

# Struttura molecolare

**Nella discussione sulle teorie del legame covalente dobbiamo tenere in considerazione che le teorie che abbiamo discusso rappresentano un tentativo di spiegare e organizzare quello che conosciamo del legame covalente.**

**Affinche' le teorie siano considerate valide ed affidabili devono essere consistenti con la grande quantita' di osservazioni sperimentali relative alla struttura delle molecole.**

**Ad esempio VSEPR: Valence Shell Electron Pair Repulsion**

**Le coppie di elettroni del guscio di valenza sull'atomo centrale si respingono tra di loro e si dispongono pertanto attorno ad esso in maniera che le repulsioni fra loro siano minime.**

**Le molecole, o gli ioni, hanno la massima stabilita' quando le coppie di elettroni del guscio di valenza si trovano alla massima distanza reciproca sull'atomo centrale.**

# Breve storia della teoria VB

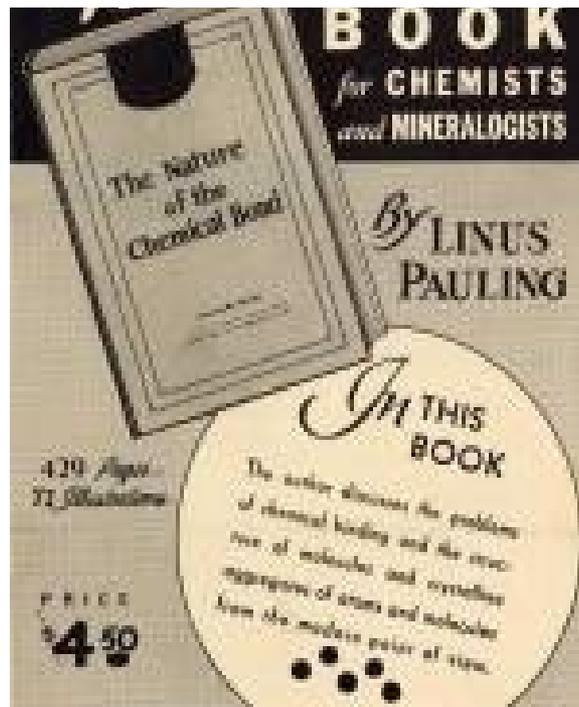
Dopo che Lewis ha pubblicato "The Atom and The Molecule" nel 1916, in cui ha introdotto l'idea di un legame covalente, i chimici hanno cercato di ottenere la migliore e più accurata possibile descrizione matematica del legame chimico.

Nel 1926, Erwin Schrödinger ha pubblicato l'interpretazione della meccanica quantistica dei livelli di energia in un atomo (equazione di Schrodinger), e l'anno successivo, Walter Heitler e Fritz London usano tale equazione per elaborare un modello matematico per la molecola di idrogeno - questo modello può essere considerato il precursore della teoria del legame di valenza (VB).

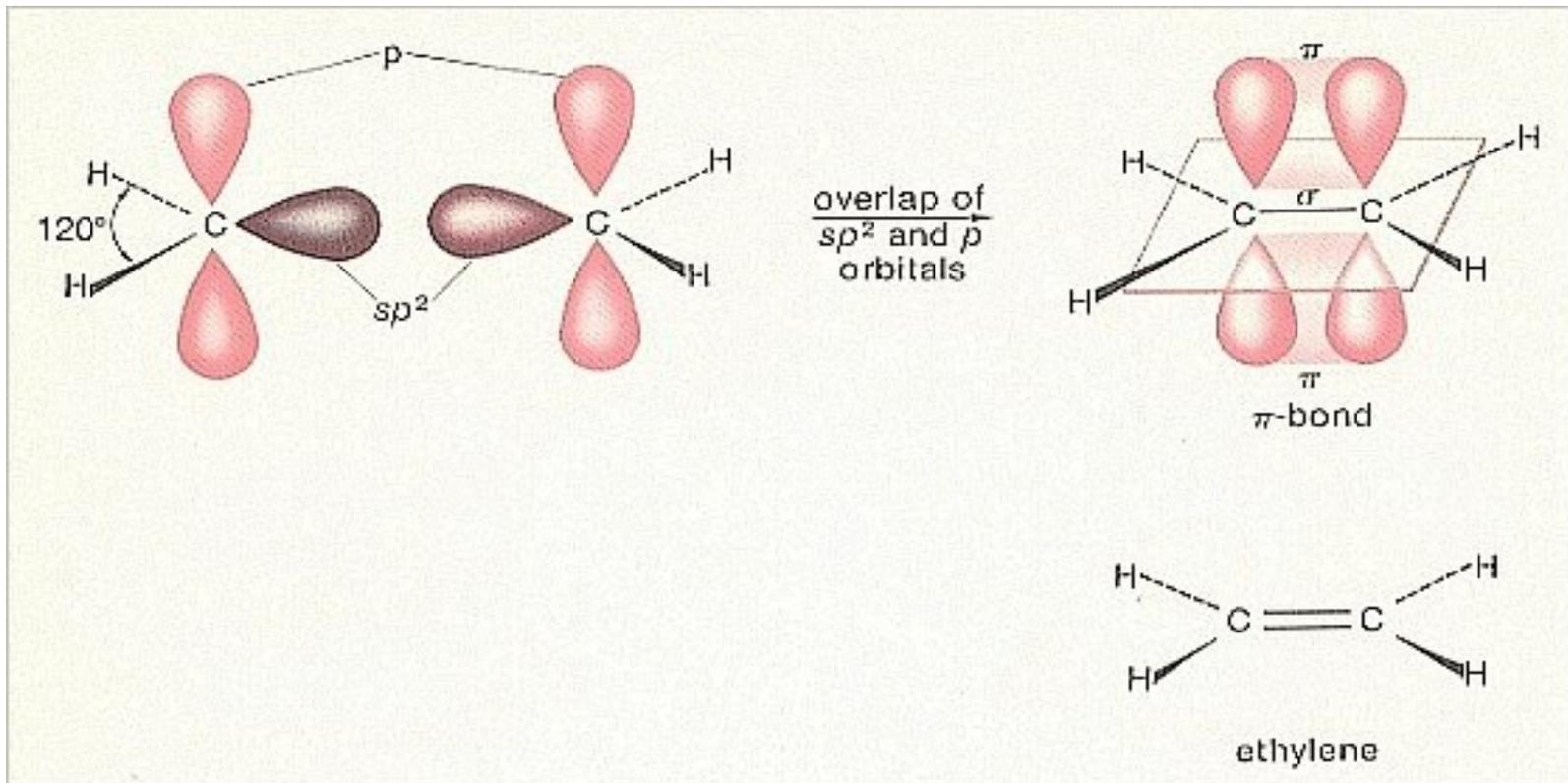
# Teoria VB

Linus Pauling combina le idee di Lewis sul legame covalente (coppie di elettroni condivisi) con il calcolo di Heitler-London per espandere la teoria VB per un più ampio gruppo di molecole, pubblicato nel 1927 un paper "The Shared-Electron Chemical Bond".

Ha aggiunto le idee di risonanza e ibridazione orbitalica solo dopo, e nel 1936, ha pubblicato "The Nature of the Chemical Bond". A causa della sua insistenza sulla supremazia della teoria VB, Pauling non abbracciera' mai la teoria degli orbitali molecolari.



# Formazione dei legami covalenti $\sigma$ and $\pi$



# La teoria MO

La teoria degli orbitali molecolari inizia nello stesso periodo. Friedrich Hund e Robert Mulliken (delocalizzazione dell'elettrone sull'intera molecola), John C Slater (Linear Combination of Atomic Orbitals), John Lennard-Jones (potenziale tra due atomi di gas nobile), tutti paper pubblicati nello stesso periodo 1927-1928.

Mulliken ha coniato il termine "orbitale" nel 1932, ma la teoria MO diviene utile come strumento quantitativo solo dopo che Douglas Hartree poi Vladimir Fock raffinano teoria del campo autoconsistente (1940) Self-Consistent Field.

# Combinazione lineare di Orbitali Atomici

Sommando funzioni d'onda elettroniche di atomi adiacenti con fasi uguali o diverse, è possibile generare aree di sovrapposizione tra questi orbitali

Possiamo ottenere un'interferenza costruttiva tra gli orbitali, nel qual caso viene creata una zona di maggiore densità elettronica

Oppure possiamo ottenere interferenza distruttiva tra gli orbitali, nel qual caso viene creato un nodo

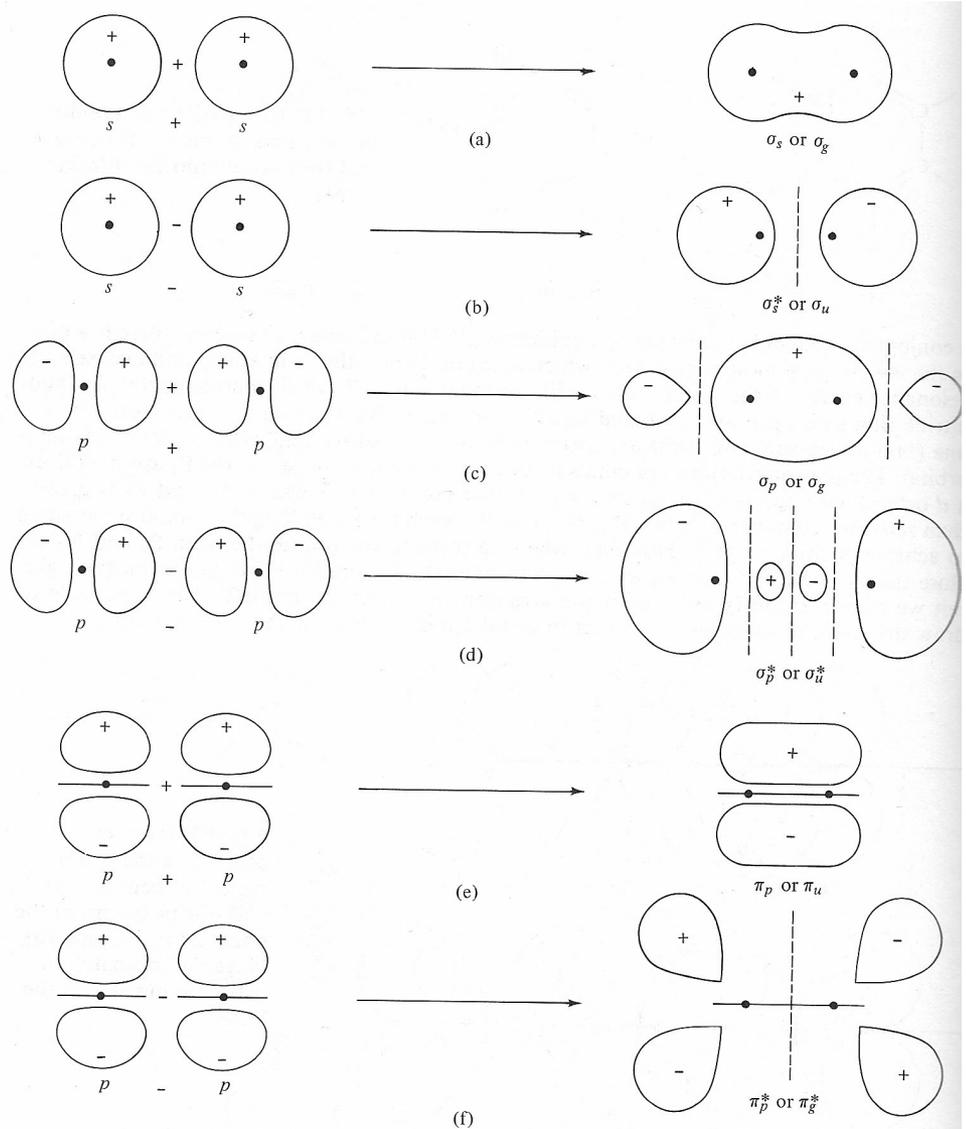


Fig. 4.8 Symmetry of molecular orbitals formed from atomic orbitals illustrating sigma ((a)–(d)) and pi ((e), (f)) orbitals, and bonding ((a), (c), (e)) and antibonding ((b), (d), (f)) orbitals. The orbitals are depicted by electron density sketches with the sign of  $\Psi$  superimposed.

# AOs -> MOs

La colonna di sinistra (eccetto l'ultima riga) sono MO di legame

La colonna di destra (tranne che per l'ultima riga) sono MO atilegame - notare la presenza di un piano nodale in più

L'ultima riga contiene orbitali di non legame - mantengono la localizzazione e altre caratteristiche tipiche degli Orbitali Atomici.

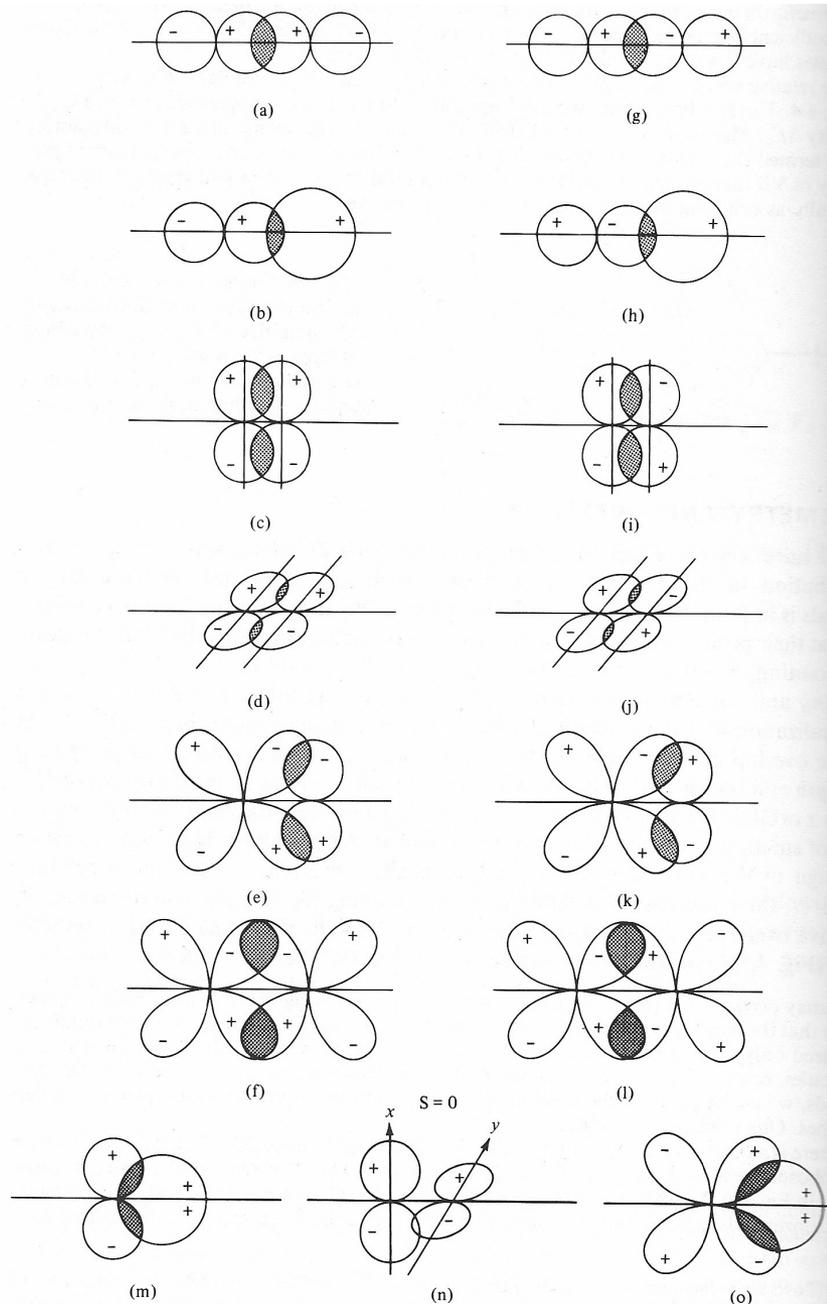


Fig. 4.5 Arrangements of atomic orbitals resulting in positive ((a)-(f)), negative ((g)-(l)), and zero ((m)-(o)) overlap.

# MO vs VB

- Tutte e due le teorie spiegano la formazione del legame covalente
- In tutti e due i casi un legame covalente si forma quando due Orbitali Atomici di energia simile ed aventi “stessa simmetria” si sovrappongono (intesa con un senso diverso nei due casi)
- Entrambe le teorie prevedono un aumento della densità elettronica tra i due nuclei, e questo aumento di densità a proprio il legame

# MO vs VB

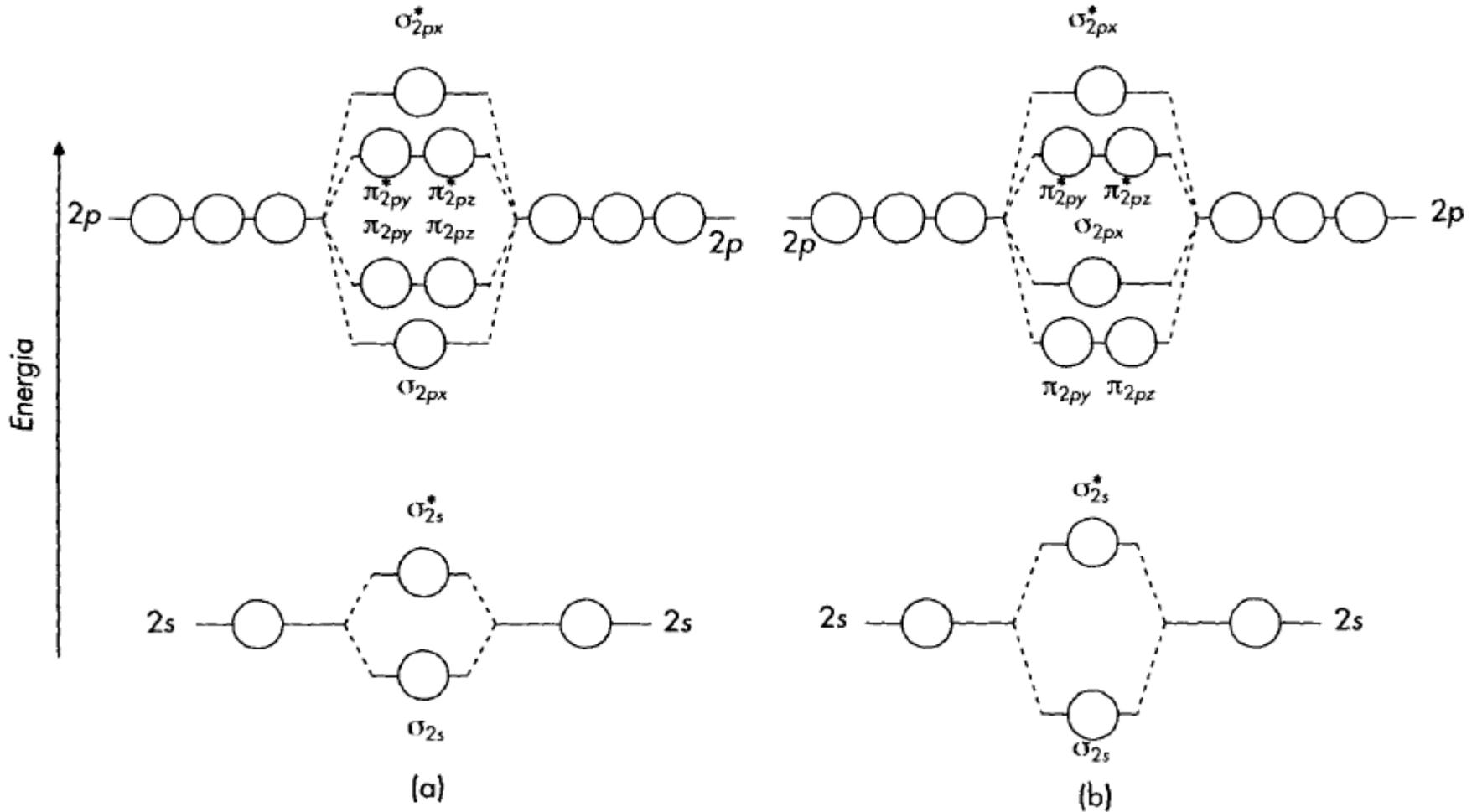
## VB

- Considera una molecola come un insieme di singoli legami tra coppie di atomi (elettroni localizzati)
- Risonanza e ibridazione aiutano a spiegare la forma delle molecole
- Solo gli orbitali riempiti per meta' del guscio di valenza partecipano alla formazione del legame - orbitali AO completamente riempiti sono di non legame

## MO

- Considera una molecola come tenuta assieme da orbitali elettronici distribuiti sull'intera struttura.
- Risonanza e ibridazione non giocano alcun ruolo nella forma della molecola
- Tutti gli orbitali atomici (pieno, mezzo pieno, vuoto) si sovrappongono a formare orbitali molecolari, date le regole di simmetria ed energia
- Predizione delle proprietà magnetiche

# MO (una precisazione)



- a) Energie degli orbitali molecolari di  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Ne_2$ . b) Energie degli orbitali molecolari di  $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$ ,  $N_2$ .