

Gli orbitali molecolari sigma (σ) e pi greco (π)

La formazione dei legami covalenti, descritta nel testo base, fa riferimento alla regola dell'ottetto e alle strutture di Lewis per rappresentare la formazione delle coppie di elettroni coinvolte nei legami chimici.

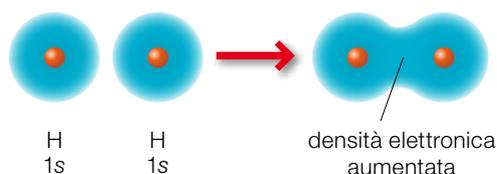
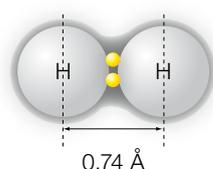
Se ci riferiamo al modello atomico quantistico, gli orbitali atomici (rappresentati graficamente da una nuvola elettronica disposta intorno al nucleo) nella formazione di un legame chimico si modificano, perché gli elettroni coinvolti sono sottoposti all'influenza di entrambi i nuclei e si realizza così una nuova condizione (descritta da una complessa funzione d'onda), chiamata **orbitale molecolare**.

Per formare un orbitale molecolare (legame covalente) si uniscono **due orbitali atomici**, che contengono ciascuno un solo elettrone e l'orbitale molecolare che si forma conterrà due elettroni (con spin antiparallelo).

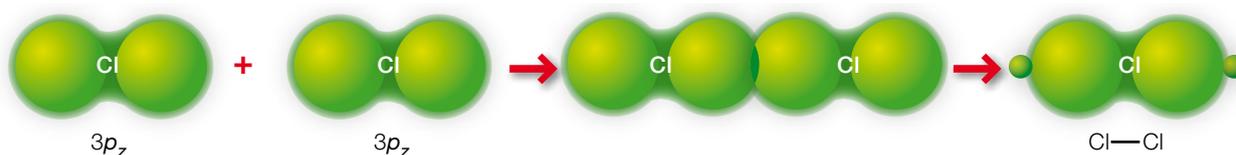
La forma dell'orbitale molecolare dipende dalla forma degli orbitali atomici che lo compongono. Per chiarire il concetto facciamo alcuni esempi.

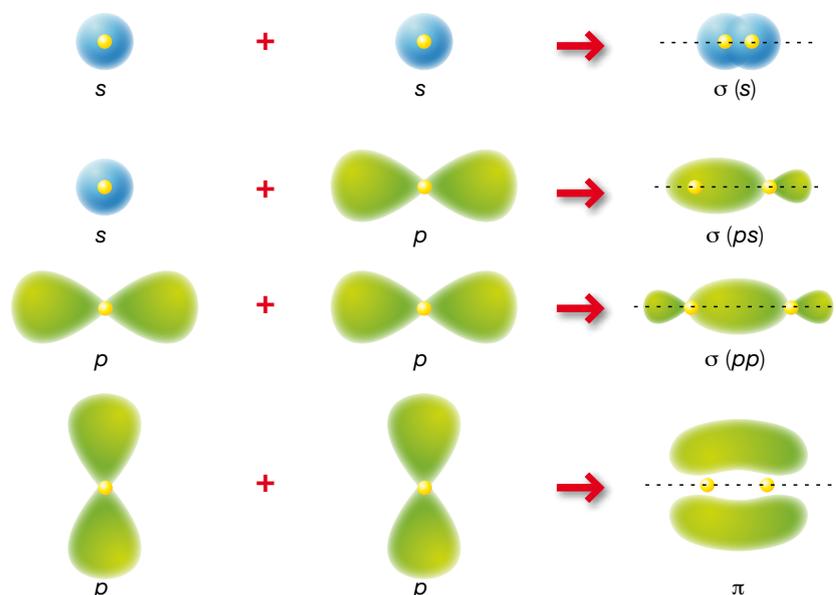
L'**atomo di idrogeno** possiede un solo elettrone che "occupa" l'orbitale $1s$; per raggiungere maggiore stabilità, deve assumere la configurazione elettronica del gas nobile più vicino, l'elio ($1s^2$): tende perciò a formare un legame covalente con un altro atomo che mette a disposizione un altro elettrone. Se due atomi di idrogeno si avvicinano, gli orbitali s di entrambi gli atomi si fondono a formare un'unica nuvola elettronica, che avvolge entrambi i nuclei e contiene ora due elettroni ed è più stabile.

L'equilibrio, che si realizza tra le forze repulsive tra i due nuclei (entrambi dotati di carica positiva) e le forze attrattive dei nuclei (carichi positivamente) sugli elettroni (negativi), mantiene legati i due atomi avvolti dalla nuvola elettronica dell'orbitale molecolare. I **due nuclei** si mantengono a una certa **distanza** (per le forze repulsive), detta **lunghezza di legame**.



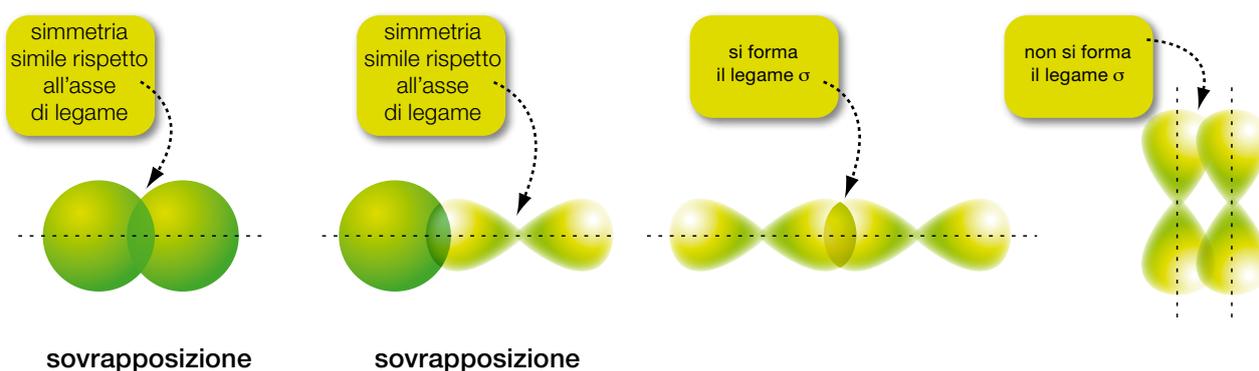
Nel caso della molecola di cloro Cl_2 , che ha una configurazione elettronica esterna s^2p^5 , i due elettroni che vengono messi in compartecipazione per realizzare l'ottetto appartengono a orbitali p , per cui l'orbitale molecolare che ne risulta avrà una forma diversa da quello della molecola di idrogeno.





Sia nella molecola di idrogeno che in quella di cloro la retta che collega idealmente i due nuclei (asse di legame) è avvolta completamente dalla nuvola elettronica dell'orbitale molecolare, che viene chiamato **legame sigma (σ)**.

Nelle molecole in cui si formano legami doppi o tripli, la sovrapposizione delle nuvole elettroniche del secondo e terzo legame, lungo rette perpendicolari al primo, determina la formazione di **orbitali molecolari** che non includono l'asse di legame. Questi legami sono chiamati **legami pi greco (π)**.



Vediamo, per esempio, la molecola di ossigeno, O_2 : i due atomi formano un doppio legame, mettendo in comune due coppie di elettroni per raggiungere l'ottetto; solo uno dei due legami è di tipo sigma (σ), mentre l'altro è lungo una retta perpendicolare al legame sigma, per cui la nuvola elettronica non può avvolgere completamente l'asse di legame.

La molecola di azoto, N_2 , forma un legame triplo, con tre coppie di elettroni, appartenenti a orbitali p e quindi disposti lungo rette tra loro per-

pendicolari: solo un legame è di tipo σ , mentre il secondo e il terzo legame tra i due atomi di azoto sono di tipo π , perché gli orbitali molecolari che si vengono a formare non includono la retta che collega i due nuclei.

■ Uno dei due legami tra i due atomi di ossigeno (nella molecola di O_2) è lungo la retta che congiunge i due nuclei ed è quindi un legame sigma.

L'altro legame, invece, non coincide con la retta che collega i due nuclei ed è perciò un legame pi greco.

Nella molecola di N_2 , si realizzano un legame sigma e due legami pi greco.

