

Struttura molecolare

Molecole Gruppi discreti di atomi 'legati' in modo 'stabile'
 Caratterizzate da distanze, angoli e torsioni ben definite

Esempio: Metano, CH₄ Distanze C-H 1.10 Å; Angoli H-C-H 109.5°

Connettività: Descrizione topologica delle relazioni di legame
 Non tiene conto delle distanze e degli angoli

E' esprimibile in termini matriciali:

Esempio: Metano, CH₄

	C	H1	H2	H3	H4
C	0	1	1	1	1
H1	1	0	0	0	0
H2	1	0	0	0	0
H3	1	0	0	0	0
H4	1	0	0	0	0

Esempio: Acetone, CH₃COCH₃

	C1	H1	H2	H3	C2	O	C3	H4	H5	H6
C1	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0
H1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C2	1	0	0	0	0	2	1	0	0	0
O	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0
C3	0	0	0	0	1	0	0	1	1	1
H4	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
H5	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
H6	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0

La somma delle righe (o delle colonne!) dà il numero di legami totali

- In Chimica Organica (legami localizzati), quasi sempre INTERI
- In Chimica Inorganica, questi valori sono spesso sono FRAZIONARI
- In Chimica Inorganica dello Stato Solido: *Teoria di Brown & Altermatt*

Quali teorie spiegano la natura, la connettività, la forma e le dimensioni delle molecole e degli ioni poliatomici?

Esempio: Metano:

Natura (Stechiometria)	CH ₄
Connettività	C 4 legami con H; H 1 legame solo
Forma	Tetraedrica
Dimensioni	Distanze ed Angoli

Ogni teoria deve possedere semplici concetti, capaci di trasferibilità!

Teoria del legame di Lewis, 1916

- Tratta solo del legame detto '**covalente**'
- Un paio di elettroni è condiviso da due atomi (A-B)
- Esistono legami multipli (doppi A=B; tripli A≡B; quadrupli ...)
- Esistono anche coppie di non legame (*lone pairs*)

Regola dell'ottetto:

- La maggior parte delle molecole stabili di elementi di NON transizione contiene atomi circondati da un numero di elettroni di *valenza* pari a quello del gas nobile che lo segue.
- H He (2 elettroni)
- Main Group Ne, Ar (**8 elettroni**)
- Esiste, anche se meno rigorosa, la regola dei 18 elettroni per gli elementi di transizione **d**.

Regole di costruzione di una Struttura di Lewis:

1. Decidere quanti elettroni vanno inclusi sommando tutti gli elettroni di valenza degli atomi ed eventuali cariche ioniche.
2. Scrivere i simboli chimici degli atomi evidenziando la connettività (attenzione agli isomeri!)
3. Distribuire gli elettroni in modo che ci sia almeno un legame singolo (2 elettroni) tra ogni coppia.
4. Aggiungere i rimanenti elettroni (legami multipli o lone pairs) fino a raggiungere l'ottetto (tranne che per H) su tutti gli atomi.
5. Determinare la carica formale su ciascun atomo:
 $C.F = \text{numero di elettroni di valenza} - 2 \times \text{lone pairs} - \frac{1}{2} \times \text{coppie di legame}$
6. Scegliere la struttura di Lewis con C.F. più piccole

Esempio: Ione Nitrato, NO_3^- $(5 + 3 \times 6 + 1) = 24 \text{ VE's}$

Esempio: Acido Acetico, CH_3COOH $(3 \times 1 + 4 + 4 + 6 + 6 + 1) = 24 \text{ VE's}$

- Le strutture di Lewis non prescindono dalla connettività, ma possono escludere disposizioni atomiche impossibili.
- Le strutture di Lewis non informano sulla forma e dimensioni (geometria)

Risonanza:

Una struttura di Lewis può essere inadeguata a spiegare la presenza di particolari caratteristiche strutturali *sperimentali*:

Esempio: Ozono, O₃

I due legami sono identici:

(1.28 Å), intermedi tra 1.48 (O-O) e 1.21 (O=O) Å

I due legami sono identici per **risonanza**: la struttura reale è una **commistione** delle due formule limite, **non un'alternanza** tra le due!

$$\psi(\text{O}_3) = \psi_1(\text{O}-\text{O}=\text{O}) + \psi_2(\text{O}=\text{O}-\text{O})$$

$$E(\text{O}_3) < E(\text{O}-\text{O}=\text{O}) = E(\text{O}=\text{O}-\text{O})$$

La differenza tra E(reale) ed E(limite) è tanto maggiore quanto le formule limite sono simili (simmetria molecolare)

Esempio: CO₃²⁻, BF₃, etc.

Esistono casi in cui sono diverse le formule limite (a diversa energia!):

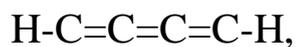
CNO⁻: (cianato)



N₃⁻: (azide)

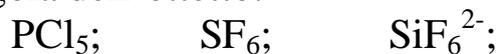


HCCCCH: (but-1,3-diino)



Ipervalenza:

Elementi dei periodi superiori al secondo mostrano combinazioni atomiche incompatibili con la regola dell'ottetto:



- Vecchia spiegazione: sono presenti orbitali *d* a bassa energia che permettono *l'espansione dell'ottetto*.

Calcoli raffinati quantomeccanici **escludono**
grossa compartecipazione degli orbitali *d*.

- Sono noti, anche più rari, composti di B, C ed N con 5, 6 (o più) *primi vicini*

B borani e carborani;

C carburi metallici; $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$; composti a cluster

N $[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_5]^{2+}$; composti a cluster

Addirittura, in $[\text{Ni}_9\text{C}(\text{CO})_{17}]^{2-}$, C ha 9 *contatti*

Addirittura, in $[\text{Ni}_{10}\text{C}(\text{CO})_{18}]^{2-}$, C ha 10 *contatti*

- Sembra quindi che la **rarietà** dell'ipervalenza in composti del secondo periodo sia dovuta all'interazione repulsiva di tipo 1,3.

Forma e dimensioni molecolari

Sperimentalmente: per diffrazione di raggi X, neutroni, elettroni
o per spettroscopia, infrarossa, Raman o rotazionale

Predizione tramite VSEPR:

Valence Shell Electron Pair Repulsion theory

Estensione della teoria di Lewis: **Sidgwick & Powell, 1940**
Gillespie & Nyholm, tutt'ora

Il nome della geometria non tiene conto dei lone pairs:

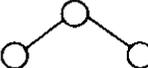
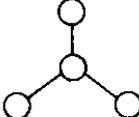
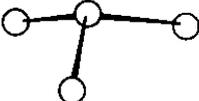
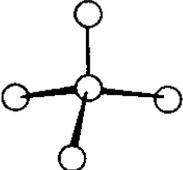
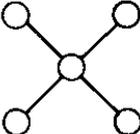
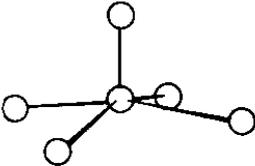
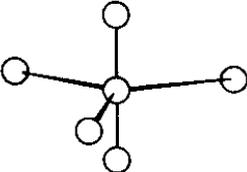
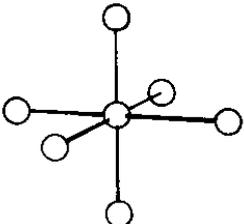
NH_3 è piramidale; NH_4^+ è tetraedrico

• **Prima assunzione:**

Le coppie elettroniche (*di qualsiasi natura*) sono zone ad alta concentrazione di carica negativa \Rightarrow tendono a respingersi il più possibile.

Numero di coppie elettroniche	Geometria di riferimento	Esempio
2	Lineare	CO_2
3	Trigonale Planare	BF_3
4	Tetraedrica	CH_4
5	Trigonale Bipiramidale	PCl_5
6	Ottaedrica	SF_6
7	Pentagonale Bipiramidale	IF_7
8	Bisdisfenoide	
9	Ottaedrica Tricappata	ReH_9^{2-}
10	Antiprisma Quadrato Bicappato	
11	Complessa	
12	Icosaedro; Cubottaedro	

Table 2.2. The description of molecular shapes

Description of shape	Shape	Examples
Linear		HCN, CO ₂
Angular		H ₂ O, O ₃ , NO ₂ ⁻
Trigonal planar		BF ₃ , SO ₃ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
Trigonal pyramidal		NH ₃ , SO ₃ ²⁻
Tetrahedral		CH ₄ , SO ₄ ²⁻ , NSF ₃
Square planar		XeF ₄
Square pyramidal		Sb(Ph) ₅
Trigonal bipyramidal		PCl ₅ (g), SOF ₄
Octahedral		SF ₆ , PCI ₆ ⁻ , IO(OH) ₅

- Una volta identificata la forma base della molecola, aggiustare distanze ed angoli in funzione della natura e del numero dei sostituenti e delle coppie elettroniche:

alta repulsione

lone pair / lone pair

lone pair / coppia di legame

coppia di legame / coppia di legame

bassa repulsione

- **Motivazione:** il baricentro della carica elettronica di un lone pair è più vicino al nucleo dell'atomo centrale

Esempi:

H₂O (tetraedrico ⇒ *angolare*): H-O-H 104°;

NH₃ (tetraedrico ⇒ *piramidale*) H-N-H 107°

NH₄⁺ (rigorosamente tetraedrico): H-N-H 109.5°

- Legami multipli contano come un legame solo (meno ingombrante di un lone pair, ma più ingombrante di un legame semplice)

Esempi:

Etilene: CH₂=CH₂

(C trigonale planare distorto):

C=C-H >120°

H-C-H <120°

Urea: NH₂CONH₂

(C trigonale planare distorto):

N-C-O >120°

N-C-N <120°

(N tetraedrico ⇒ *piramidale*):

H-N-C <120°

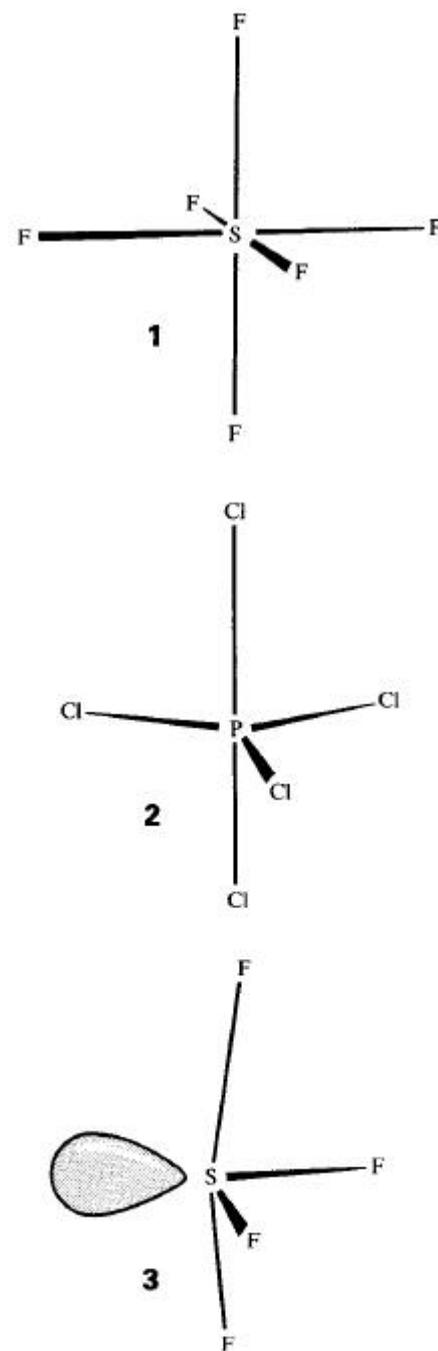


Table 2.3. The basic arrangement of electron pairs according to VSEPR theory

Number of electron pairs	Arrangement
2	Linear
3	Trigonal planar
4	Tetrahedral
5	Trigonal bipyramidal
6	Octahedral

Ibridizzazione: metodo interpretativo, **non** di predizione.

Tecnica quantomeccanica di ‘riformulazione’ delle coordinate orbitaliche

‘Cambio di coordinate’	x,y,z	ρ,θ,φ
	s,t	latitudine, longitudine

Permette l’interpretazione geometrica in accordo con la VSEPR

Ricetta: Dati N orbitali atomici [base(1)] è possibile combinarli linearmente per ottenere una base(2)

P.es.	$h_1 = s + p_x + p_y + p_z$	+++
	$h_2 = s - p_x - p_y + p_z$	--+
	$h_3 = s - p_x + p_y - p_z$	+--
	$h_4 = s + p_x - p_y - p_z$	+--

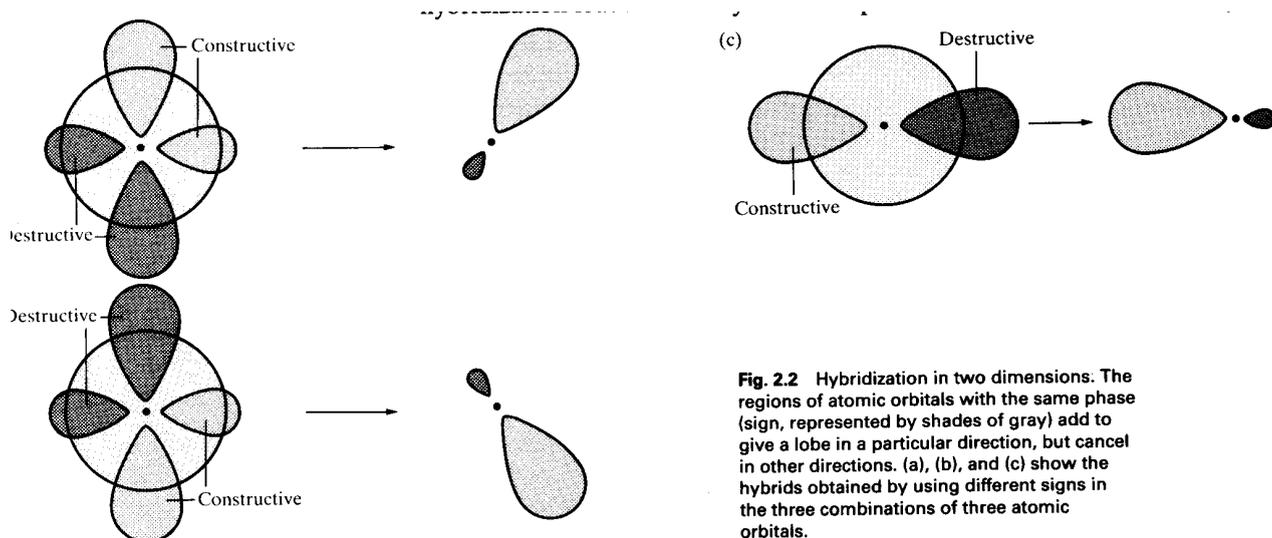
Una configurazione s^2p^6 è equivalente a $h_1^2h_2^2h_3^2h_4^2$

Dato che $H\psi_s = E_s\psi_s$ e $H\psi_p = E_p\psi_p$ per ogni p ed H è un operatore lineare (indifferente a moltiplicazioni e somme)

ovvero: $H(k\varphi) = E(k\varphi)$ $k H(\varphi) = kE\varphi$

$H(\varphi_1+\varphi_2) = E(\varphi_1+\varphi_2)$ $H(\varphi_1) + H(\varphi_2) = E(\varphi_1)+E(\varphi_2)$

Se φ_i sono soluzioni dell’equazione di Schrödinger, lo è qualsiasi funzione di tipo $\psi = \sum a_i\varphi_i$



Analogamente di possono formare orbitali ibridi di combinazioni diverse

Schemi di ibridazione secondo Eyring & Walter, 1944

Numero di coordinazione	Geometria	Composizione
2	Lineare	sp , pd , sd
	Angolare	sd
3	Trigonale planare	sp^2 , p^2d
	Planare asimmetrica	spd
	Piramidale trigonale	pd^2
4	Tetraedrica	sp^3 , sd^3
	Tetraedrica irregolare	spd^2 , p^3d , pd^3
	Planare quadrata	p^2d^2 , sp^2d
5	Trigonale bpiramidale	sp^3d , spd^3
	Tetragonale piramidale	sp^2d^2 , sd^4 , pd^4
	Pentagonale planare	p^2d^3
6	Ottaedrica	sp^3d^2
	Trigonale prismatica	spd^4 , pd^5
	Trigonale antiprismatica	p^3d^3

Forma, dimensioni e scale dei tempi

Gli atomi non sono fermi, neanche a 0 K. Come è possibile definire distanze ed angoli precisi?

- Si possono scegliere:

Valori medi

Valori del minimo di energia (posizioni d'equilibrio)

- I valori **medi** coincidono con quelli del **minimo** solo per distribuzioni simmetriche (tipo potenziale armonico..)
 - momenti *dispari* superiori al II uguali a 0!

- $\underline{x} = 1/N \sum x_i$

momento n -esimo

$$\mu(n) = 1/N \sum (x_i - \underline{x})^n$$

momento di ordine zero $\mu(0) = 1/N \sum (x_i - \underline{x})^0 = 1$

momento di ordine uno $\mu(1) = 1/N \sum (x_i - \underline{x})^1 = 1/N (\sum x_i - N \underline{x}) = \underline{x} - \underline{x} = 0$

momento di ordine due $\mu(2) = 1/N \sum (x_i - \underline{x})^2 \Rightarrow \sigma$

momento di ordine tre $\mu(3) = 1/N \sum (x_i - \underline{x})^3 \Rightarrow \text{skewness}$

momento di ordine quattro $\mu(4) = 1/N \sum (x_i - \underline{x})^4 \Rightarrow \text{curtosi}$

P.es. $\text{Fe}(\text{CO})_5$

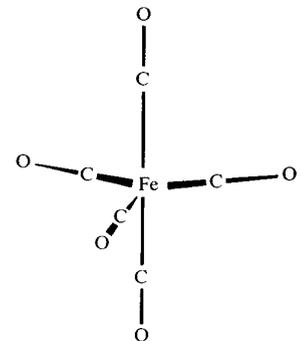
Spettri IR e Raman:

Trigonale Bipiramidale

in accordo con VSEPR,

2 CO assiali, 3 CO equatoriali

Spettri ^{13}C -NMR: 5 CO equivalenti!



La molecola vibra e cambia conformazione nel tempo:

è **flussionale**

Il suo movimento avviene ad una velocità finita,

determinata da una scala dei tempi propria: τ_{molecola}

Ogni esperimento ha una sua scala dei tempi:

IR e Raman $\tau_{\text{IR}} \approx 10^{-13}$ s

NMR $\tau_{\text{NMR}} \approx 10^{-1}$ a 10^{-9} s

Cioè: $\tau_{\text{IR}} < \tau_{\text{molecola}} < \tau_{\text{NMR}}$

La molecola di $\text{Fe}(\text{CO})_5$ *isomerizza* in tempi tra 10^{-13} e 10^{-9} s

Tecnica

Scala dei tempi, s

Spettroscopie:

Ultravioletta, UV

10^{-15}

Visibile, Vis

10^{-14}

Infrarossa, IR

10^{-13}

Vibrazionale Raman

10^{-13}

Risonanza Paramagnetica Elettronica, EPR

10^{-4} a 10^{-8}

Risonanza Magnetica Nucleare, NMR

10^{-1} a 10^{-9}

Mössbauer

10^{-7}

Diffrazione (*con accumulo di eventi*) non risolve nella scala dei tempi

Elettroni

10^{-20}

Neutroni

10^{-18}

Raggi X

10^{-18}

Tecniche da banco

Separazione chimica di isomeri

10^2 e più

Ogni spettroscopia ha un'ampiezza di banda caratteristica':

effetto quantomeccanico derivabile dal principio di indeterminazione:

$$\tau \Delta E \approx h/2\pi \quad \text{dato che: } \Delta E = h\Delta\nu$$

$$\tau \Delta\nu \approx 1/2\pi$$

Se una molecola (*statica*) ha tipiche frequenze di assorbimento ν_1 e ν_2 , ma la spettroscopia che usiamo è *lenta* ($\Delta\nu$ alto), può capitare che:

$\Delta\nu > \nu_1 - \nu_2$ e le due frequenze sono indistinguibili

$$\tau \approx 1/2\pi(\nu_1 - \nu_2)$$

L'NMR non è in grado di individuare processi di isomerizzazione **ultraveloci** con $\tau < 10^{-10}$ s (se non a bassa T!)

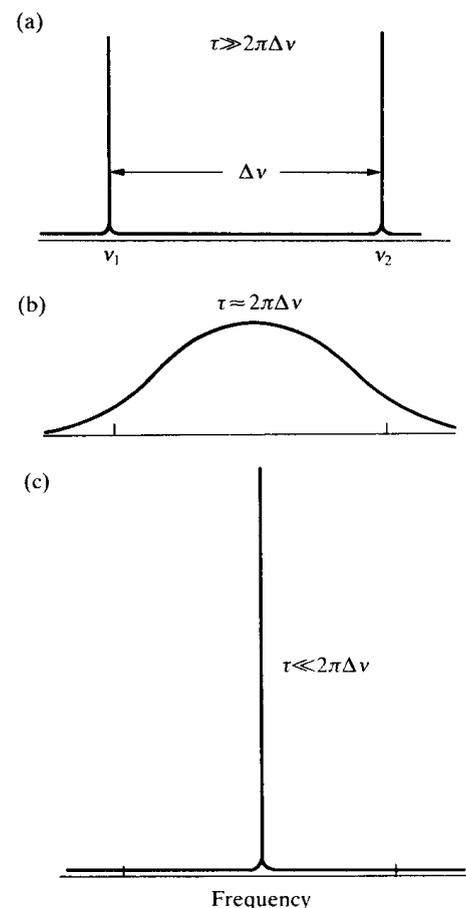


Fig. 2.4 (a) When the lifetime τ of a conformation of a molecule is infinite, the spectrum shows narrow absorptions. (b) As the lifetimes shorten, the absorptions broaden and merge. (c) When the lifetime is very short, a single, sharp absorption is obtained at the mean of the two frequencies.

La forma tridimensionale delle molecole è spesso associata al concetto di **simmetria** tramite la **teoria dei gruppi**.

- **Operazione di simmetria:** trasformazione geometrica che lascia invariato(a) un certo oggetto o disposizione molecolare.
- Ad ogni operazione di simmetria è associato un **elemento di simmetria** (punto, linea o piano) intorno a cui l'operazione è compiuta.
- Esiste sempre, per ogni molecola, l'operazione di simmetria **identità**.

Elemento di simmetria	Operazione di simmetria	Simbolo
(La molecola)	Identità	E
Asse di rotazione n-ario	Rotazione di $2\pi/n$	C_n
Piano di riflessione	Riflessione	σ
Centro di inversione	Inversione	i
Asse di rotazione n-ario improprio	Rotazione di $2\pi/n$ seguita da riflessione	S_n

Notare che $S_1 = \sigma$ e $S_2 = i$

Allo stesso elemento di simmetria possono far riferimento diverse operazioni di simmetria:

rotazione di $120^\circ = C_3$;

rotazione di $240^\circ = (C_3)(C_3)$ $C_3^2 = C_3^{-1} = \text{rotazione di } -120^\circ$

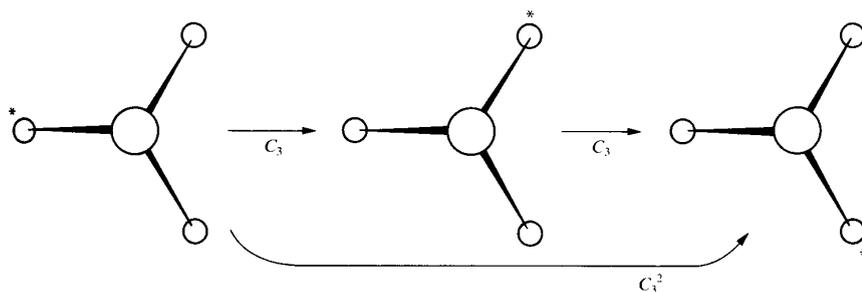


Fig. 2.6 A threefold rotation and the corresponding C_3 axis in NH_3 . There are two rotations associated with this axis, one through 120° (C_3) and the other through 240° (C_3^2).

Notazione geometrica:

$$E = (x, y, z)$$

$$i = (-x, -y, -z)$$

$$\sigma_z = (x, y, -z)$$

$$C_2 = (-x, -y, z)$$

Notazione matriciale

$$\begin{bmatrix} 1,0,0; & 0, 1,0; & 0,0, 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} -1,0,0; & 0,-1,0; & 0,0,-1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1,0,0; & 0, 1,0; & 0,0,-1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} -1,0,0; & 0,-1,0; & 0,0, 1 \end{bmatrix}$$

Elementi di simmetria della molecola di acqua

$E, C_2, \sigma_1, \sigma_2$
 ovvero: $E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v$

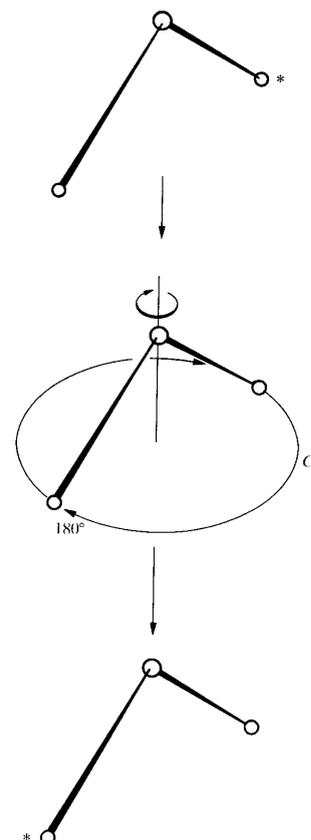


Fig. 2.5 An H₂O molecule may be rotated through any angle about the bisector of the HOH bond angle, but only a rotation of 180°

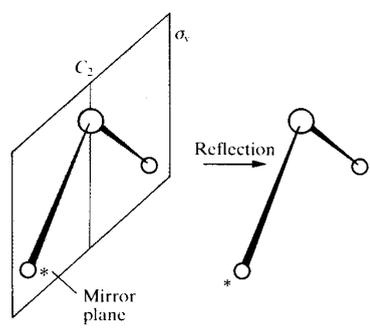
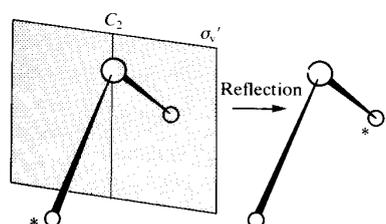


Fig. 2.7 The two vertical mirror planes σ_v and σ'_v in H₂O and the corresponding operations. Both planes cut through the C₂ axis.

Elementi di simmetria della molecola di benzene:

$E, C_6, i, \sigma_v, \sigma_d, \sigma_h,$

più altri generati da combinazione degli stessi: $C_3 = C_6^2, S_6 = C_6 \cdot i$

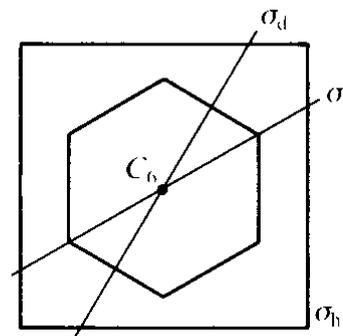


Fig. 2.8 Some of the symmetry elements of the benzene ring. There is one horizontal reflection plane (σ_h) and two sets of vertical reflection plane (σ_v and σ_d); one example of each is shown.

Elementi di simmetria della molecola di metano:

$E, C_2, C_2', S_4, \sigma, \dots$

Fig. 2.9 The inversion operation and the center of inversion i in SF_6 .

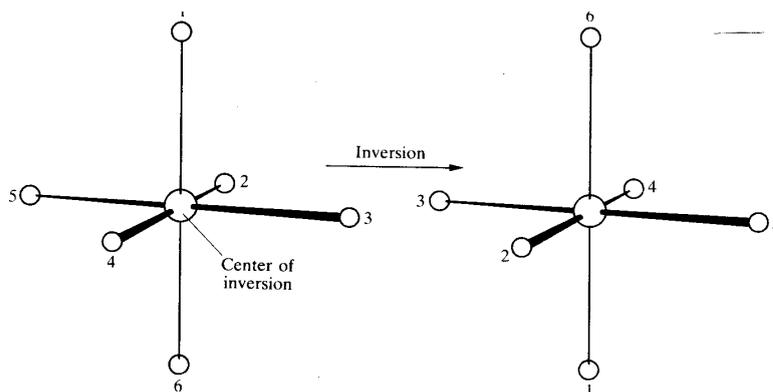


Fig. 2.10 A fourfold axis of improper rotation S_4 in the CH_4 molecule.

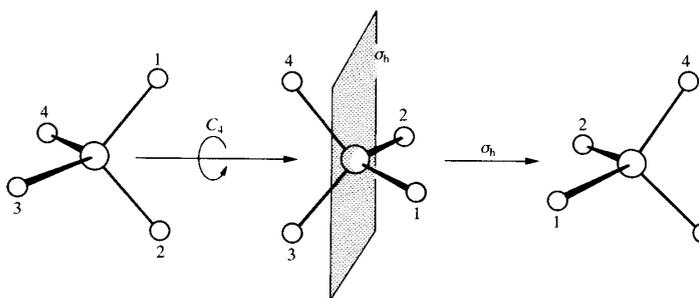
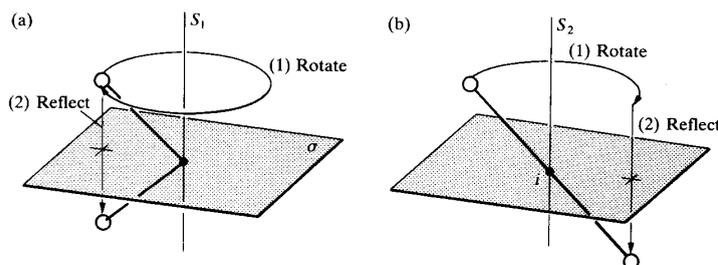


Fig. 2.11 (a) An S_1 axis is equivalent to a mirror plane and (b) an S_2 axis is equivalent to a center of inversion.



Ogni oggetto appartiene ad un **gruppo di simmetria puntuale**,
ovvero all'insieme delle operazioni di simmetria
che lasciano la molecola invariata.

Molecole che non hanno alcun elemento di simmetria (oltre ad $E = C_1$) appartengono al gruppo puntuale C_1 .

Esempio: CHBrClF C_1

Molecole che non hanno alcun elemento di simmetria oltre ad E e C_n appartengono al gruppo puntuale ciclico C_n .

Esempio: H₂O₂ C_2

Molecole più complesse appartengono a gruppi puntuali più complessi:

Table 2.7. The composition of some common groups

Point group	Symmetry elements	Examples
C_1	E	SiBrClFI
C_2	E, C_2	H ₂ O ₂
C_s	E, σ	NHF ₂
C_{2v}	$E, C_2, 2\sigma_v$	H ₂ O, SO ₂ Cl ₂
C_{3v}	$E, C_3, 3\sigma_v$	NH ₃ , PCl ₃ , POCl ₃
$C_{\infty v}$	E, C_{∞}	CO, HCl, OCS
D_{2h}	$E, 3C_2, 2\sigma_v, \sigma_h, i$	N ₂ O ₄ , B ₂ H ₆
D_{3h}	$E, C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h$	BF ₃ , PCl ₅
D_{4h}	$E, C_4, C_2, i, S_4, \sigma_h, \dots$	XeF ₄ , <i>trans</i> -MA ₄ B ₂
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, \infty\sigma_v, \dots$	H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₂
T_d	$E, 3C_2, 4C_3, 6\sigma, 3S_4$	CH ₄ , SiCl ₄
O_h	$E, 6C_2, 4C_3, 4S_6, 3S_4, i, \dots$	SF ₆

Esiste in diagramma di flusso logico che permette di assegnare **univocamente** il gruppo puntuale di una molecola:

Molecular structure

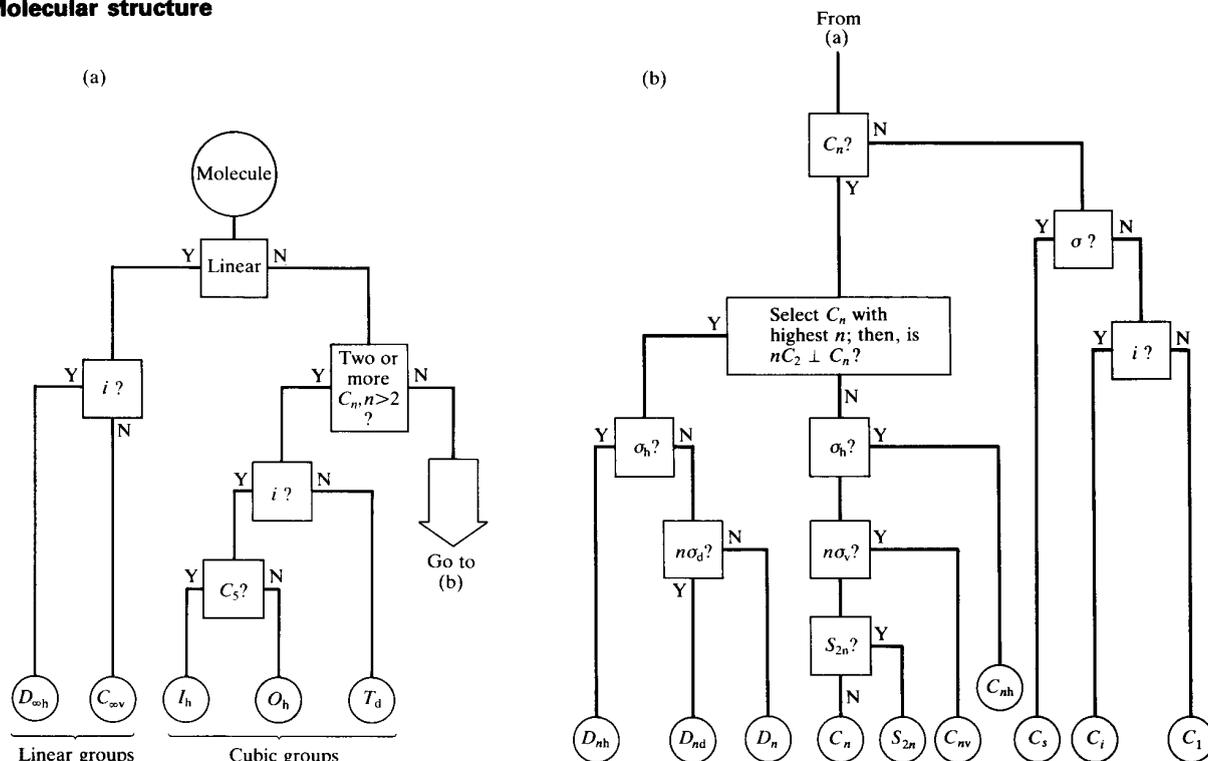


Fig. 2.12 The decision tree for identifying a molecular point group. After passing through part (a), go to part (b) if necessary.

Assegnare alle seguenti molecole il gruppo di simmetria puntuale:

- acetilene
- etilene
- etano (staggered)
- etano (eclipsed)
- PtCl_4 (planare)
 - PCl_5
 - SF_6
- ammoniaca
- pentaclorobenzene
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$

Molecole **polari**

Una molecola polare è una molecola che possiede un momento dipolare diverso da zero, ovvero:

- eventuali dipoli devono giacere nel piano di simmetria
- eventuali dipoli non possono essere perpendicolari ad assi di simmetria

Quindi, molecole con assi C_n ed assi C_2 o S_h non possono essere polari

Molecola con gr. p. di tipo D	BF_3 (D_{3h})	apolare
Molecola con gr. p. di tipo O_h , T_d e I_h	SF_6 , CCl_4 , $[B_{12}H_{12}]^{2-}$	apolare

Molecole **chirali**

Una molecola **chirale** è una molecola che differisce dalla sua immagine speculare (enantiomero, ad *identica* connettività) per non esserne sovrapponibile

Condizione **necessaria e sufficiente** perchè una molecola sia chirale è che **NON** possenga alcun asse di rotazione impropria di tipo S_n (ricordandosi che $S_1 = \sigma$ e $S_2 = i$)

Ovvero:

molecole che possiedono centri di inversione e/o piani di simmetria di qualsiasi tipo non possono essere chirali

Le seguenti molecole sono polari, chirali o cos'altro?

$[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$ $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ HCN H_2O_2 C_6H_5Cl
 $(C_5H_5)Fe(C_5H_5)$ (staggered) NO_2F $CHCl_3$ PCl_3 PCl_5

Teoria degli orbitali molecolari: molecole diatomiche

Esempi tipici: molecole omonucleari H_2 , O_2 , F_2 , O_2^{2-} , Hg_2^{2+}

• Approssimazione orbitalica:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2)\dots\psi(\mathbf{r}_n)$$

$\psi(\mathbf{r}_1)$ è la funzione d'onda dell'elettrone 1, etc.:

$\psi(\mathbf{r}_1)$ è l'orbitale molecolare, esteso su tutta la molecola

• Approssimazione LCAO

Esempio: molecola H_2

Dato che in prossimità di un nucleo, il movimento di un elettrone sarà determinato principalmente (ma non solo...) da quel nucleo, si approssima

$$\psi(\mathbf{r}) = C_A\phi_{1s}(A) + C_B\phi_{1s}(B)$$

dove ϕ_{1s} sono gli orbitali di **base** della LCAO

I coefficienti C_i danno conto del contributo relativo dei due orbitali di base

Per due atomi uguali, $|C_A| = |C_B|$

Es: $\psi_+ = C_A\phi_{1s}(A) + C_B\phi_{1s}(B)$: interferenza costruttiva \approx legame

Es: $\psi_- = C_A\phi_{1s}(A) - C_B\phi_{1s}(B)$: interferenza distruttiva \approx antilegame

• Principio di Aufbau (molecolare)

1. Nota la sequenza dei MO's, si popolano di elettroni a partire dal più stabile
2. Due e non più di due elettroni possono occupare lo stesso MO (a spin opposto, *Pauli*)
3. Eventuali orbitali degeneri vanno occupati a spin spaiati (*Hund*)

Dati N vettori di base, è possibile costruire un massimo di N di combinazioni lineari indipendenti

Dei due orbitali molecolari costruiti, uno (ψ_+), se occupato da elettroni, abbassa l'energia rispetto agli atomi isolati; l'altro (ψ_-), la alza.

La sovrapposizione orbitalica *in fase*, aumentando la probabilità ($\propto \psi^2$) che l'elettrone si trovi a metà della distanza internucleare, crea un **legame**.

Maggiore è la densità di probabilità, maggiore la **forza** di legame.

La sovrapposizione orbitalica *in antifase*, diminuendo la probabilità ($\propto \psi^2$) che l'elettrone si trovi a metà della distanza internucleare, crea un **piano nodale**, che esclude la presenza di **legame**.

H_2, H_2^+, He_2^+ sono stabili; He_2 no

Perchè abbiamo usato solo orbitali $1s$?

Perchè gli altri orbitali sono ad energia **molto** più elevata.

Molecole del secondo periodo: il set di base *minimale* comprende $2s$ e $2p$.

Sovrapposizioni possibili:

$s_A + s_B$	orbitale σ
$s_A + p_{zB}$	orbitale σ
$p_{zA} + p_{zB}$	orbitale σ
$s_A + p_{yB}$	sovrapposizione nulla!
$p_{yA} + p_{yB}$	orbitale π

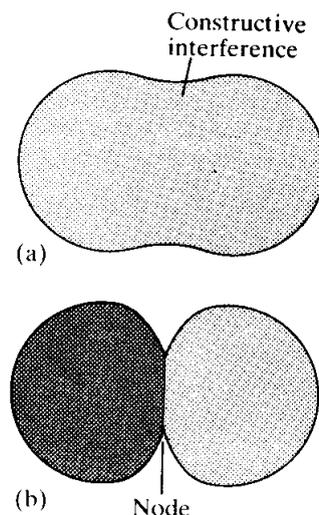


Fig. 2.16 (a) The enhancement of electron density in the internuclear region arising from the constructive interference between the atomic orbitals on neighboring atoms. (b) The destructive interference that leads to a node when the overlapping orbitals have opposite

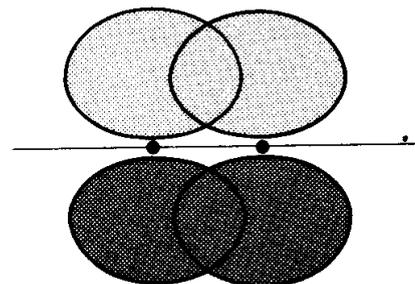


Fig. 2.20 Two p orbitals can overlap to form a π orbital.

Diagramma orbitalico per base 1s:

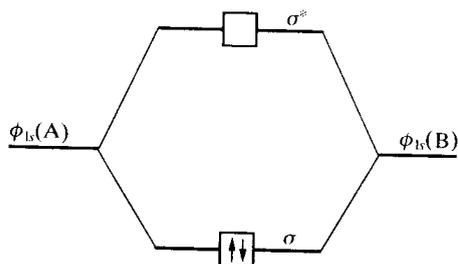


Fig. 2.17 The molecular orbital energy level diagram for H_2 and analogous molecules.

Diagramma orbitalico per base 1s, 2s e 2p:

senza miscelare s e p

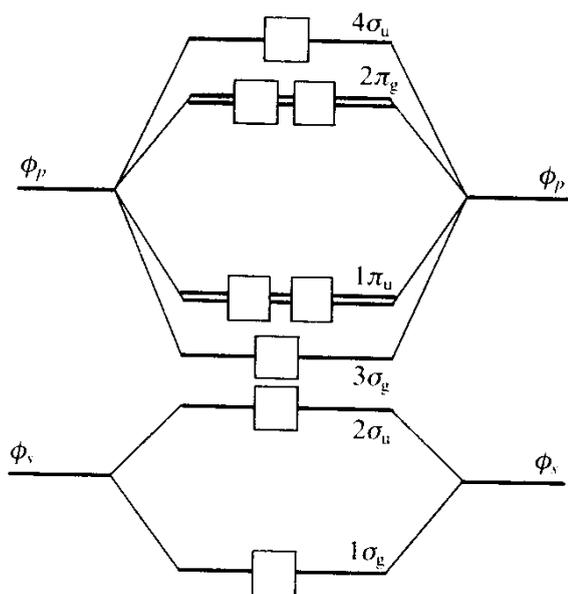


Fig. 2.18 The molecular orbital energy level diagram for the Period 2 homonuclear diatomic molecules without taking into account sp mixing.

miscelando s e p

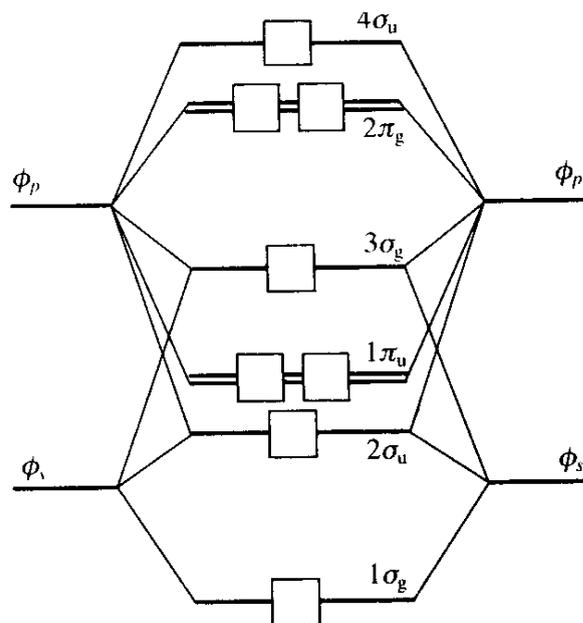


Fig. 2.21 The alternative ordering of orbital energies found in some homonuclear diatomic molecules.

g = *gerade* (invariante per inversione)
u = *ungerade* (cambia segno per inversione)

Molecole dei periodi di transizione: il set di base *minimale* comprende s , p e d. Sono possibili altre combinazioni

Sovrapposizioni possibili:

$d_{z^2 A} + d_{z^2 B}$ orbitale σ

$d_{yz A} + p_{y B}$ orbitale π

$d_{xy A} + d_{xy B}$ orbitale δ

Ci sono molecole con legame quadruplo: σ, π, π e δ !

Es. $[\text{Cl}_4\text{Re} \equiv \text{ReCl}_4]^{2-}$

Configurazioni orbitaliche

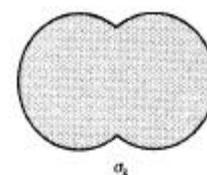
(nell'assunzione che valga lo schema visto)

Per N_2 , 14 elettroni **totali**: $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$
diamagn.

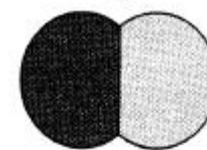
Per O_2 , 16 elettroni: $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 2\pi_g^2$
paramagn.

Per O_2^- , 17 elettroni: $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 2\pi_g^3$

Per O_2^{2-} , 18 elettroni: $1\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 2\pi_g^4$
diamagn.

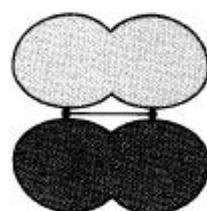


σ_g

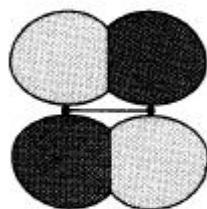


σ_u

19



π_u



π_g

20

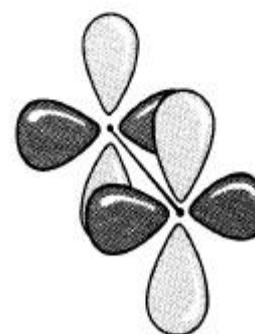


Fig. 2.23 The formation of δ orbitals from d-orbital overlap.

HOMO: highest occupied molecular orbital
(caratteristiche basiche)

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital (caratteristiche acide)

HOMO + LUMO: orbitali di **frontiera**

Curva di energia potenziale di una molecola diatomica (Morse)

Minimo in R_e = distanza di equilibrio

Profondità in D = energia di dissociazione della molecola

Curvatura in R_e = rigidità della molecola (vibrazioni di legame)

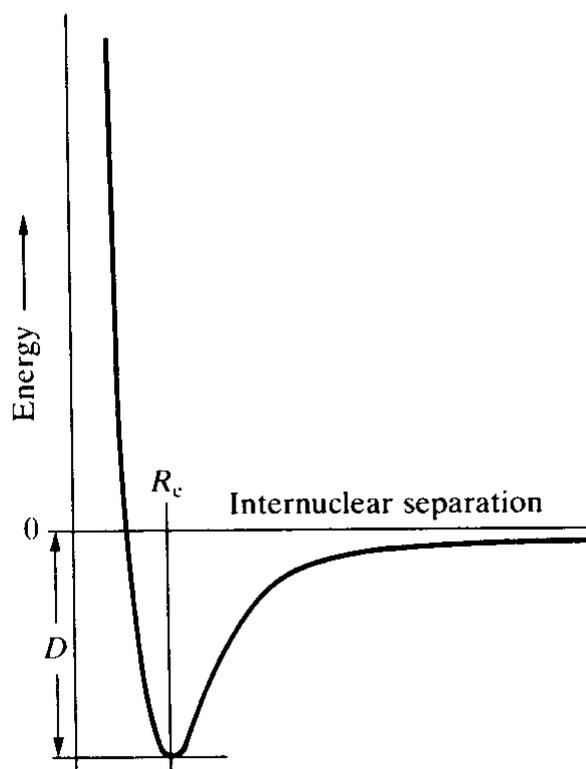


Fig. 2.24 A molecular potential energy curve showing how the total energy of a molecule varies as the internuclear separation changes.

Molecole diatomiche eteronucleari

Anche in questo caso, $\psi(\mathbf{r}) = C_A\phi(A) + C_B\phi(B)$
dove ϕ sono gli orbitali di base della LCAO

ma i coefficienti C_i saranno, in generale, diversi: $|C_A| \neq |C_B|$

se $C_A^2 > C_B^2$, l'OM è più simile a $\phi(A)$

se $C_A^2 < C_B^2$, l'OM è più simile a $\phi(B)$

In molecole diatomiche eteronucleari, l'atomo più elettronegativo ha orbitali a più bassa energia:

Quindi, se $\chi_A > \chi_B$:

l'orbitale legante $\psi = C_A\phi(A) + C_B\phi(B)$ avrà $C_A^2 > C_B^2$

l'orbitale antilegante $\psi = C'_A\phi(A) - C'_B\phi(B)$ avrà $C'_A^2 < C'_B^2$

L'interazione in AB è *tendenzialmente* inferiore che in AA.

Ma non sempre: $D(N_2) < D(CO)$

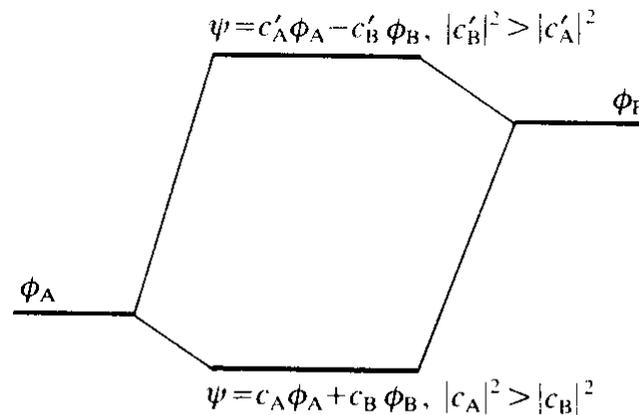


Fig. 2.27 When two atomic orbitals with different energies overlap, the lower molecular orbital is primarily composed of the lower atomic orbital, and vice versa. Moreover, the shift in energies of the two levels is less than if they had had the same energy in the atoms.

Esempio: Fluoruro di idrogeno HF

N.elettroni di **valenza** totali: $1+7 = 8$
 Base: $1s(\text{H}); [1s(\text{F})], 2s(\text{F}), 2p(\text{F}), \dots$

Orbitali σ : TRE orbitali che derivano dalle combinazioni

$$\psi = C_1\phi_{1s}(\text{H}) + C_2\phi_{2s}(\text{F}) + C_3\phi_{2p_z}(\text{F})$$

Dato che H non ha orbitali π , i $2p_x$ e $2p_y(\text{F})$ rimangono di non-legame



Quasi tutti gli elettroni stanno vicini all'atomo di F:
 alto momento dipolare $\mu = qr = 1.91 \text{ D}$ ($1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$)

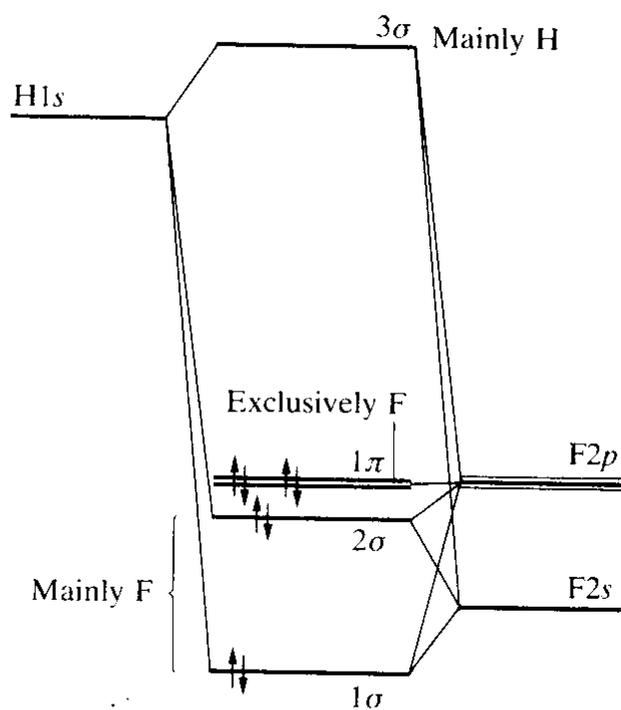


Fig. 2.28 The molecular orbital energy level diagram for HF. The relative positions of the atomic orbitals reflects the ionization energies of the atoms.

Esempio: Monossido di Carbonio CO

N.elettroni di **valenza** totali: $4+6 = 10$

Base: $2s(\text{C}), 2p(\text{C}), 2s(\text{O}), 2p(\text{O}), \dots$

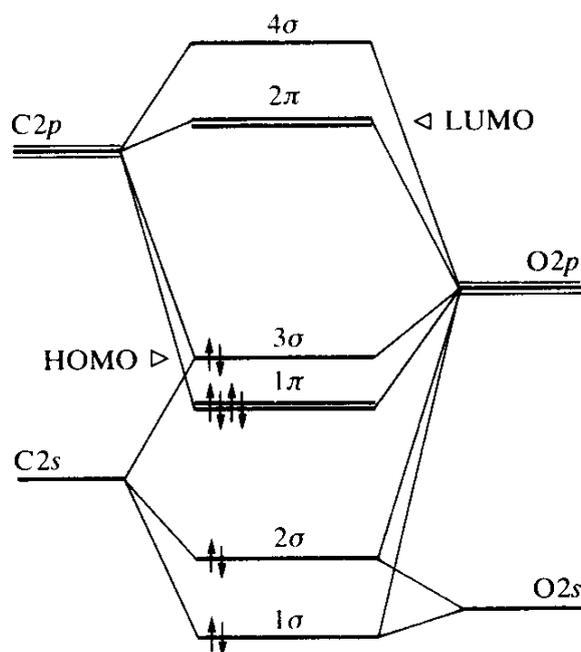
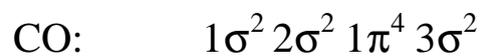


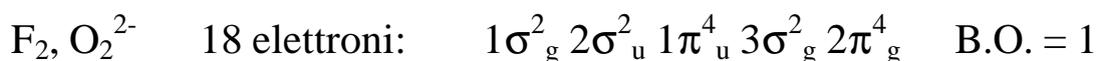
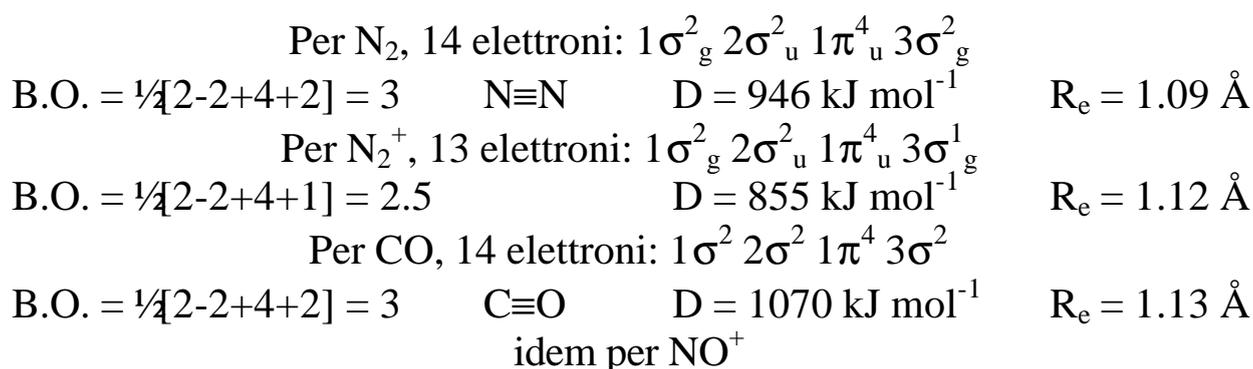
Fig. 2.29 The molecular orbital energy level diagram of CO.

Proprietà del legame covalente:

Dalla teoria di **Lewis**, importanza dei doppietti elettronici
 Dalla teoria dei LCAO, interpretazioni delle coppie elettroniche

Ordine di Legame (Bond order): $B.O. = \frac{1}{2}[N_{\text{elettr. di legame}} - N_{\text{elettr. di antilegame}}]$

Sapendo che σ_g e π_u sono di legame e σ_u di antilegame:

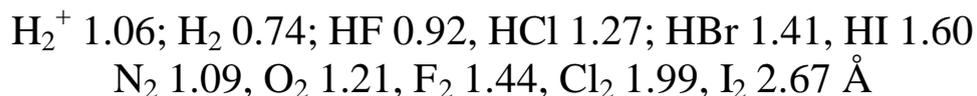


Lunghezze di legame

Possono essere misurate per diffrazione (raggi X, neutroni ed elettroni) o spettroscopicamente (far IR, microonde - *rotazionale*)

Le misure NON indicano direttamente R_e , ma la sua convoluzione coi moti termici (le curve di *Morse* sono *anarmoniche*...)

Tipici valori R_e sono tra 1 e 2 Å



Raggio covalente: valore **trasferibile** tale che

$$d(A-B) \approx r(A) + r(B)$$

Valgono le leggi di periodicità osservate per i raggi atomici

Table 2.9. Covalent radii* ($r_{\text{cov}}/\text{\AA}$)

H	0.37								
C	0.77 (1) 0.67 (2) 0.60 (3)	N	0.74 (1) 0.65 (2)	O	0.74 (1) 0.57 (2)	F	0.72		
Si	1.18	P	1.10	S	1.04 (1) 0.95 (2)	Cl	0.99		
Ge	1.22	As	1.21	Se	1.17	Br	1.14		
		Sb	1.41	Te	1.37	I	1.33		

*Values are for single bonds except where otherwise stated (in parentheses).

Per legami multipli, è possibile definire un raggio *covalente modificato* che tenga conto di ciò (soprattutto per molecole organiche)

Forza di legame

Anche la profondità D è modificata dalle vibrazioni (energia di punto zero e statistica di Boltzmann)

Entalpia di dissociazione di un legame:
entalpia rilasciata in:

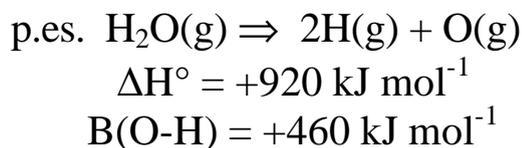
**Table 2.10.** Mean bond enthalpies* ($B/\text{kJ mol}^{-1}$)

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348 (1) 612 (2) 518 (a)									
N	388	305 (1) 613 (2) 890 (3)	163 (1) 409 (2) 945 (3)								
O	463	360 (1) 743 (2)	157	146 (1) 497 (2)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259			496	250	212		264		
P	322									200	
Si	318			466							226

* Values are for single bonds except where otherwise stated (in parentheses). (a) Denotes aromatic.

dato che $\Delta H = \Delta E + PV = \Delta E + RT$, che a T ambiente $RT \approx 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$,
 e che $\Delta H > 200 \text{ kJ mol}^{-1}$ $\Delta H \approx \Delta E$

Se *trasferibili*, permettono di definire entalpie **medie** di legame B, ottenute in modo statistico:



Per la reazione $\text{SF}_4(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \Rightarrow \text{SF}_6(\text{g})$:

$$\Delta H^\circ \approx 4B(\text{S-F}) + B(\text{F-F}) - 6B(\text{S-F}) =$$

$$B(\text{F-F}) - 2B(\text{S-F})$$

$$+155 - 2(496) = -837 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Per la reazione $1/8\text{S}_8(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \Rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$

$$\Delta H^\circ \approx B(\text{S-S}) + B(\text{H-H}) - 2B(\text{S-H}) =$$

$$+264 + 436 - 2(338) = +24 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Correlazioni di legame

All'aumentare dell'ordine di legame

- la forza di legame aumenta
- la distanza di legame diminuisce

La variazione è quasi lineare, ma:

$$B(\text{C-C}) 348, B(\text{C=C}) 612,$$

$$B(\text{C}\equiv\text{C}) > 800 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (catenazione)}$$

$$B(\text{N-N}) 163, B(\text{N=N}) 409,$$

$$B(\text{N}\equiv\text{N}) 945 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (effetto del l.p.)}$$

$$B(\text{P-P}) 200, B(\text{P=P}) 310,$$

$$B(\text{P}\equiv\text{P}) 481 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (effetto di } R_e)$$

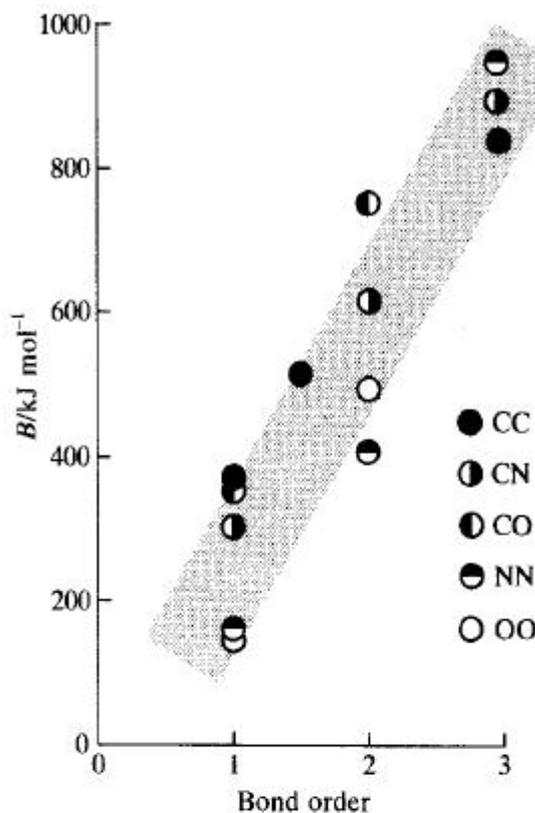


Fig. 2.31 Bond order/bond strength correlation.

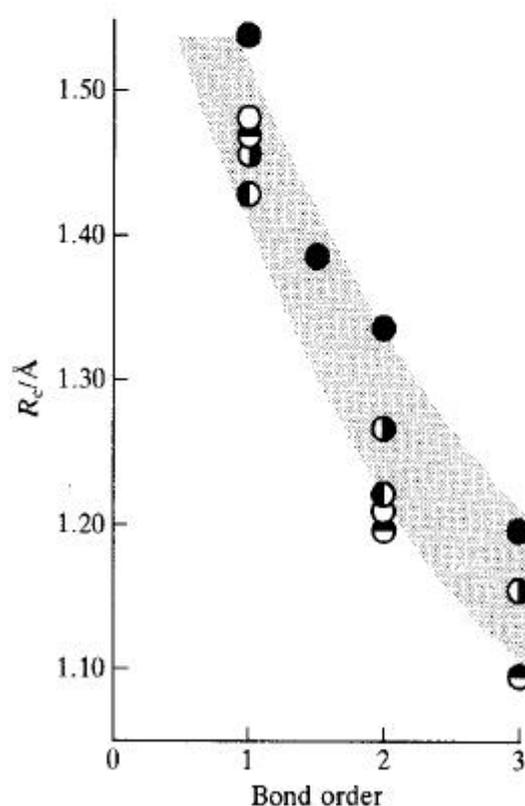


Fig. 2.32 Bond order/bond length correlation. The code for the points is the same as in Fig. 2.31.