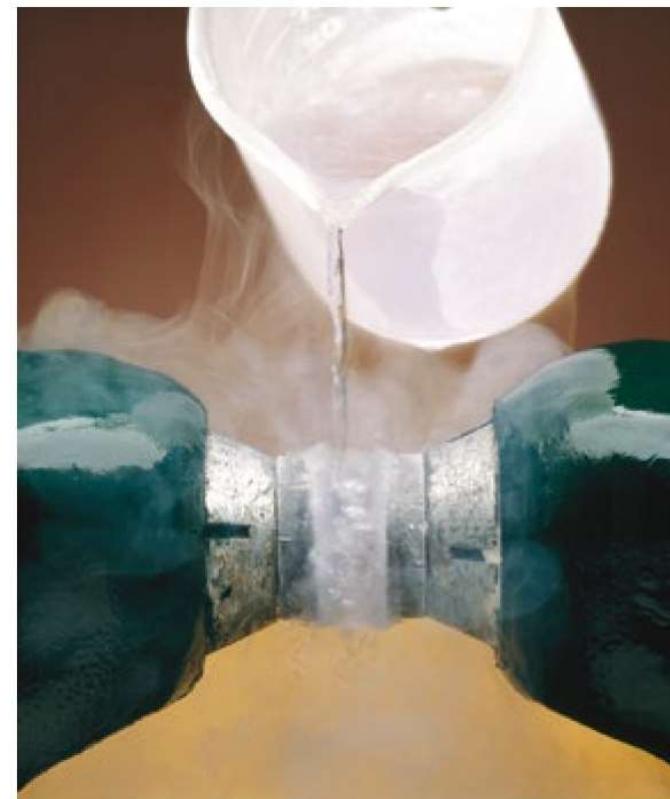
Se immerse in un campo magnetico, le molecole si comportano in modo diverso:

- **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 alcune proprietà delle molecole (ad esempio: proprietà spettroscopiche, magnetiche...).

**La teoria degli orbitali molecolari considera la formazione di orbitali molecolari.**

**Gli orbitali molecolari sono una combinazione lineare delle funzioni d'onda degli orbitali atomici degli atomi che formano la molecola.**

**Gli orbitali molecolari sono diffusi su tutta la molecola.**

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

*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 per sottrazione delle funzioni d'onda, ovvero utilizzando coefficienti 1 e -1 nella somma:*

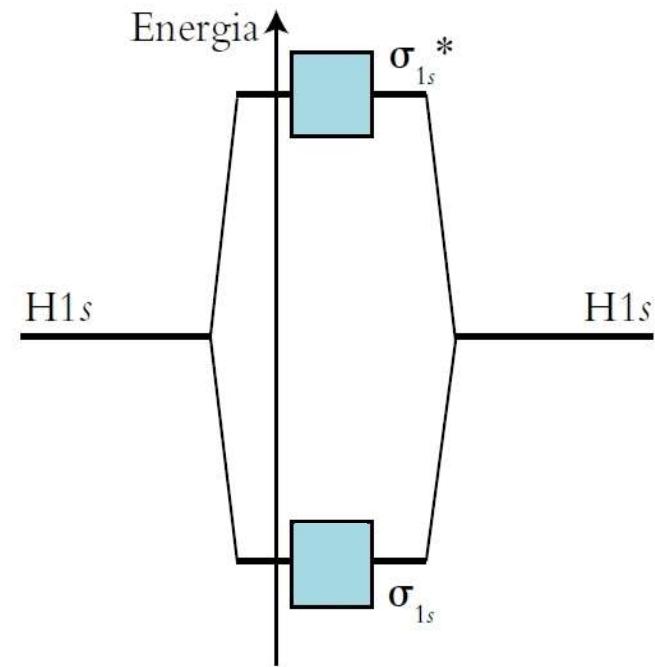
$$\psi_{MO*} = \psi_{A1s} - \psi_{B1s}$$

## 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 si 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  $\sigma_{1s}$  (**orbitale legante**) e l'orbitale  $\sigma_{1s}^*$  (**orbitale antilegante**).*

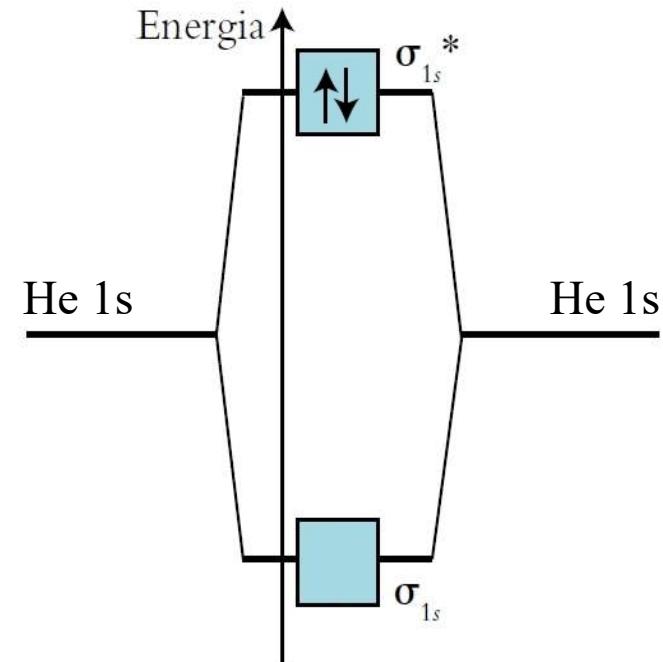
2. L'orbitale legante ha un'energia inferiore agli orbitali atomici. L'orbitale antilegante ha un'energia superiore agli orbitali atomici.
3. L'energia degli orbitali che si combinano deve essere simile. Più vicini in energia sono gli orbitali atomici, maggiore è il contributo di stabilizzazione.
4. 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  $\text{He}_2$ :

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

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:**

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

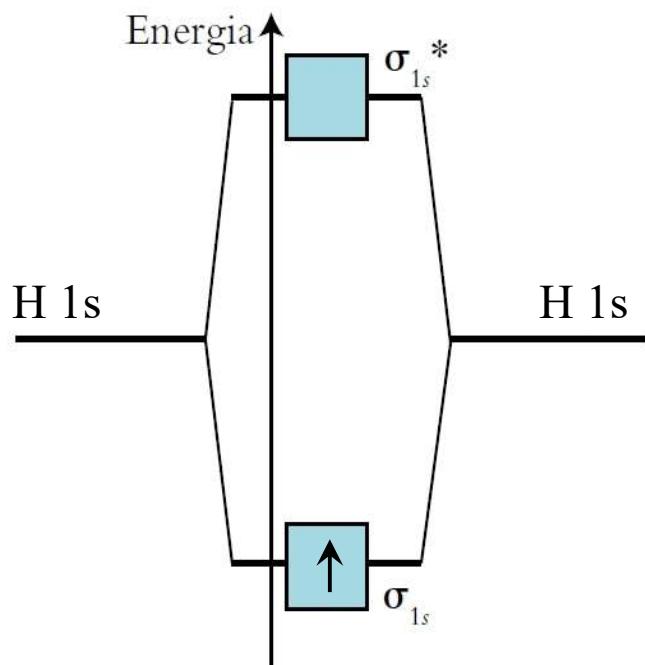
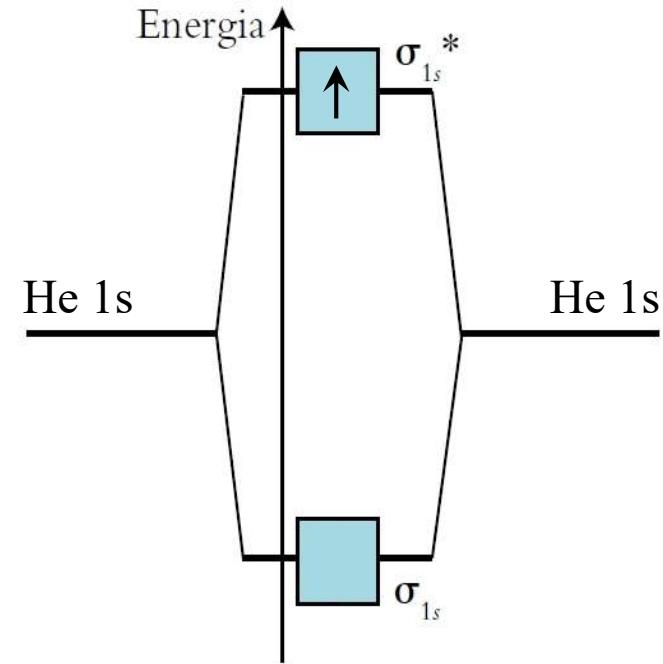
Per la molecola di  $\text{He}_2$  si osserva che l'ordine di legame è pari a 0. La teoria dell'orbitale molecolare prevede che gli atomi di elio non tendano a formare una molecola biatomica. Sperimentalmente la specie  $\text{He}_2$  non è mai stata isolata.

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

Altri esempi: lo ione  $\text{He}_2^+$

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  $\text{H}_2^+$**

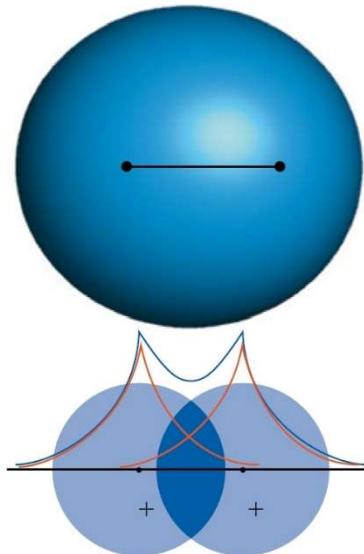
In questo caso un solo elettrone occupa l'orbitale legante  $\sigma_{1s}$ .

L'ordine di legame calcolato è pari a 0.5.

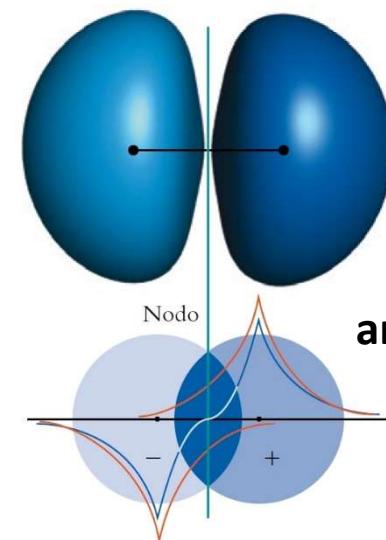
### Orbitali di tipo $\sigma$

formati da orbitali atomici di tipo s

$\sigma$ : Orbitali con simmetria cilindrica e senza piani nodali passanti per l'asse interatomico



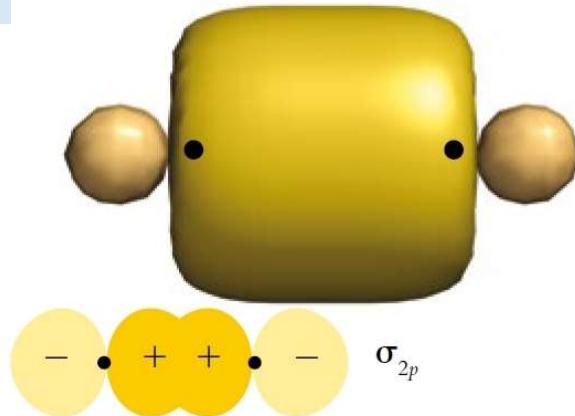
Orbitale legante  
 $\sigma_{1s}$



Orbitale antilegante  
 $\sigma_{1s}^*$

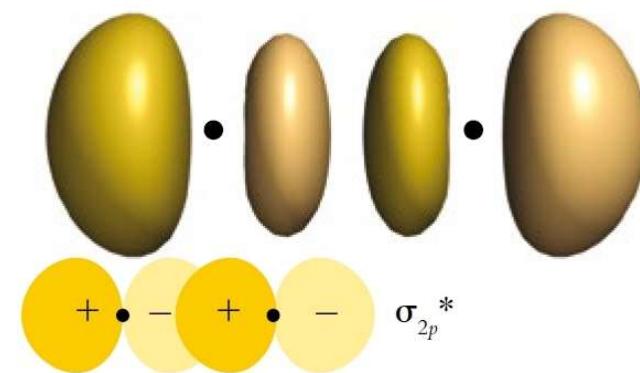
### Orbitali di tipo $\sigma$

formati da orbitali atomici di tipo p



Orbitale legante

$\sigma_{2p}$



Orbitale antilegante

$\sigma_{1p}^*$

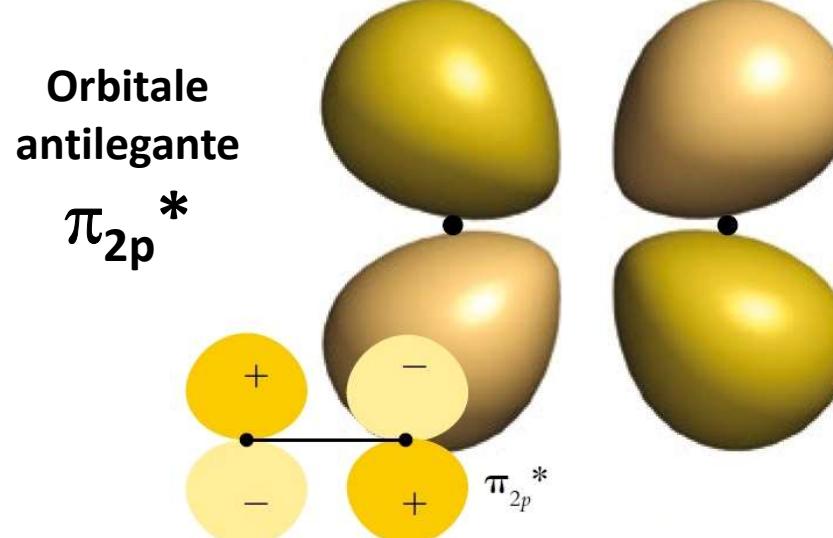
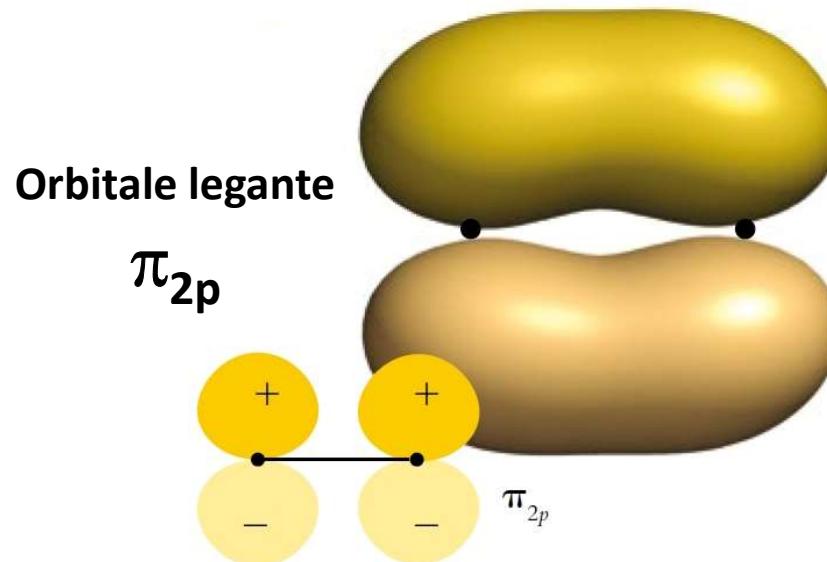
## Orbitali di tipo $\pi$

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

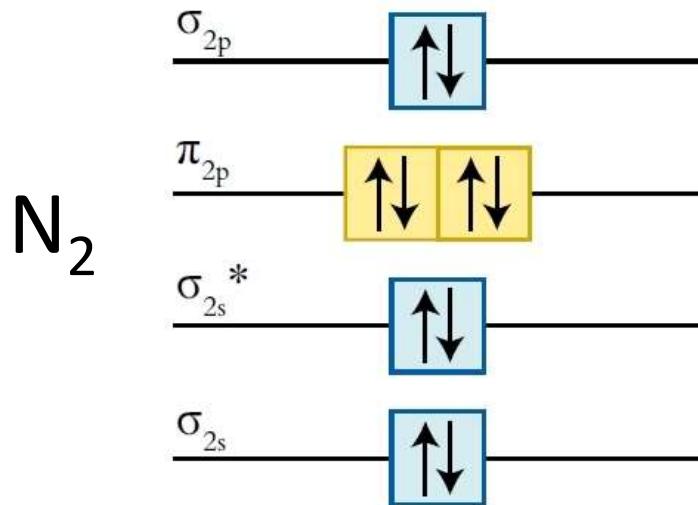
$\pi$ : Orbitali con un piano nodale passante per l'asse interatomico

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



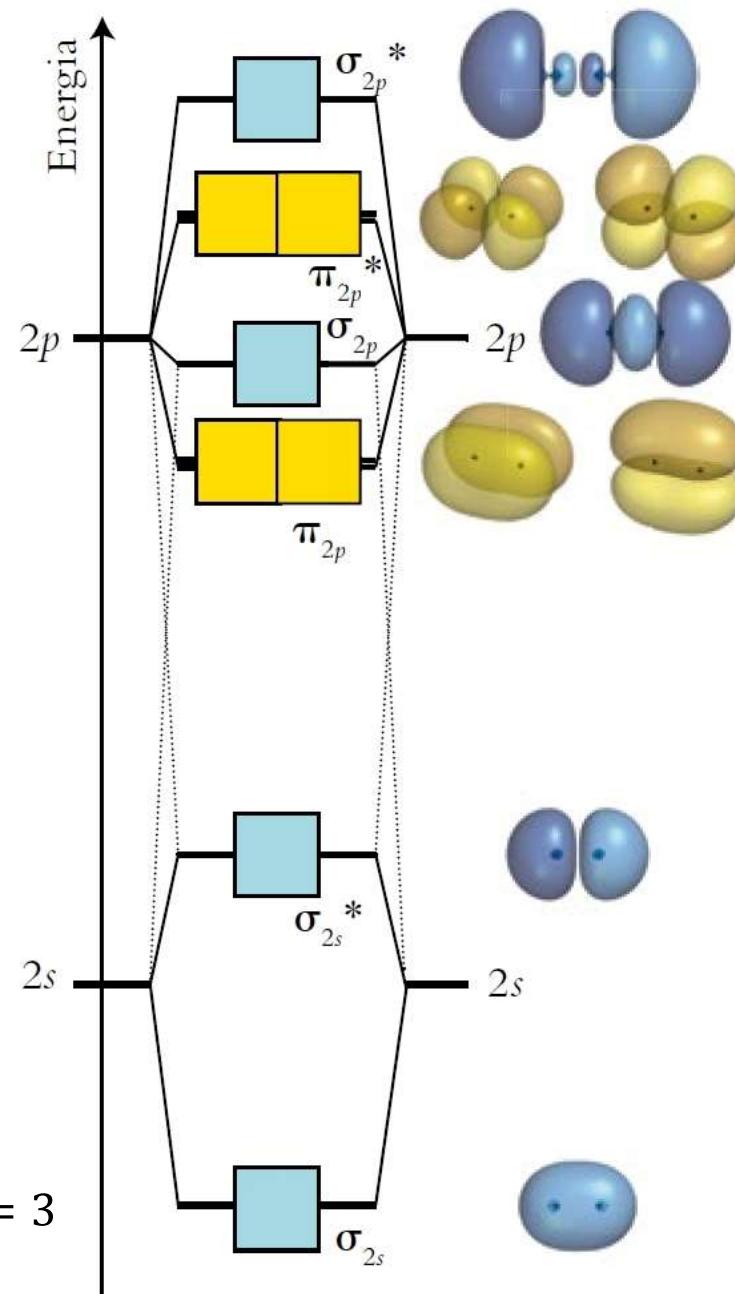
Per le molecole omonucleari da  $\text{Li}_2$  a  $\text{N}_2$  vale questo ordine di energia degli orbitali:

Nella molecola di  $\text{N}_2$ , 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:



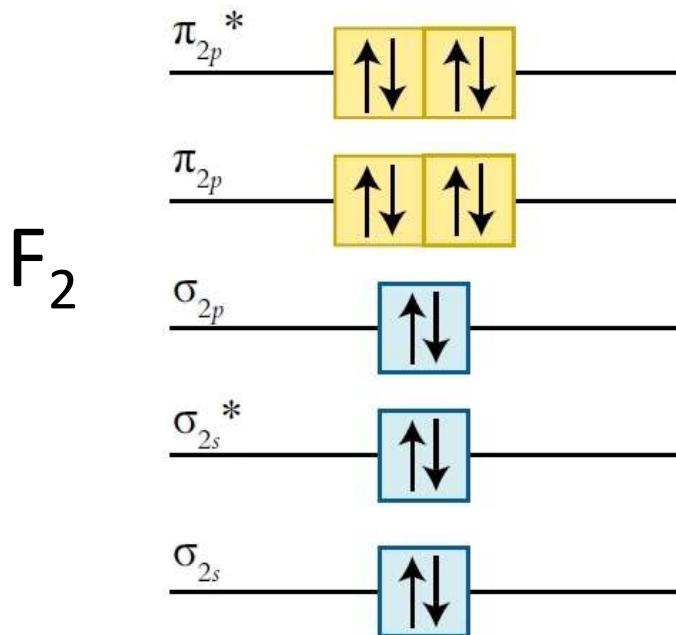
L'ordine di legame è pari a:

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



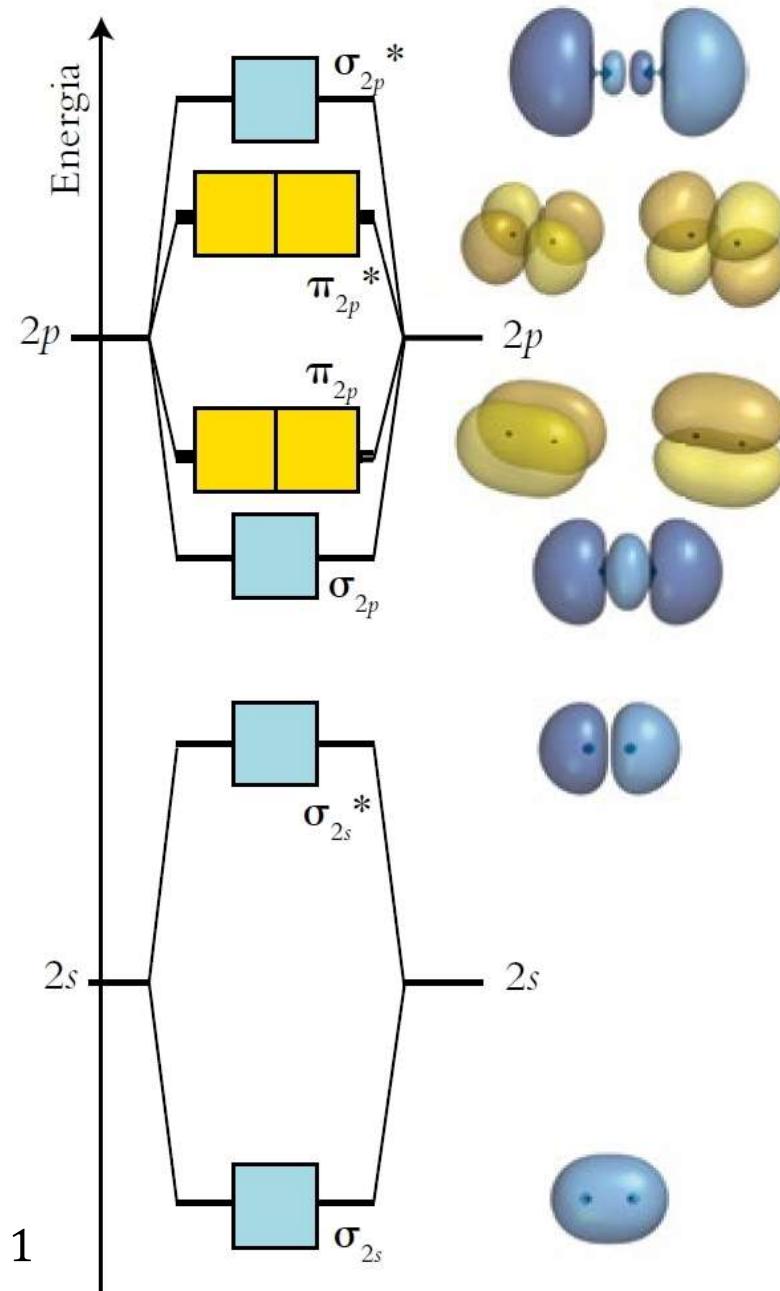
Per le molecole omonucleari da  $O_2$  e  $F_2$  vale questo ordine di energia degli orbitali :

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

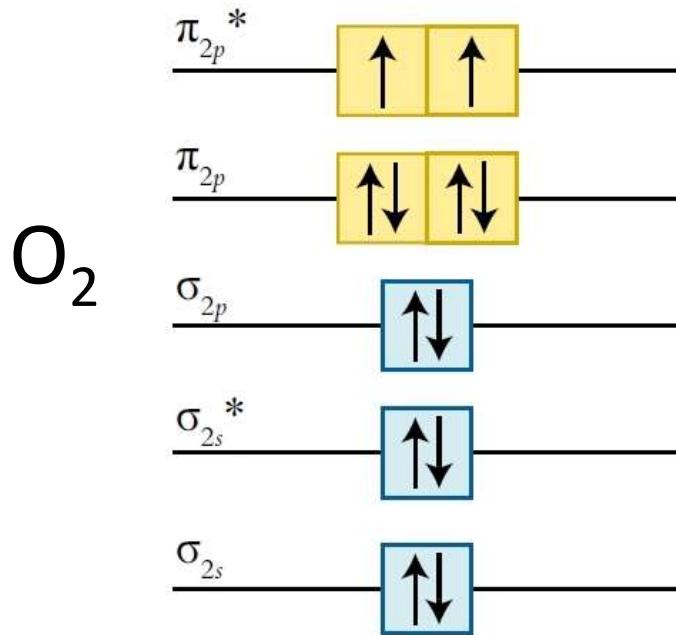


L'ordine di legame è pari a:

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



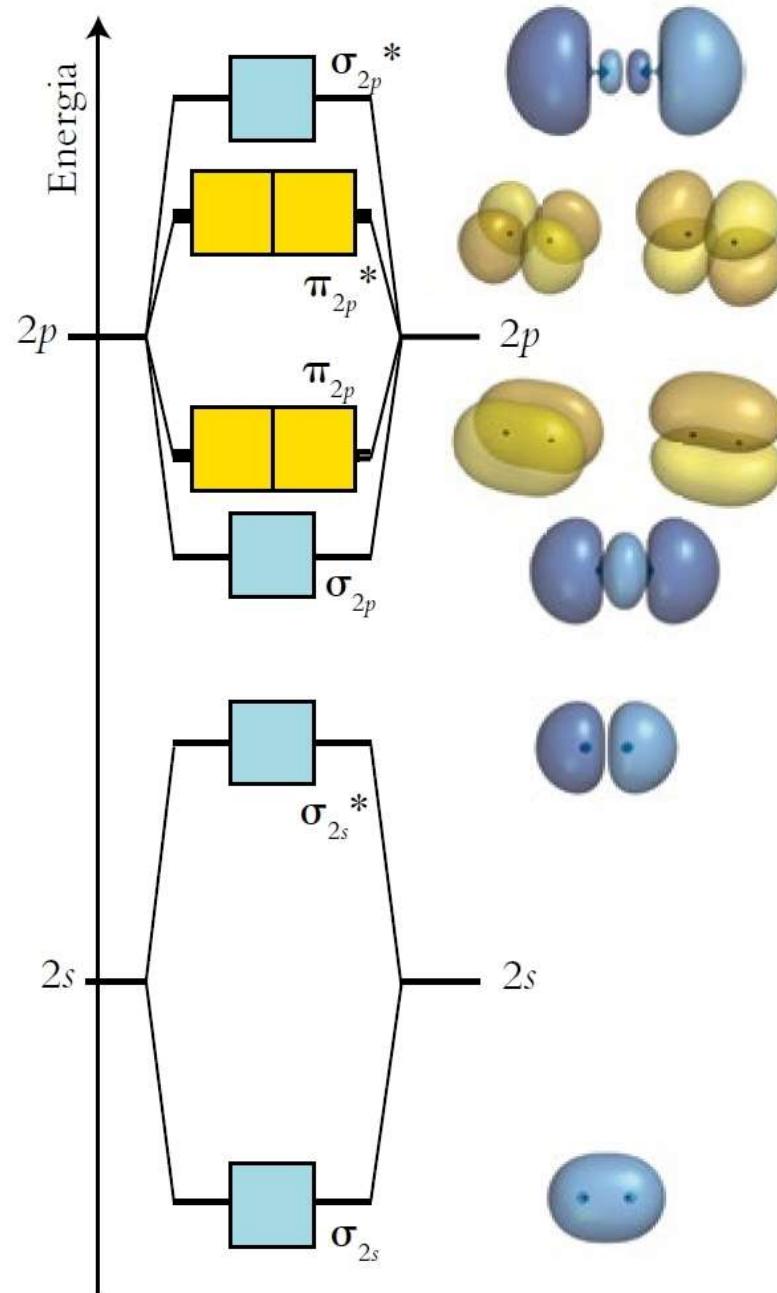
Nella molecola di O<sub>2</sub>, i 12 elettroni del livello di valenza riempiono gli orbitali:



L'ordine di legame è pari a:

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

Questa configurazione elettronica di O<sub>2</sub> mostra 2 elettroni spaiati nell'orbitale antilegante  $\pi_{2p}^*$ , 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 atomici.
- 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.

