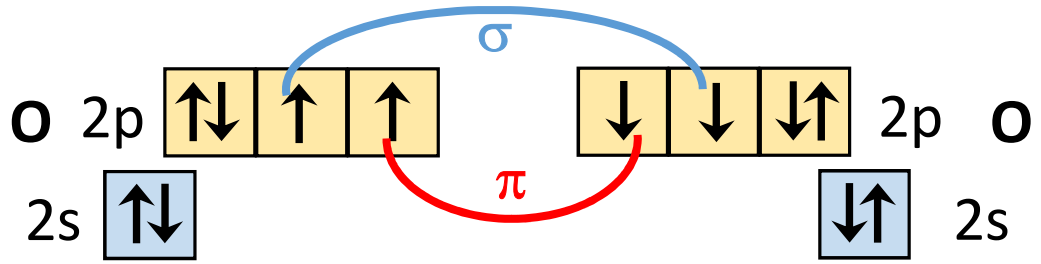
Proprietà magnetiche dell'ossigeno

In base alla teoria del legame di valenza, la molecola di ossigeno non ha alcun elettrone spaiato.





Tuttavia, l'ossigeno liquido dimostra **proprietà paramagnetiche**: l'ossigeno viene attratto da un campo magnetico.

Le proprietà paramagnetiche si osservano quando le molecole presentano elettroni spaiati.

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

Gli orbitali molecolari sono soluzioni (approssimate) dell'equazione di Schrödinger e sono diffusi su tutta la molecola.

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

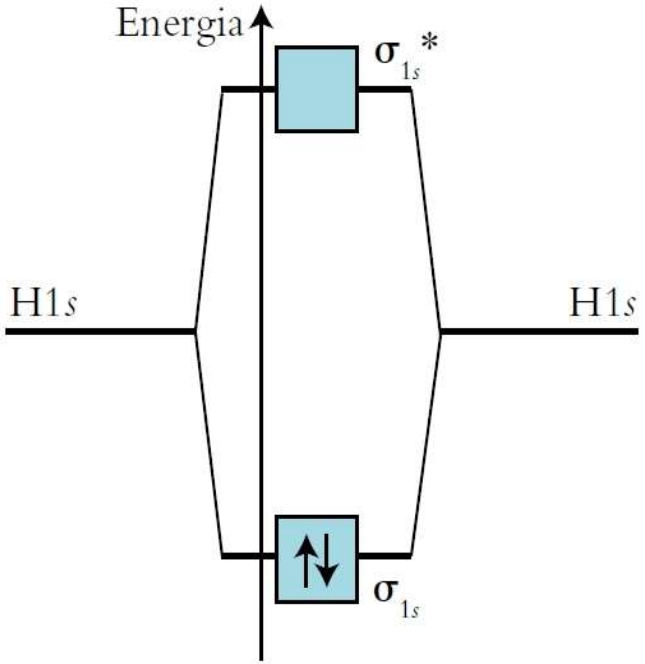
Ad esempio, in presenza di 2 atomi A e B, un orbitale molecolare è formato dalla somma delle funzioni d'onda degli orbitali 1s di A e 1s di B:

$$\psi_{MO} = \psi_{A1s} + \psi_{B1s}$$ *(orbitale legante, ad energia più bassa)*

Tuttavia, per la combinazione lineare si possono usare anche coefficienti 1 e -1:

$$\psi_{MO*} = \psi_{A1s} - \psi_{B1s}$$ *(orbitale antilegante, ad energia più alta)*

Principi della teoria degli orbitali molecolari:



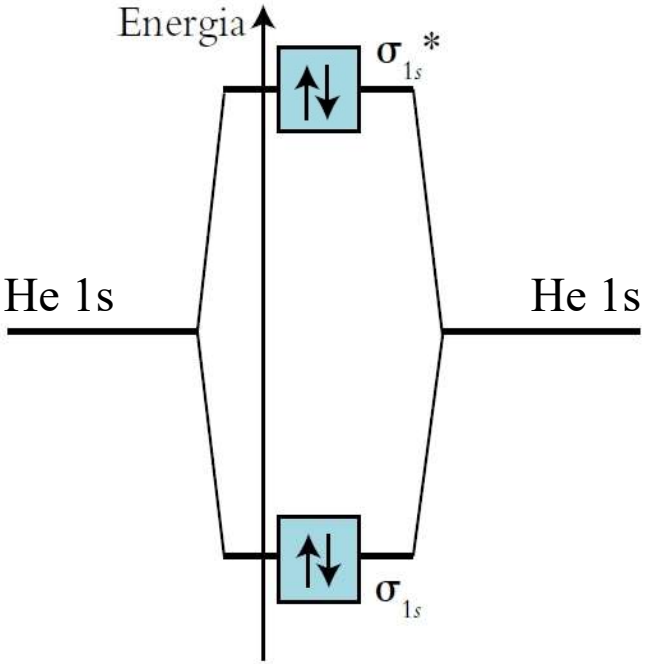
1. **Il numero di orbitali molecolari che si formano per combinazione lineare è pari al numero di orbitali atomici che di combinano.**

   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.** L'energia degli orbitali che si combinano deve essere simile. Più vicini in energia sono gli orbitali atomici, maggiore è il contributo di stabilizzazione.
3. **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.**

H_2 è una molecola stabile perchè occupa l'orbitale σ_{1s} stabilizzato.

Consideriamo la molecola di He_2:
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:

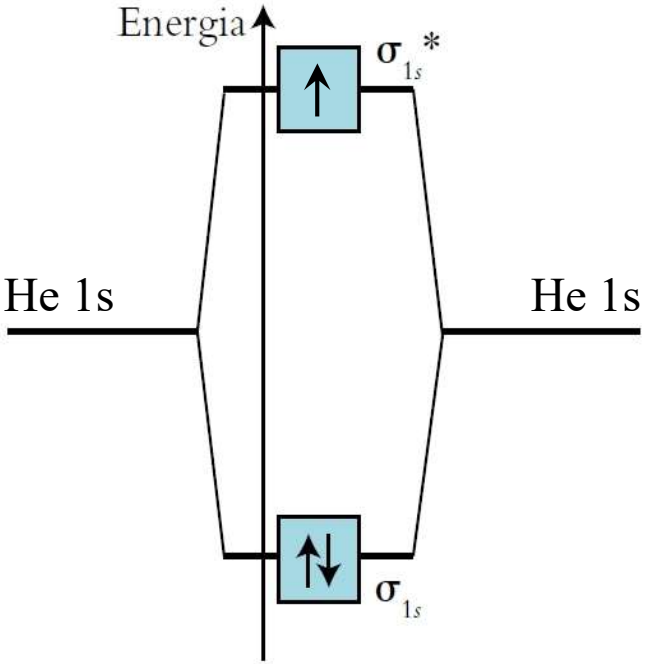
$$\boldsymbol{O.L.} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}(\boldsymbol{Ne^{-}leganti} - \boldsymbol{Ne^{-}antileganti})$$

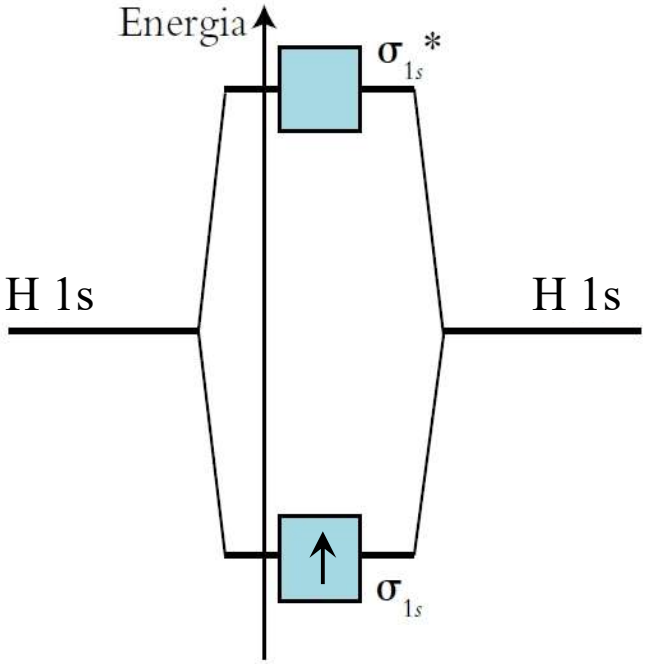
Per la molecola di He_2 si osserva che l'ordine di legame è pari a 0. La toria dell'orbitale molecolare prevede che gli atomi di elio non tendano a formare una molecola biatomica. Sperimentalmente la specie He_2 non è mai stata isolata.
Sono possibili anche ordini di legame frazionari, dovuti ad un numero dispari di elettroni.

Altri esempi: ***lo ione 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.





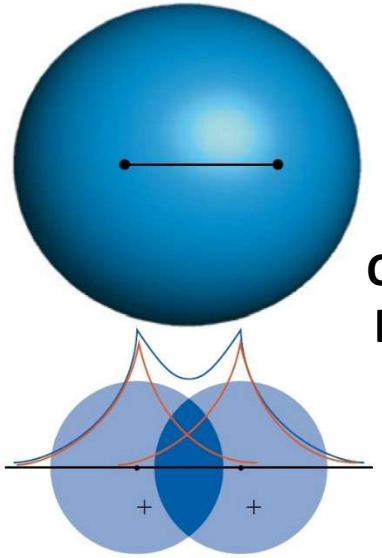
Lo ione H_2^+

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

L'ordine di legame calcolato è pari a 0.5.

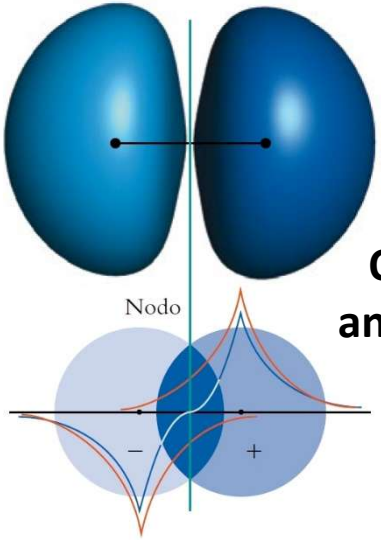
Orbitali di tipo σ
formati da orbitali atomici di tipo s

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



Orbitale legante

σ_{1s}

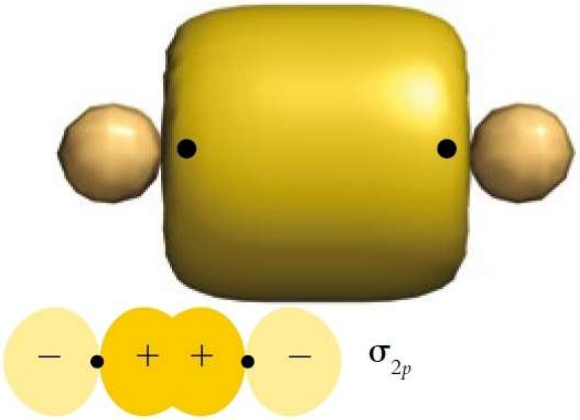


Orbitale antilegante

σ_{1s}^*

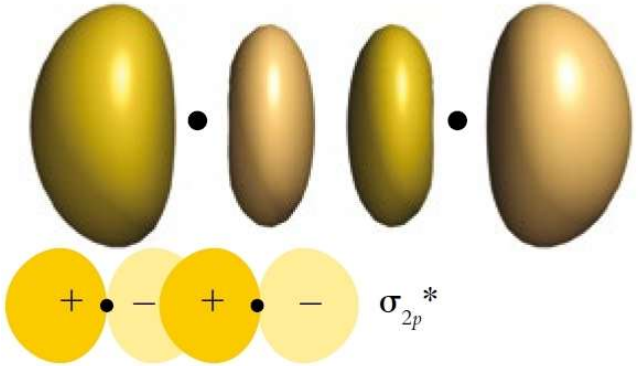
σ* antilegante ha un piano nodale perpendicolare all'asse interatomico

Orbitali di tipo σ
formati da orbitali atomici di tipo p



Orbitale legante

σ_{2p}



Orbitale antilegante

σ_{2p}^*

Orbitali di tipo π

formati da orbitali atomici di tipo p

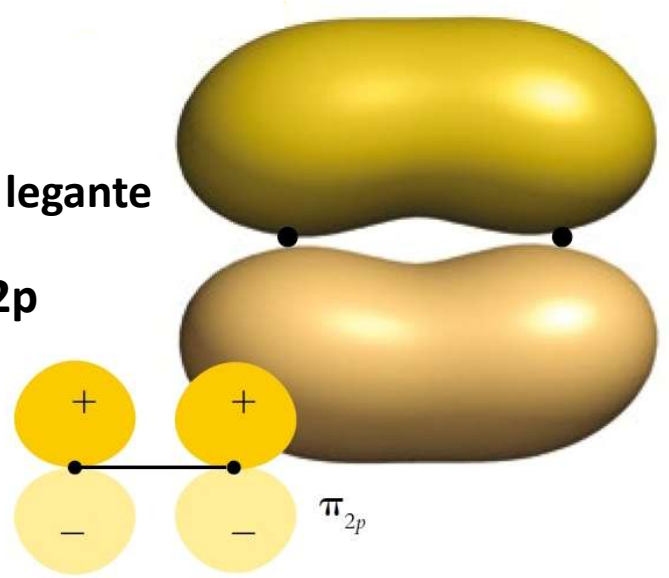
In questo caso la combinazione lineare si forma tra orbitali p che sono orientati in direzioni parallele tra loro e perpendicolari all'asse interatomico

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.

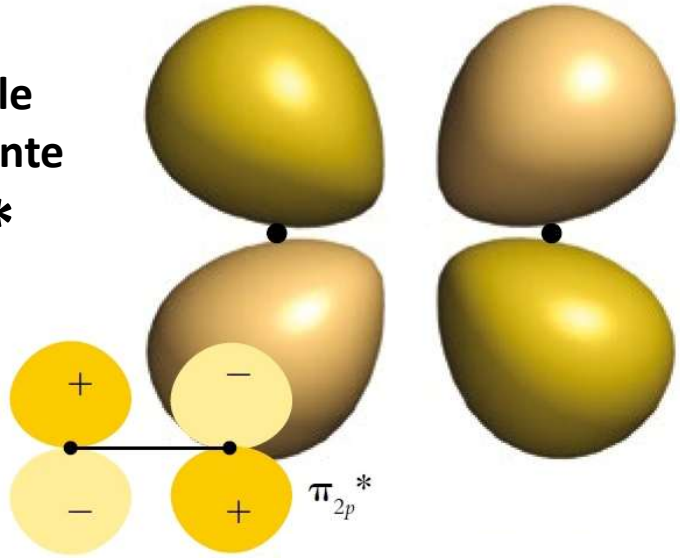
Orbitale legante

π_{2p}



Orbitale antilegante

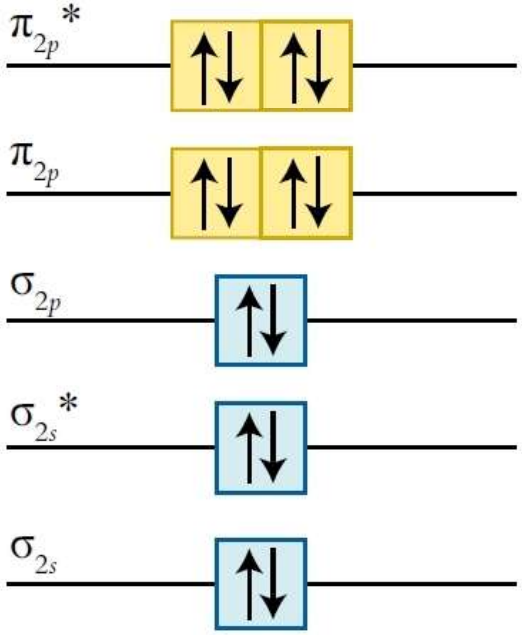
π_{2p}^*

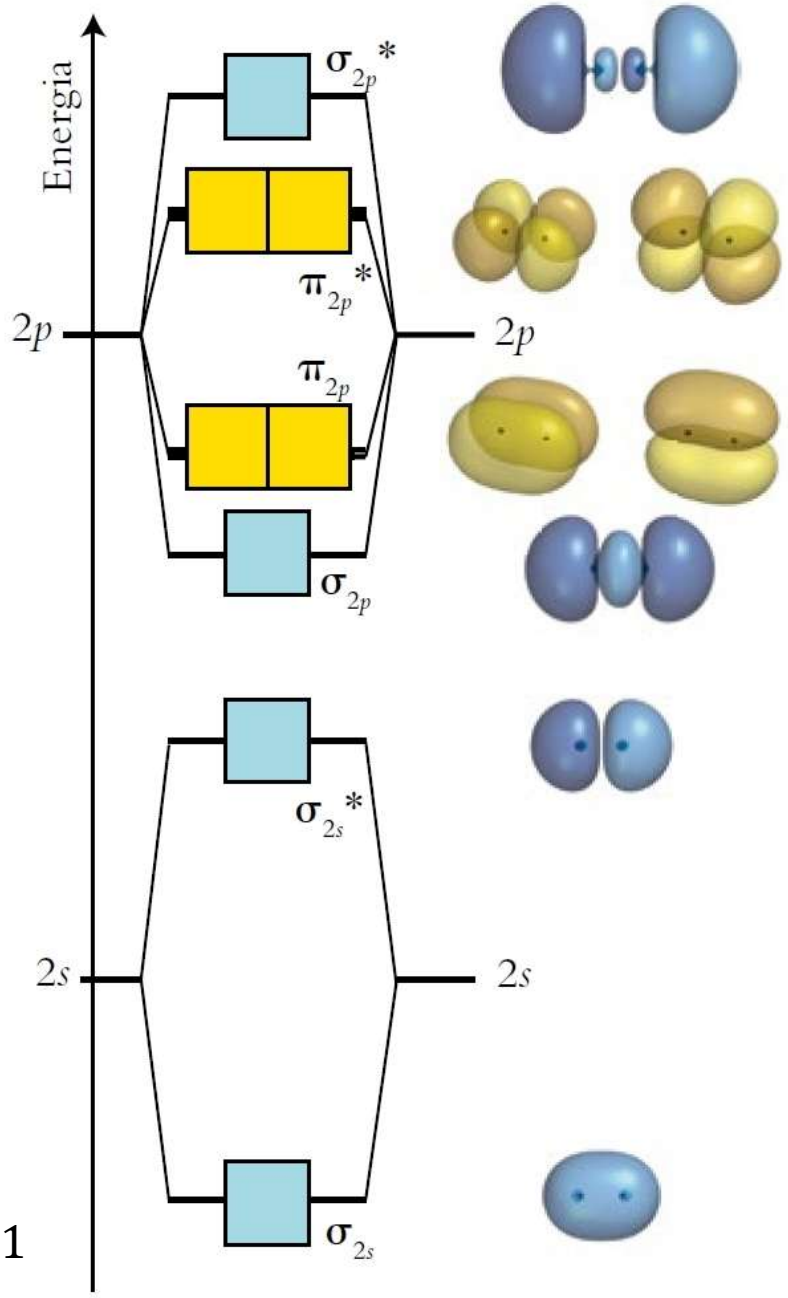


Per le molecole omonucleari da O_2 e F_2 vale questo ordine di energia degli orbitali :

Nella molecola di F_2, i 14 elettroni presenti nel livello di valenza devono essere disposti negli orbitali molecolari seguendo i principi di aufbau, Pauli e la regola di Hund:

F_2



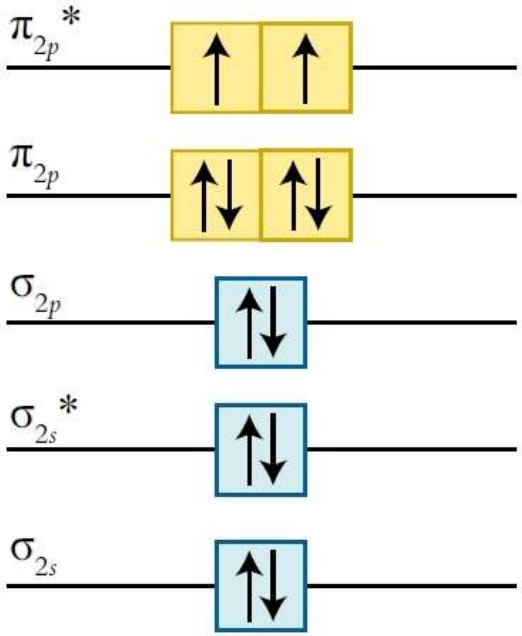


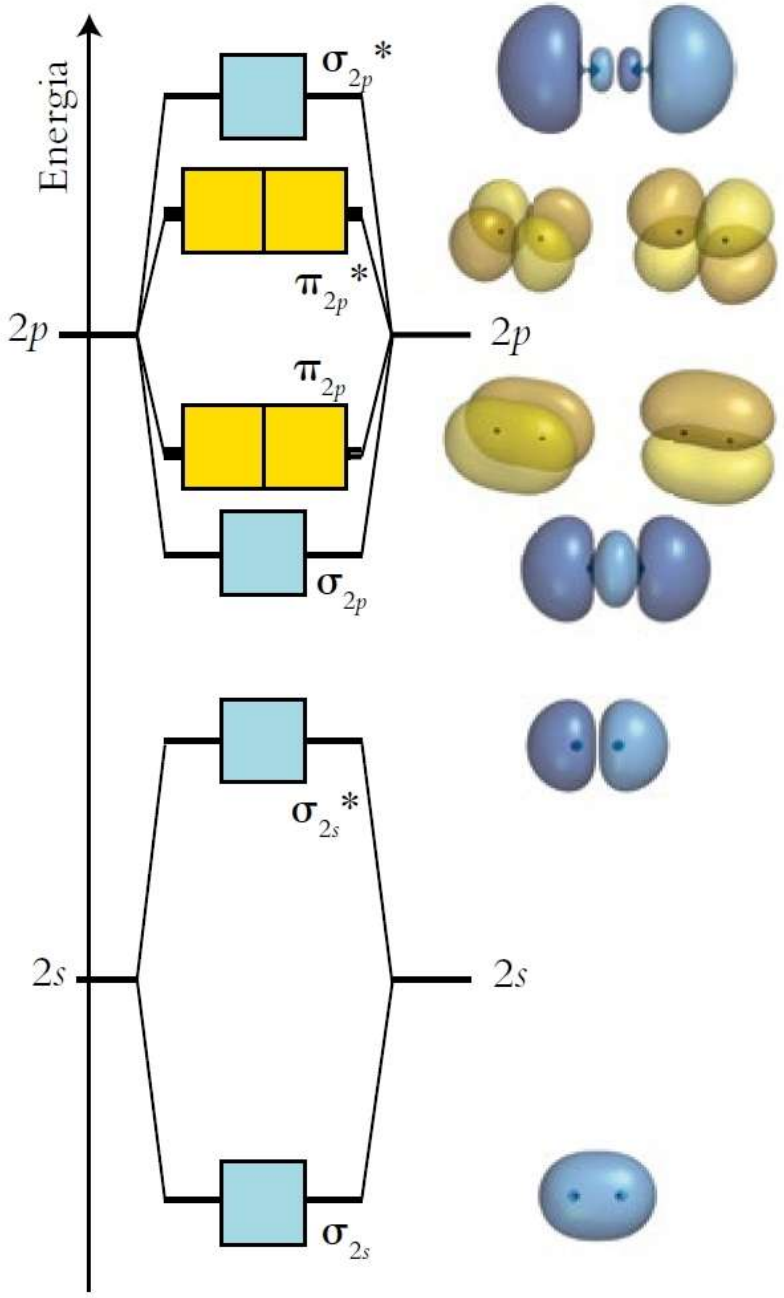
L'ordine di legame è pari a:

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

Nella molecola di O_2, i 12 elettroni del livello di valenza riempiono gli orbitali:

O_2





L'ordine di legame è pari a:

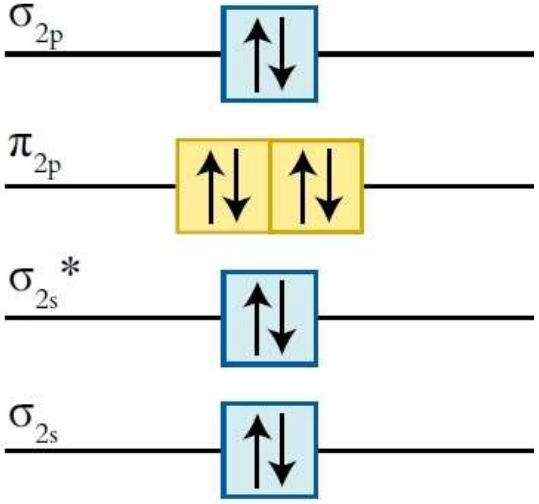
$$O.L. = \frac{1}{2}(8\ e^- leganti - 4\ e^- antileganti) = 2$$

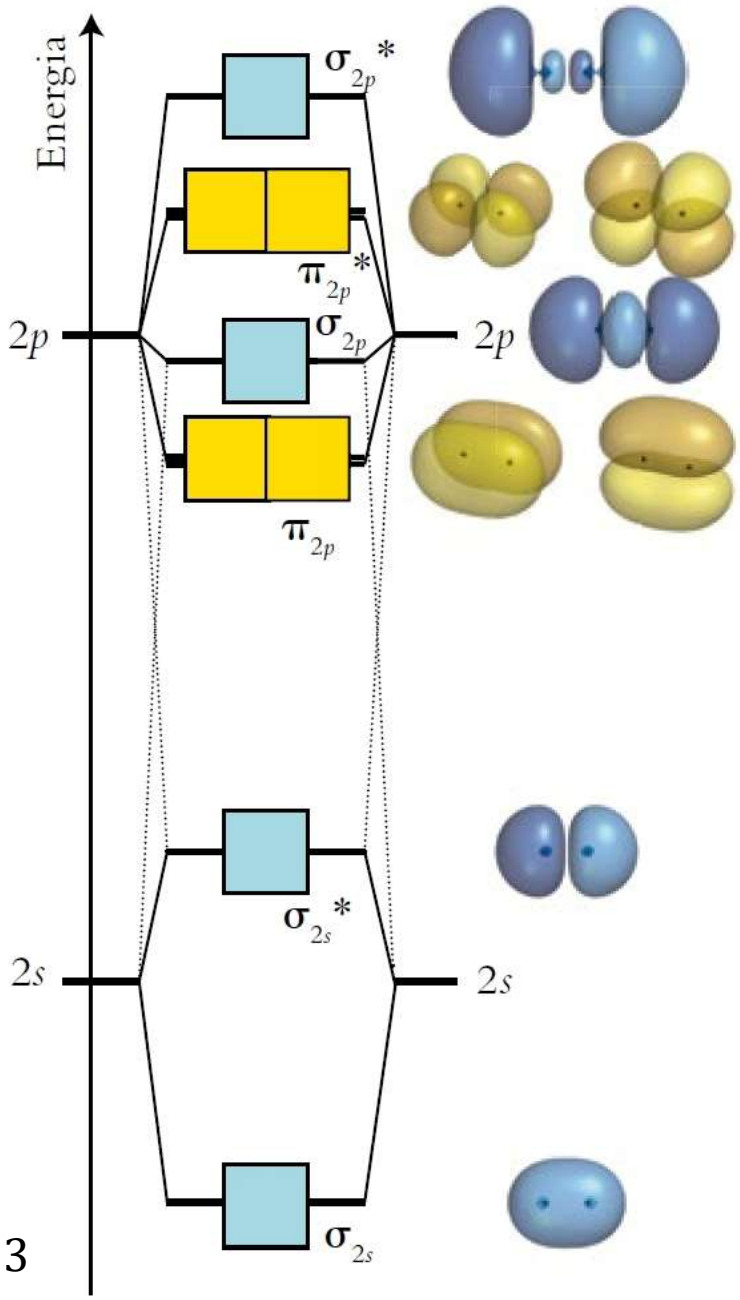
Questa configurazione elettonica di O_2 mostra 2 elettroni spaiati nell'orbitale antilegante π_{2p}^*, giustificando il carattere paramagnetico di questa specie.

Per le molecole omonucleari da Li_2 a N_2, la maggior vicinanza dei livelli energetici porta ad un mescolamento degli orbitali 2p con i 2s. L'orbitale σ_{2s}* è stabilizzato (abbassamento di energia), mentre l'orbitale σ_{2p} è destabilizzato.

Nella molecola di N_2, i 10 elettroni presenti si dispondono in questo modo:

N_2

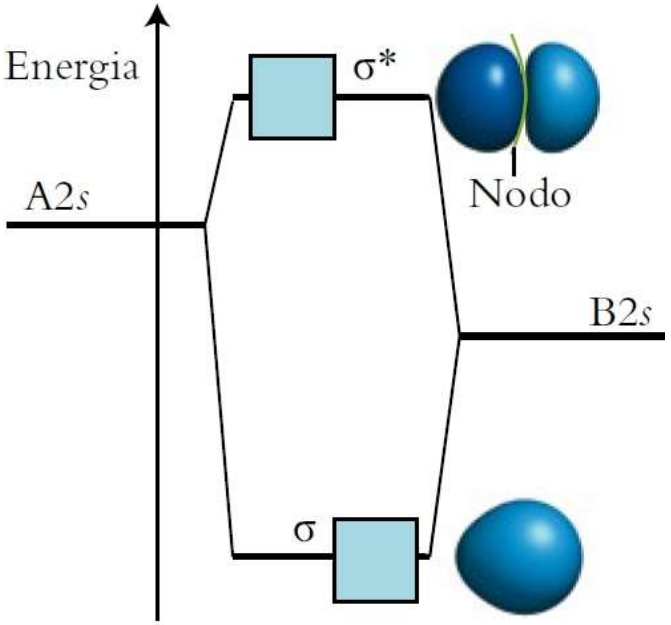




L'ordine di legame è pari a:

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

- 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.



- 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).