

Sintesi - Capitolo 17

La teoria degli orbitali molecolari

Caratteristiche

La *teoria degli orbitali molecolari* è più complessa rispetto alla teoria del legame di valenza, ma consente di fare previsioni più accurate.

L'approccio consiste nel combinare matematicamente gli orbitali atomici vuoti, sommando o sottraendo le rispettive equazioni di Schrödinger, e generando così nuove equazioni, le cui soluzioni descrivono **orbitali molecolari**, uno a più bassa energia, detto **legante**, e uno a più alta energia, detto **antilegante**.

Questo sistema produce una serie di orbitali molecolari che vengono riempiti dagli elettroni necessari secondo le solite regole: se alla fine risulta un maggior numero di elettroni in orbitali leganti piuttosto che in orbitali antileganti, allora si forma il legame chimico, e la loro differenza divisa per due definisce l'*ordine di legame*, vale a dire il numero di legami fra due atomi. Se gli orbitali che si combinano sono orientati lungo la direzione di avvicinamento degli atomi, si producono un orbitale legante σ e uno antilegante σ^* ; altrimenti, un orbitale legante π e uno antilegante π^* . Nel caso di molecole composte da atomi differenti (**eteronucleari**), la combinazione deve riguardare orbitali atomici di energia confrontabile.

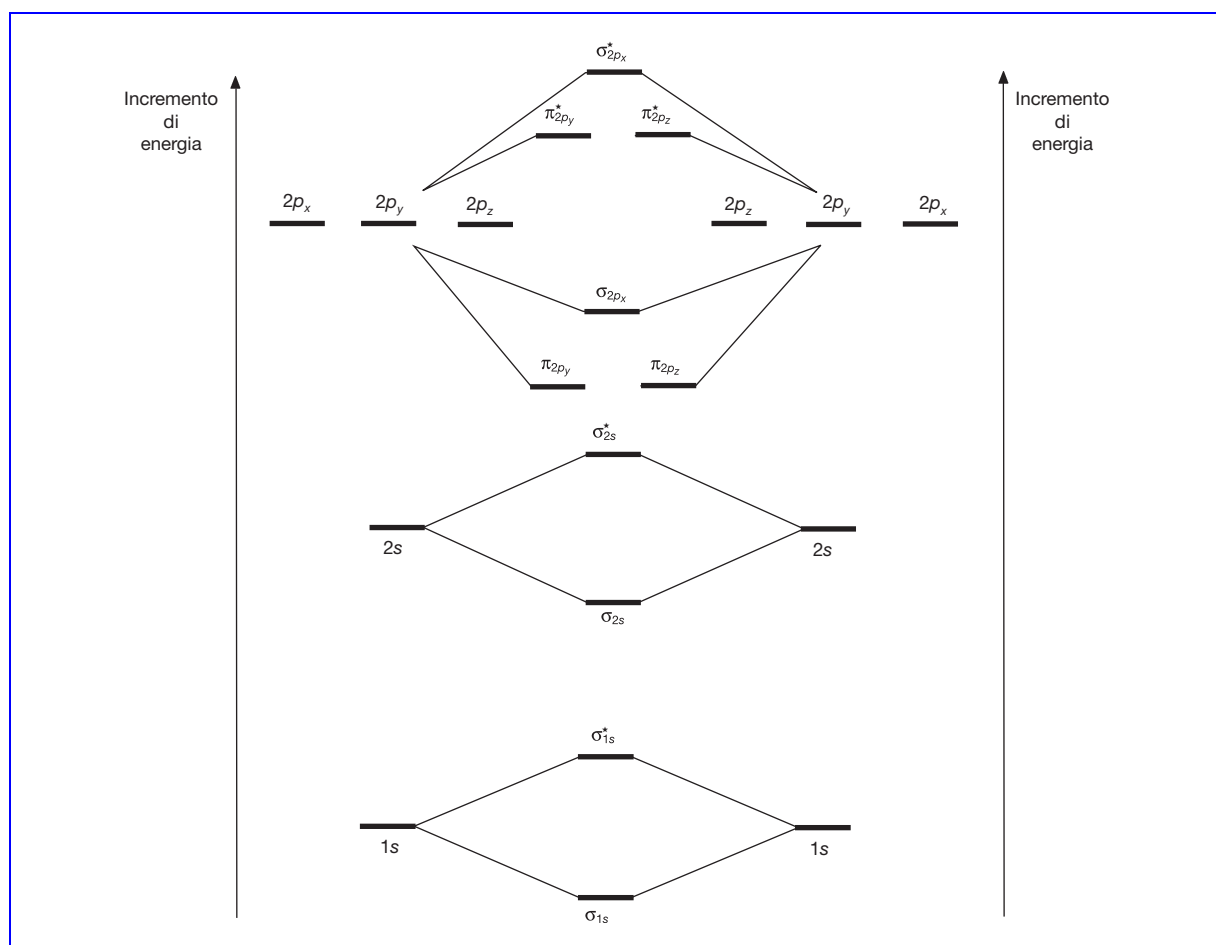


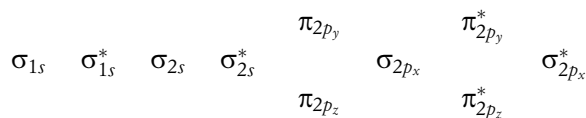
Figura 17.7 Confronto tra le energie degli orbitali molecolari leganti e antileganti risultanti rispettivamente dalla combinazione lineare degli orbitali atomici $1s$, $2s$ e $2p$ di due atomi uguali.

Configurazione elettronica delle molecole biatomiche omonucleari ed eteronucleari

Consideriamo, per esempio, la molecola O_2 .

La configurazione elettronica dell'ossigeno è $1s^2 2s^2 2p^4$: gli orbitali da combinare sono quindi un $1s$, un $2s$ e tre $2p$ per ciascun atomo, che dà uno schema come in figura.

Se inseriamo i sedici elettroni necessari otteniamo, per la molecola O_2 , la configurazione:



che evidenzia l'esistenza di due elettroni spaiati in grado di conferire alla molecola proprietà particolari.

Un altro successo della teoria OM è l'interpretazione del legame nei metalli. Gli atomi di questi sono tutti legati fra loro, generando uno schema di numerosissimi orbitali molecolari così ravvicinati che ciascun gruppo di essi, leganti e non leganti, costituisce una **banda continua** comune a tutti gli atomi facenti parte della struttura. In questa gli elettroni non occupano posizioni fisse, ma sono completamente **delocalizzati**.

Teoria delle bande

Questo schema consente di definire una **banda di valenza** più o meno occupata, e una **banda di conduzione** vuota a più alta energia (non di molto, però; a volte, addirittura sovrapposta alla precedente).

Se le bande si sovrappongono, abbiamo i **conduttori**, dove gli elettroni si muovono liberamente nella banda di conduzione. La separazione è invece tipica degli **isolanti** (se la differenza di energia tra le due bande risulta abbastanza grande) e dei **semiconduttori** (minima differenza di energia). In quest'ultimo caso basta un piccolo impulso per far passare uno o più elettroni nella banda di conduzione e far diventare conduttore il materiale in esame.