



CENNI TEORIA ORBITALE MOLECOLARE



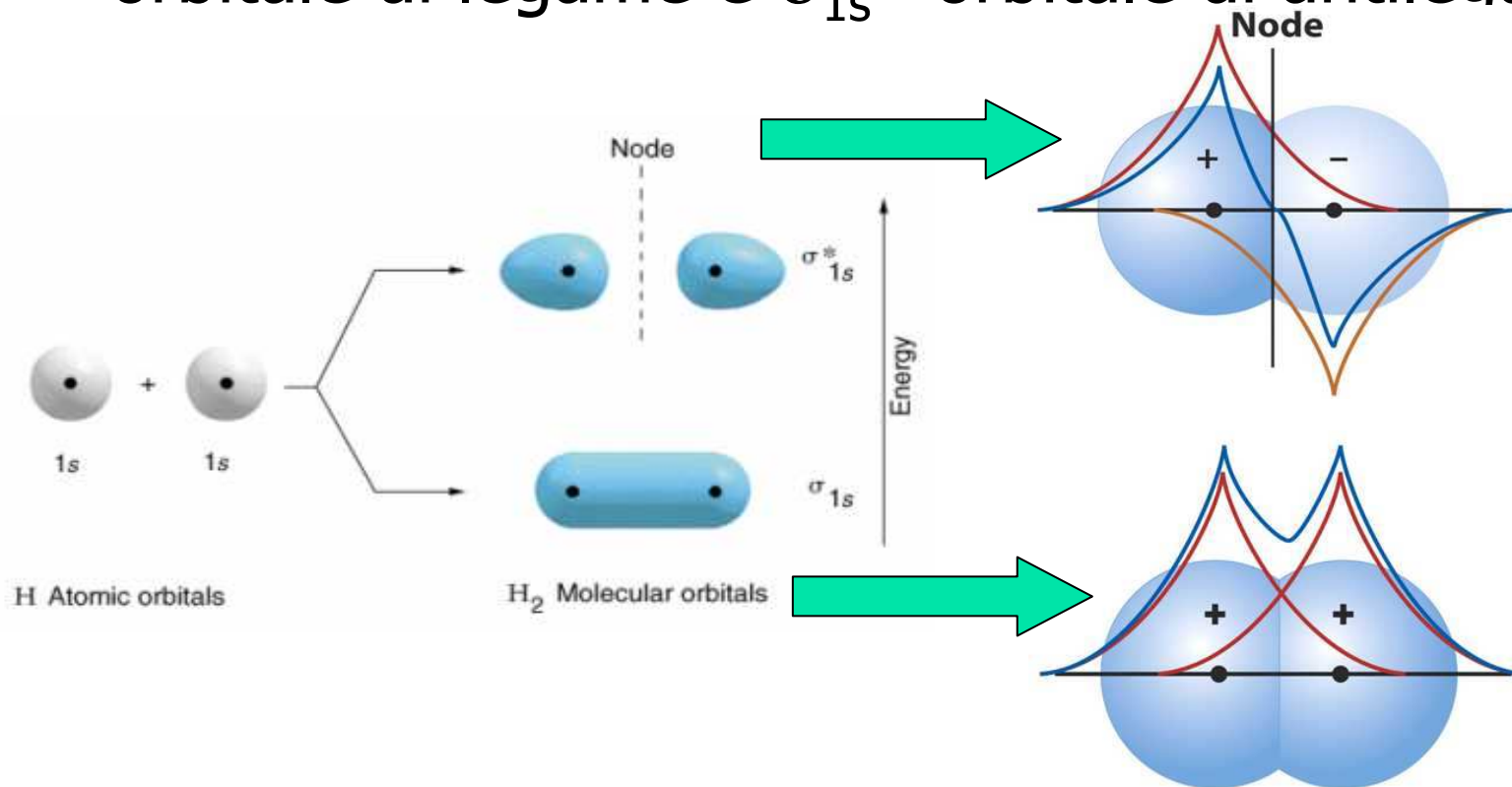
- Teoria più avanzata: spiega anche perché O_2 è paramagnetico. Ne illustreremo la applicazione solo per molecole biatomiche E_2 del secondo periodo.
- **Orbitali molecolari**: regioni spaziali estese sull'intera molecola occupati dagli elettroni di valenza; essi derivano dalla combinazione lineare degli orbitali atomici degli atomi (somma e sottrazione).



CENNI TEORIA ORBITALE MOLECOLARE



- Orbitali molecolari per la molecola di H_2 : σ_{1s} orbitale di legame e σ_{1s}^* orbitale di antilegame.





CENNI TEORIA ORBITALE MOLECOLARE



- Determinare tutti gli orbitali molecolari (di legame e di antilegame).
- Riempimento, partendo dal livello più basso e con il principio di Pauli e le regole di Hund.
- Ordine di legame (NO) per stabilire se la molecola si forma e quanti legami covalenti esistono:

$$NO = \frac{\# \text{ elettroni di legame} - \# \text{ elettroni di non legame}}{2}$$

- NO = 0 la molecola non è possibile
- NO = 1 singolo legame, ecc. (legami frazionari)

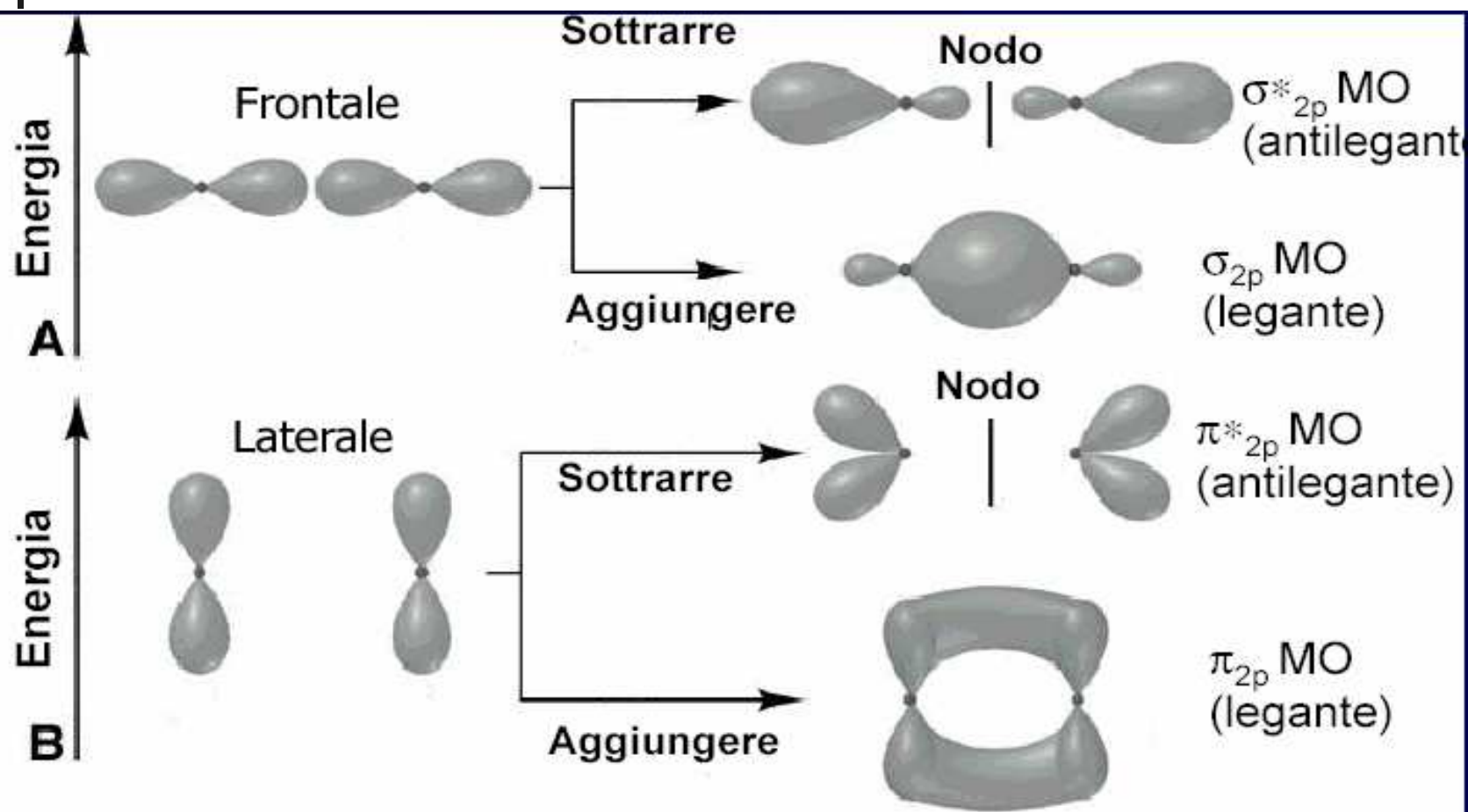
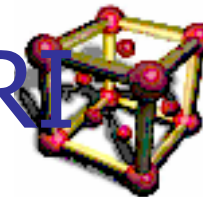


APPLICAZIONE ALLE MOLECOLE DI TIPO E_2



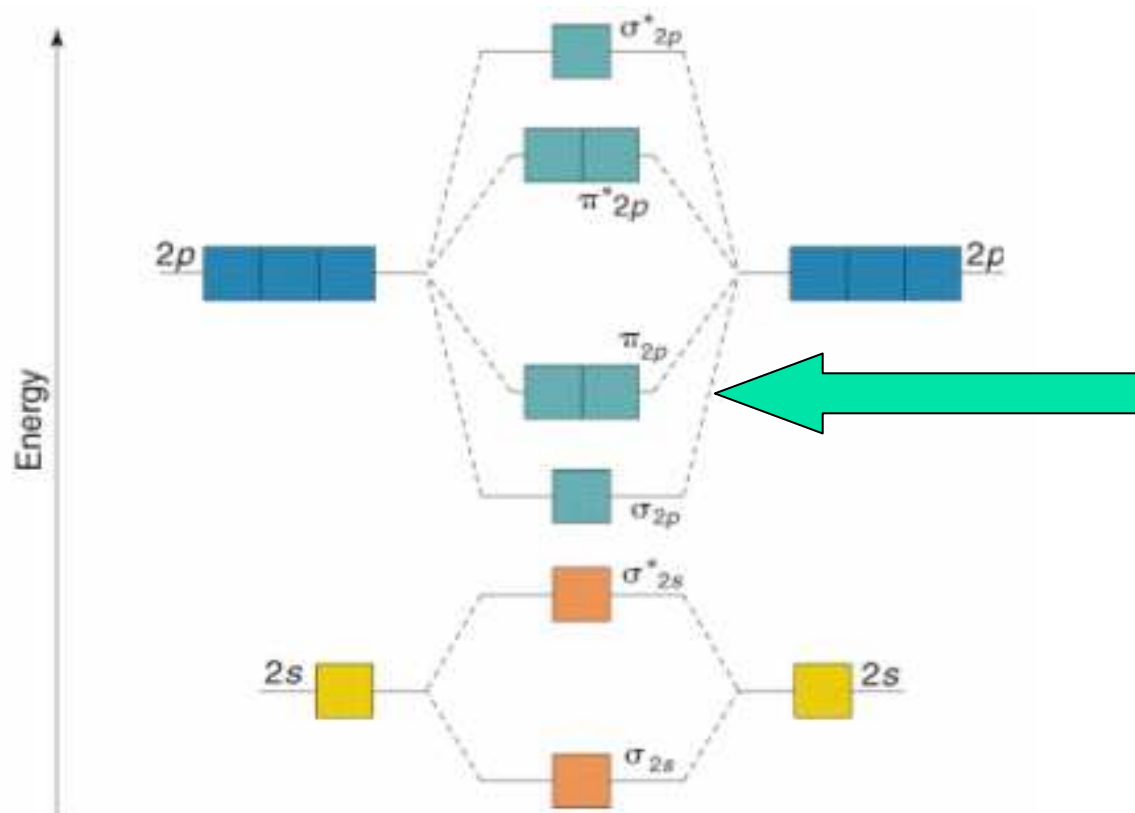
- Gli elettroni dei livelli interni (1s) non influenzano.
- $2s \rightarrow \sigma_{2s}$ e σ_{2s}^*
- Per i tre orbitali p (supposto z asse della molecola di E_2):
 - $p_z \rightarrow \sigma_{2p_z}$ e $\sigma_{2p_z}^*$ (sovrapposizione frontale)
 - $p_x \rightarrow \pi_{2p_x}$ e $\pi_{2p_x}^*$ (sovrapposizione laterale)
 - $p_y \rightarrow \pi_{2p_y}$ e $\pi_{2p_y}^*$ (sovrapposizione laterale)

FORMA GEOMETRIA DEI VARI ORBITALI MOLECOLARI





ORBITALI DI LEGAME DA B_2 A Ne_2



Inversione possibile
tra σ_{2p} e π_{2p}
(dipende dalla
interazione tra 2s e
2p frontale).

Numeri atomici
minori e
interazione più
grande. In pratica:

- B_2 , C_2 , N_2
inversione

- O_2 , F_2 , Ne_2 non
inversione



ORBITALI DI LEGAME DA B_2 A Ne_2



Large 2s-2p interaction				Small 2s-2p interaction			
	B ₂	C ₂	N ₂		O ₂	F ₂	Ne ₂
σ _{2p} [*]	□	□	□	σ _{2p} [*]	□	□	↑↓
π _{2p} [*]	□ □	□ □	□ □	π _{2p} [*]	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ _{2p}	□	□	↑↓	π _{2p}	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
π _{2p}	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	σ _{2p}	↑↓	↑↓	↑↓
σ _{2s} [*]	↑↓	↑↓	↑↓	σ _{2s} [*]	↑↓	↑↓	↑↓
σ _{2s}	↑↓	↑↓	↑↓	σ _{2s}	↑↓	↑↓	↑↓
Bond order	1	2	3		2	1	0
Bond energy (kJ/mol)	290	620	941		495	155	—
Bond length (Å)	1.59	1.31	1.10		1.21	1.43	—
Magnetic behavior	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic		Paramagnetic	Diamagnetic	—



PARAMAGNETISMO DI O₂



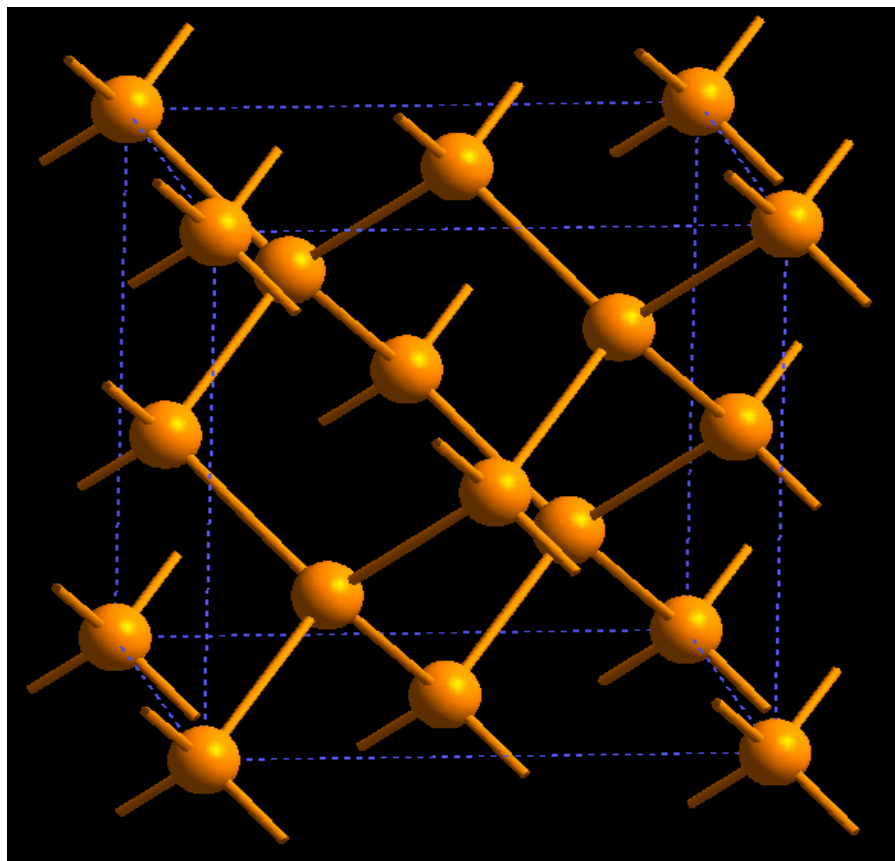


SOLIDI COVALENTI

- Il legame covalente può formare anche sostanze solide costituite da aggregati di atomi legati con legame covalente uno agli altri.
- Molti esempi importanti: vetro, sabbia, grafite, diamante.
- Grandissimo interesse per i materiali elettrici: i semiconduttori (Si, Ge, GaAs, ecc.) sono *solidi covalenti*.



STRUTTURA DIAMANTE



- Si può osservare la ibridizzazione sp^3 , caratterizzata da simmetria tetraedrica, degli orbitali atomici che danno luogo ai legami covalenti.



SOLIDI IONICI E COVALENTI

- Il legame ionico e covalente rappresentano due casi limiti.
- In molti casi c'è una contemporanea presenza dei due caratteri: legame misto ionico-covalente.
- Possibile stimare la frazione di legame ionico in un solido:

$$\%_{\text{ionico}} = \left[1 - \exp\left(-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}\right) \right] 100$$



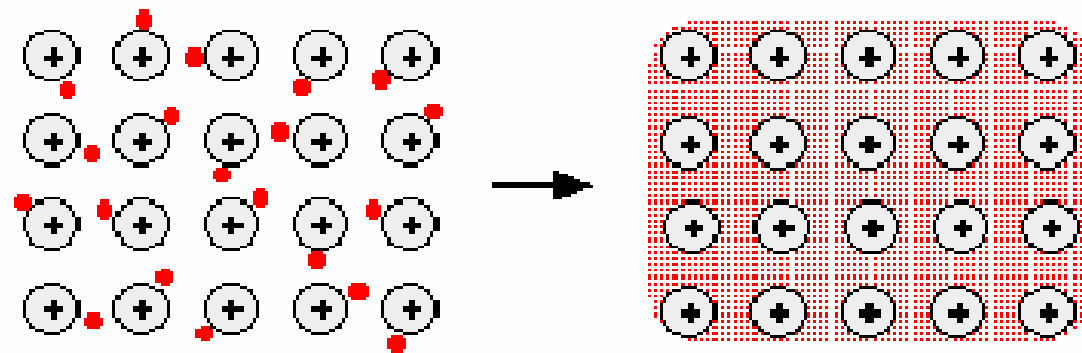
LEGAME METALLICO

- Legame tipico negli elementi metallici (Cu, Au, Ag) e nelle leghe metalliche (ottoni, acciai).
- χ modesta e $\Delta(\chi)$ piccola.
- Formazione di un unico, enorme orbitale molecolare che raccoglie gli elettroni di valenza di tutti gli atomi.



LEGAME METALLICO

- Ciascun atomo perde gli elettroni di valenza; gli ioni si dispongono con coordinazione molto alta (12 o 8).
- Modello del gas elettronico;
- Questi elettroni sono "liberi" di muoversi sotto l'influsso di un campo elettrico esterno $\Rightarrow$ conducibilità elettrica molto elevata.

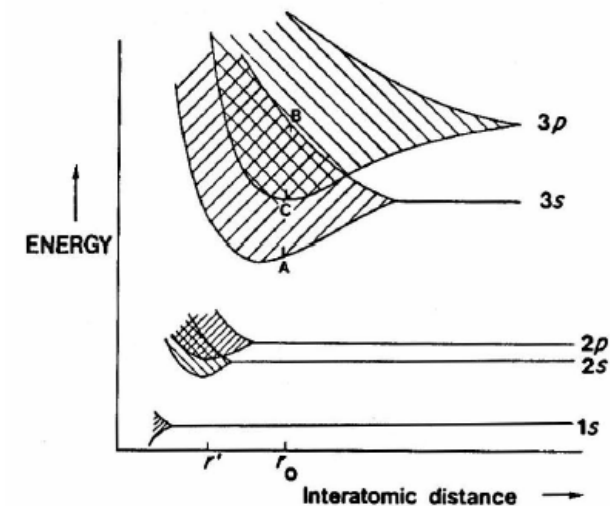
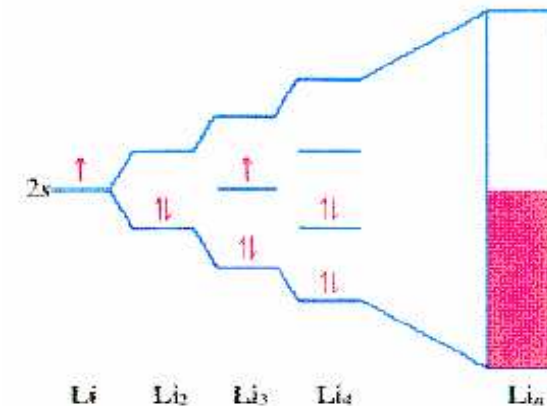




MODELLO DELLE BANDE ENERGETICHE



- N atomi di Li $1s^2 2s^1$ si avvicinano a formare il litio metallico;
- Singoli orbitali atomici si modificano (sovrappongono) come nelle molecole (teoria MO).
- 1 cm^3 di Li $\Rightarrow \approx 10^{24}$ atomi di litio e $\approx 10^{24}$ elettroni di valenza.
- Livelli energetici discreti ma strettamente ravvicinati $\Rightarrow$ distribuzione "quasi continua" detta *banda energetica di valenza* (BV).
- Banda superiore a BV è la *banda di conduzione* BC.
- Gli elettroni dei livelli interni non sono coinvolti nel processo.

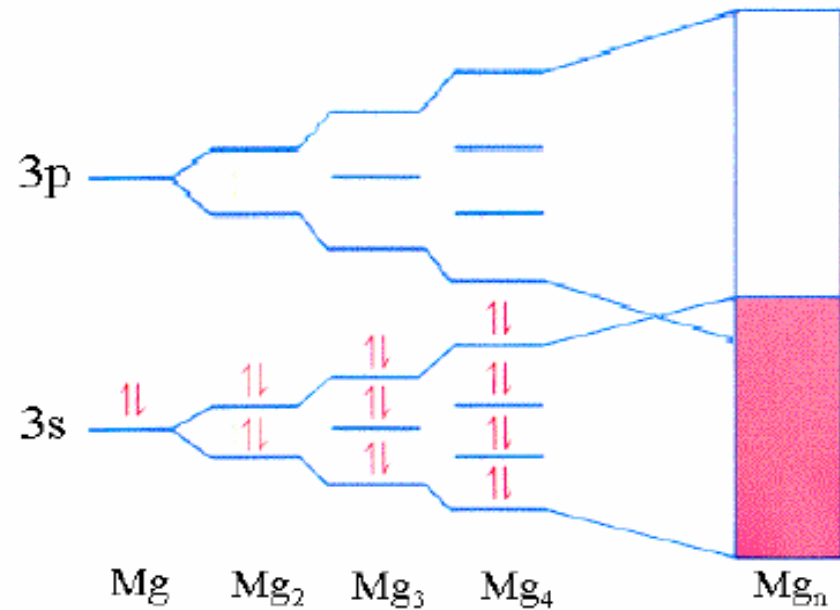




MODELLO DELLE BANDE ENERGETICHE



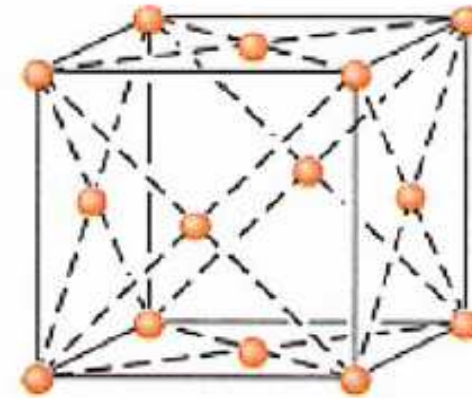
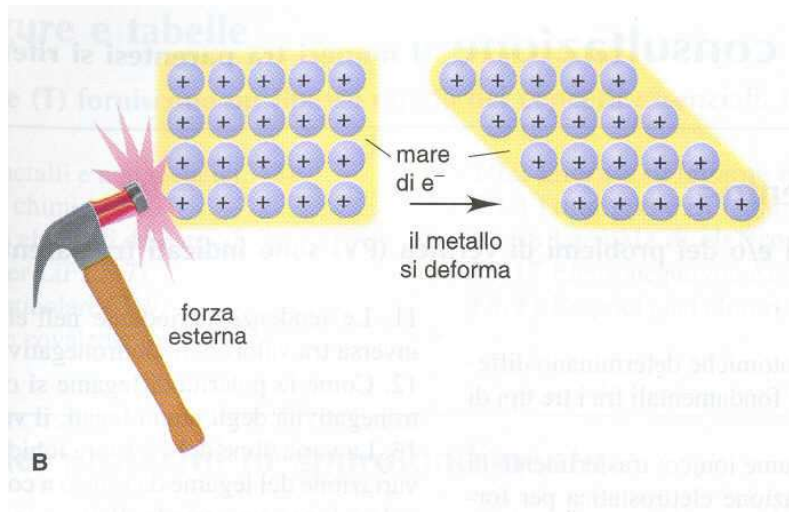
- Disposizione degli elettroni di valenza per metalli bivalenti (Mg).
- Per Mg la banda 3p, banda di conduzione (BC) è parzialmente sovrapposta a BV.





PROPRIETÀ DEI METALLI

- Le proprietà dei metalli sono spiegate da:
 - Elettroni “liberi” nella BV o BC (gas elettronico);
 - Struttura degli atomi compatta e cristallina .



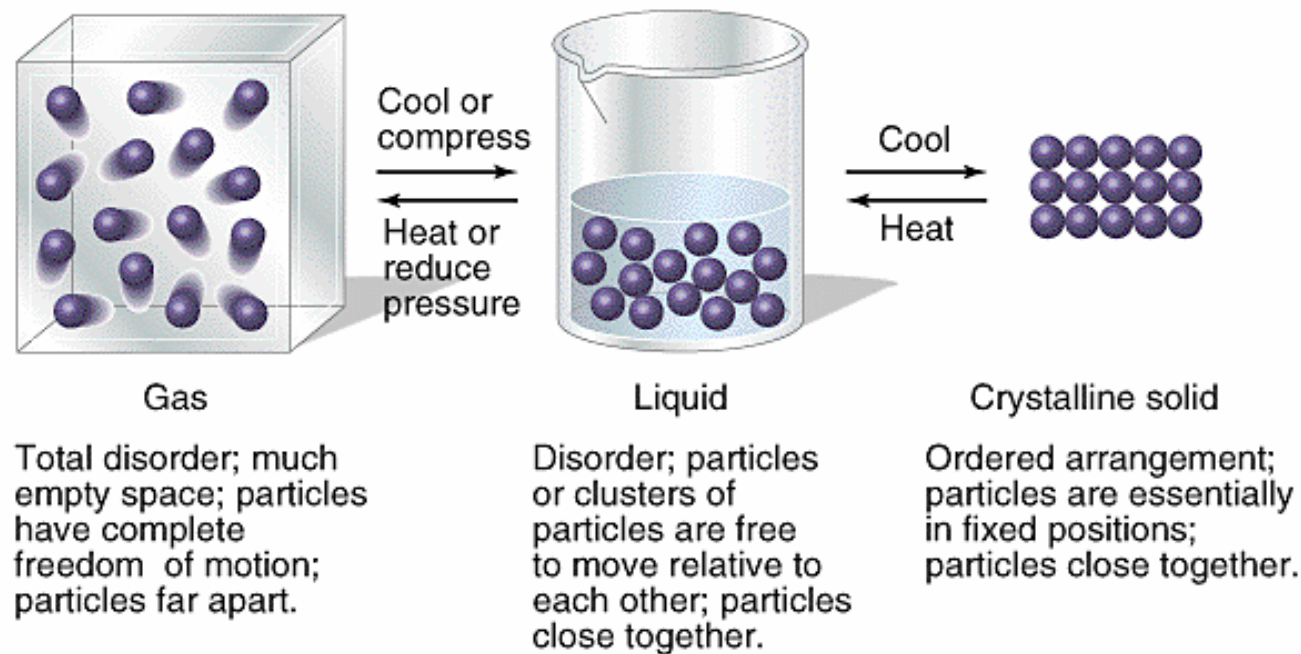
Cubico a facce centrate (Cu, Au)



STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA



- **Solido**: particelle in posizioni fisse, ravvicinate ed ordinate nello spazio.
- **Liquido**: particelle ravvicinate ma libere di scorrere.
- **Gassoso**: particelle totalmente disordinate.

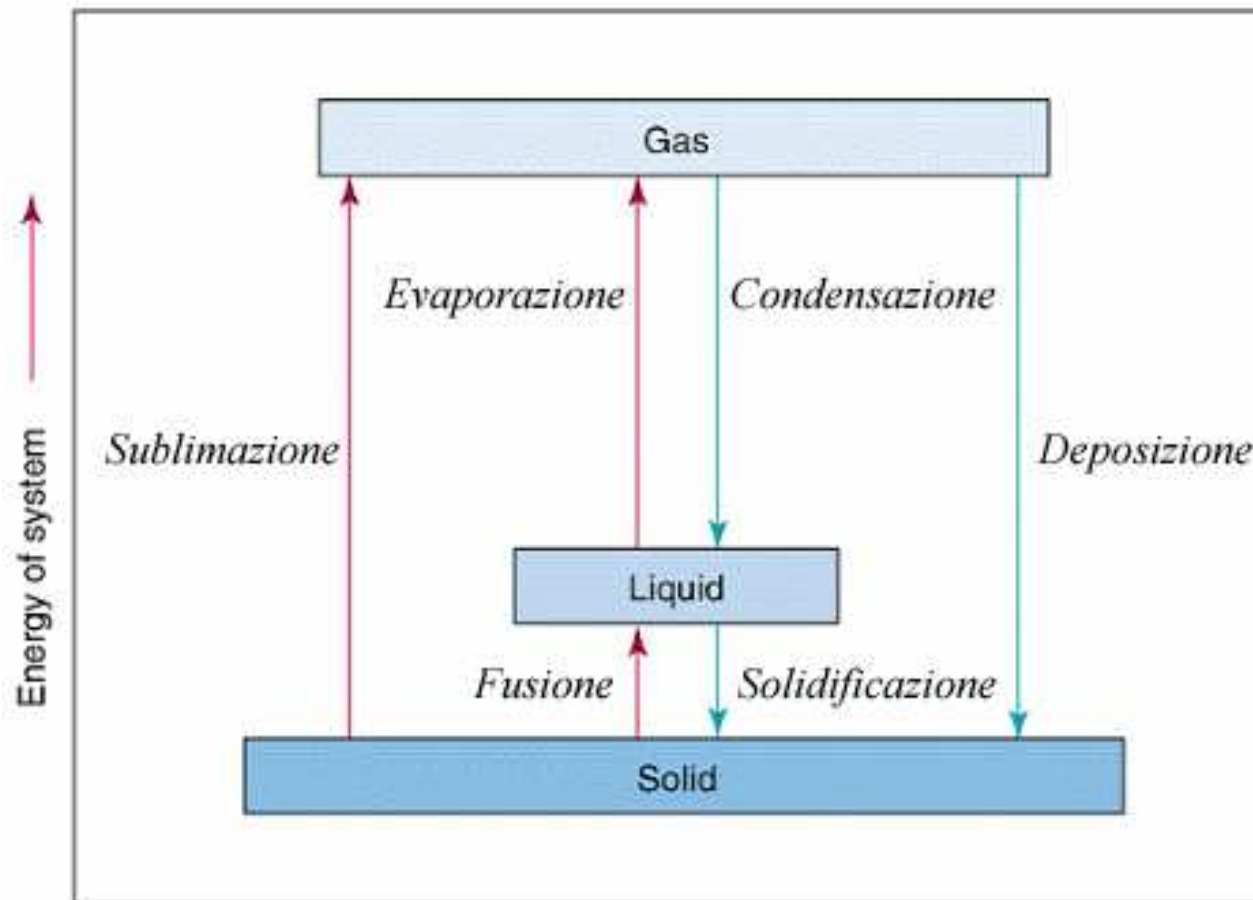




STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA



- Trasformazioni di fase





STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA

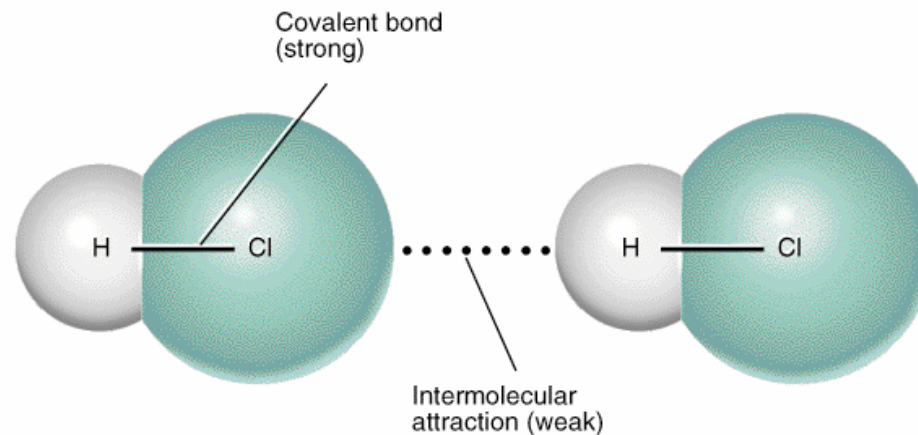


- Composti ionici: sempre solidi a temperatura ambiente;
- Metalli: quasi sempre solidi a temperatura ambiente (eccezione Hg);
- Composti molecolari: non c'è una regola precisa.



FORZE INTERMOLECOLARI

- Mantengono le particelle ravvicinate negli stati condensati.
- Forze intermolecolari molto minori di quelle intramolecolari (covalente).
- Condensazione e solidificazione: formazione di legami intermolecolari.
- Ebollizione e sublimazione: rottura di legami intermolecolari.





FORZE INTERMOLECOLARI

- Forze di dispersione di London:
 - Attrazione per dipoli indotti (sempre presente).

- Interazione dipolo-dipolo:
 - Esempio di attrazione tra molecole polari;
 - Legame idrogeno:
 - H₂O e sue proprietà particolari;

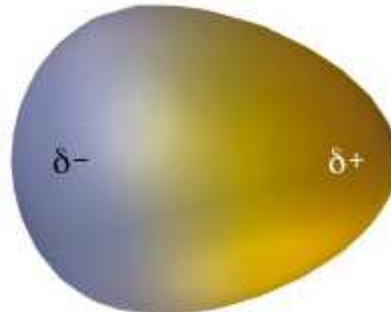


FORZE DI LONDON

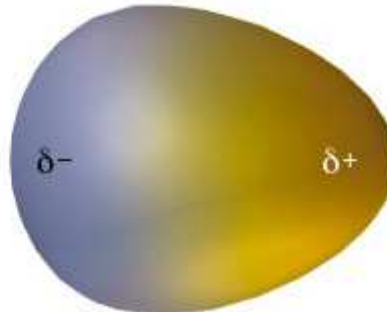
- La più debole delle forze intermolecolari;
- Possibile tra molecole molto ravvicinate;
- Il nucleo di una molecola attrae gli elettroni dell' altra molecola $\Rightarrow$ distorsione momentanea della nuvola elettronica con formazione di dipolo istantaneo.



(a) Unpolarized molecule



(b) Instantaneous dipole



(c) Induced dipole



FORZE DI LONDON

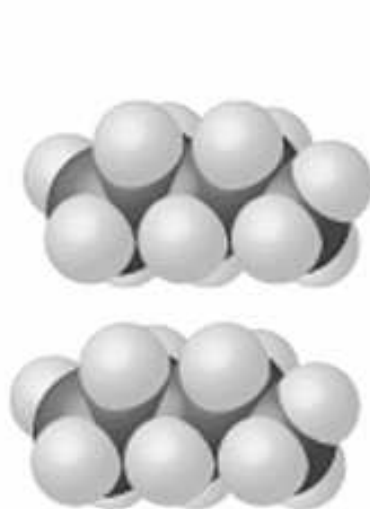
- Polarizzabilità della molecole:
 - Dimensioni: molecole più grandi $\Rightarrow$ più elettroni $\Rightarrow$ fluttuazioni più intense
 - Geometria: molecole "sferiche" $\Rightarrow$ meno atomi partecipano al fenomeno $\Rightarrow$ interazione minore



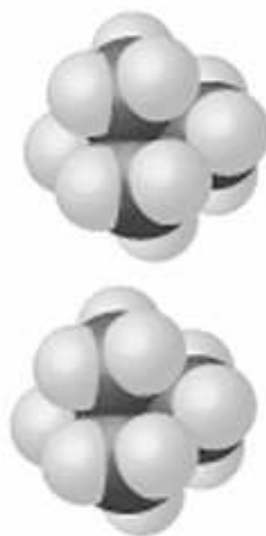


FORZE DI LONDON

- Effetto della dimensione delle molecole
- Esempio di due pentani (C_5H_{12}) e di composti CX_4 .



n-Pentane
(bp = 309.4 K)



Neopentane
(bp = 282.7 K)

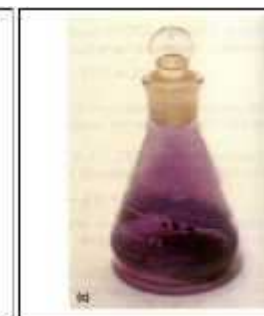
Composto	T_{ebolliz}
CH_4	-162 °C
CF_4	-128 °C
CCl_4	77 °C
CBr_4	190 °C



Cloro (gas)



Bromo (liquido e vapori)



Iodio (solido e vapori)

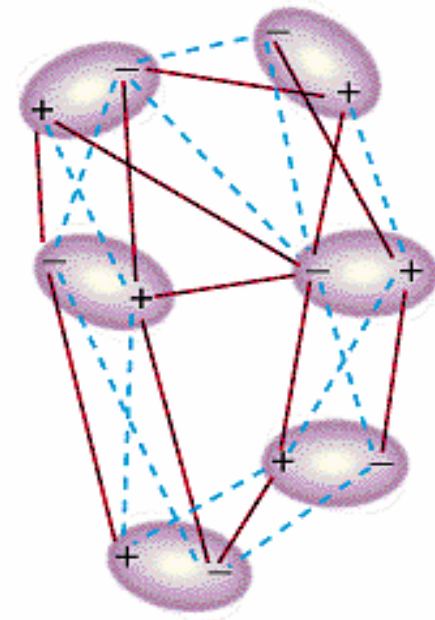


INTERAZIONE DIPOLO-DIPOLO

- Interazione tra molecole polari.
- Interazione a corto raggio

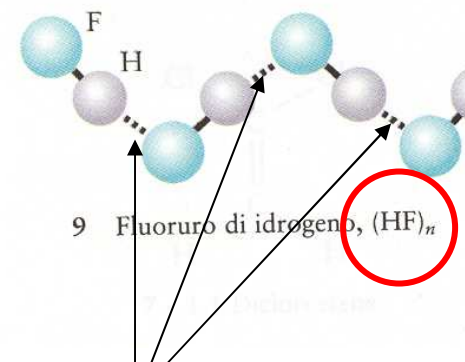
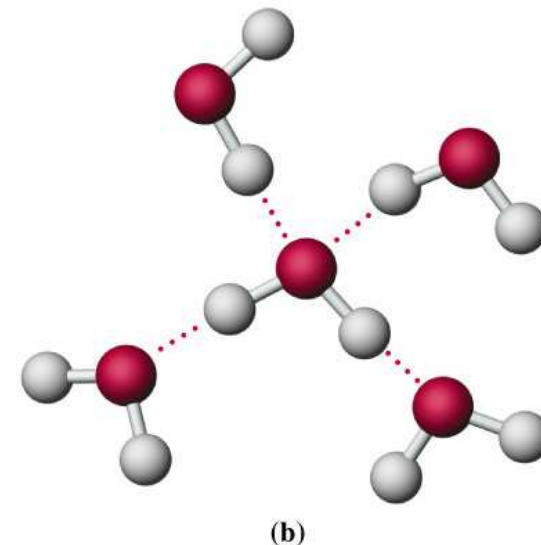
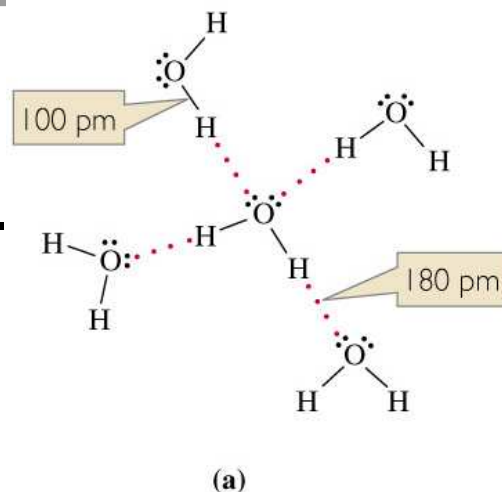


Attraction ———
Repulsion - - - -



LEGAME IDROGENO

- Caso particolare di dipolo-dipolo; H è legato a F, O e N (alta χ e piccola dimensione).
- Sperimentalmente le forze sono molto superiori al prevedibile.
- H legato a elementi molto elettronegativi diventa $H^{+\delta}$, con la carica parziale che permette il legame a ponte (polimerizzazione).
- Il legame è forte per essere intermolecolare: 15-25 kJ/mol.

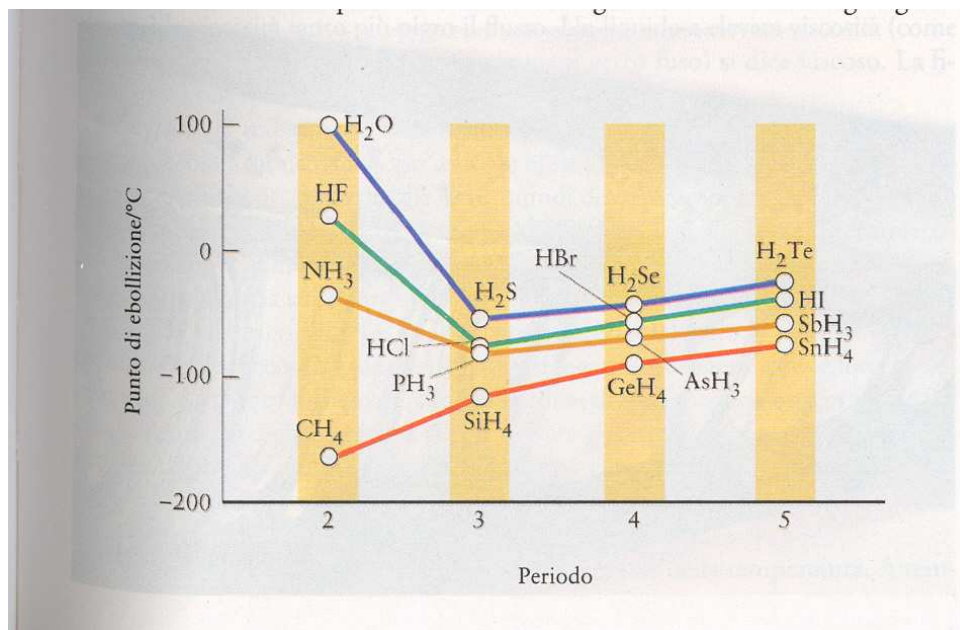


Legami a ponte



LEGAME IDROGENO

- Alcune importanti conseguenze del legame idrogeno:
 - T_{eb} dell' acqua (200°C superiore);
 - T_{fusione} dell' acqua (100°C superiore);
 - Ghiaccio meno denso dell' acqua liquida;
 - Piegamento delle molecole delle proteine (elica DNA);





STATO LIQUIDO

- Stato della materia caratterizzato da volume proprio (incomprimibilità) e forma non propria;
- Densità del liquido 100–1000 volte maggiore del gas; solo leggermente minore (max 10 %) del solido.



STATO LIQUIDO

- Forze secondarie spiegano molte proprietà dei liquidi:
 - Temperatura di ebollizione normale
 - Tensione superficiale
 - Tensione di vapore
 - Viscosità

PROPRIETÀ DEI LIQUIDI



- **Tensione di vapore:**
pressione esercitata dal
vapore emesso da un
liquido in condizioni di
equilibrio.

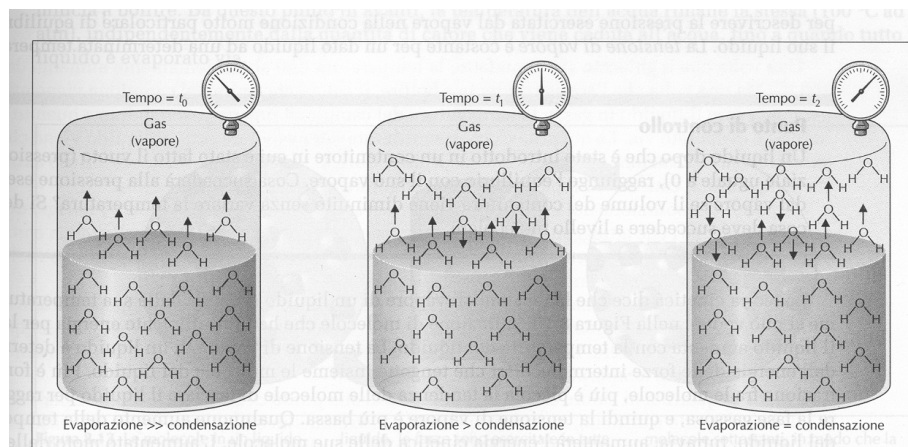
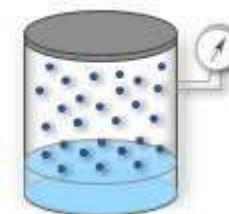
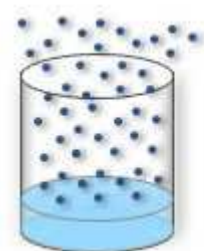
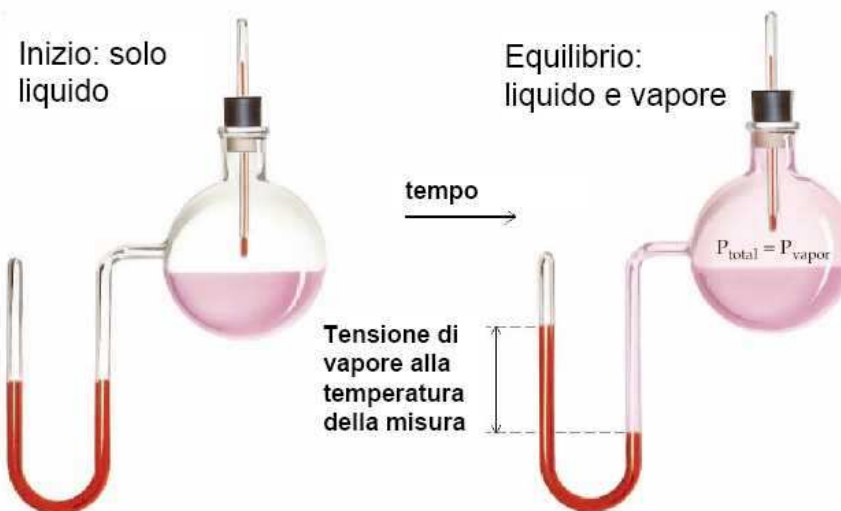


Figura 8.11 Il cambiamento di pressione esercitata dal vapore nel tempo. La tensione di vapore di un liquido è in equilibrio con la pressione parziale del gas (o del vapore) che si accumula sopra al liquido in un contenitore chiuso ad una data temperatura.



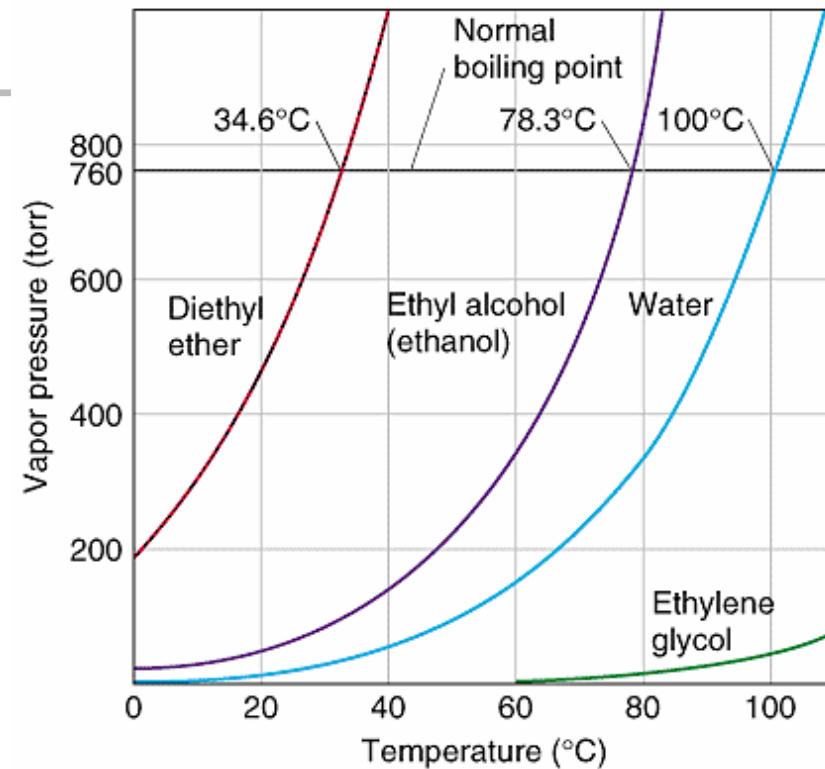
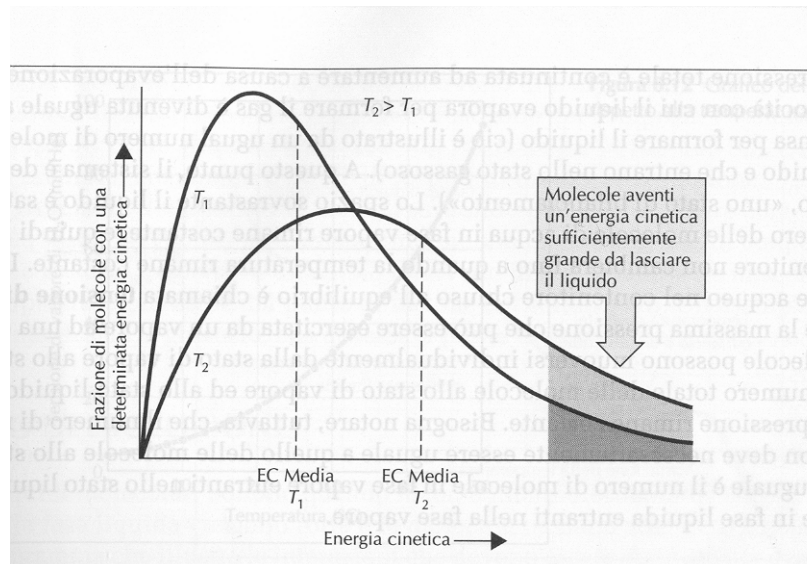


PROPRIETÀ DEI LIQUIDI



■ *Tensione di vapore:*

- Aumenta fortemente con la temperatura;
- Se $p^\circ = p_{\text{est}}$ si ha ebollizione.

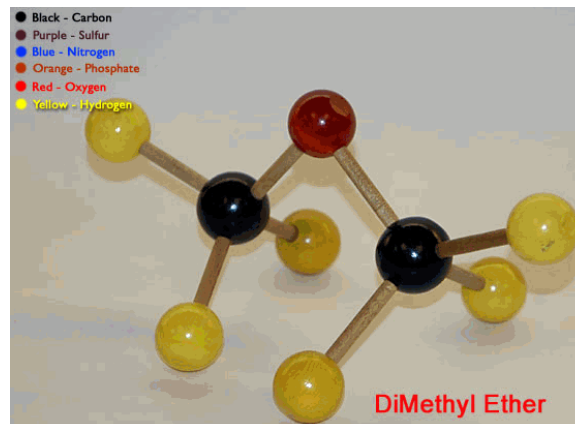




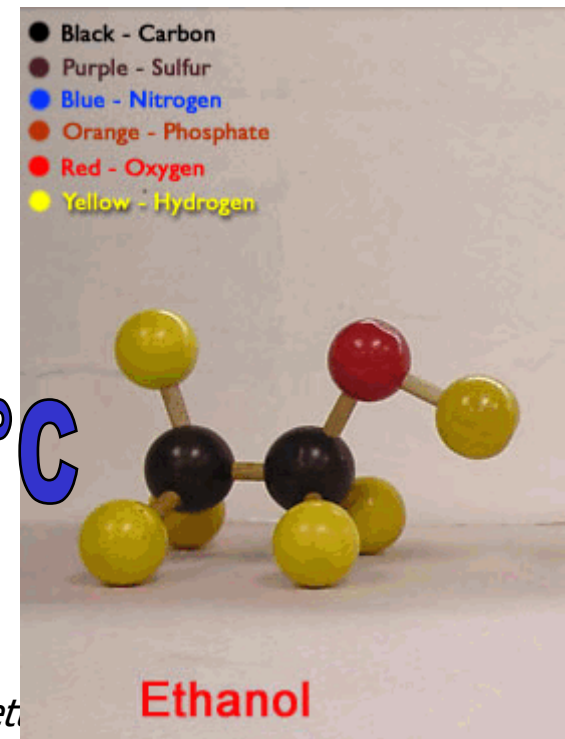
PROPRIETÀ DEI LIQUIDI

- Che ruolo hanno le forze secondarie sulla tensione di vapore?
- Esempio dell'etere dimetilico (C_2H_6O) e dell'alcol etilico (C_2H_6O)
- Effetto sulla T_{eboll}

-23.7 °C



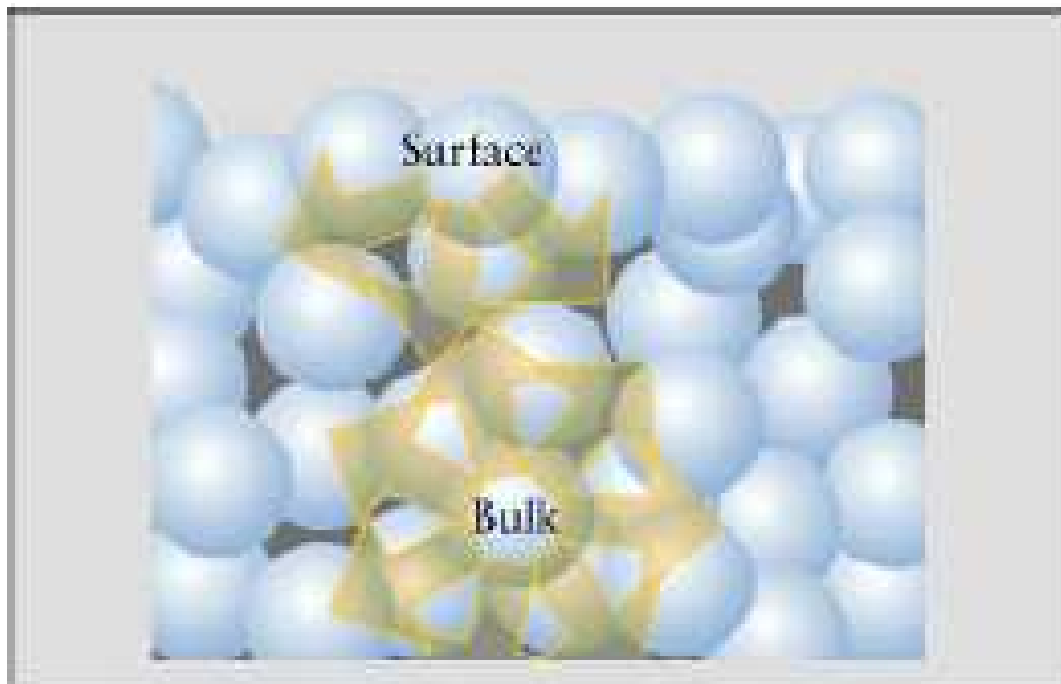
78.4 °C





PROPRIETÀ DEI LIQUIDI

- ***Tensione superficiale***: energia specifica per aumentare la superficie di un liquido. Particelle in superficie attratte verso l'interno del liquido.



Che ruolo hanno le forze secondarie?

Il mercurio liquido ha una grandissima tensione superficiale.



PROPRIETÀ DEI LIQUIDI

- *Tensione superficiale*: confronto tra acqua e mercurio.

figura 12.20 Forma del menisco formato dall'acqua o dal mercurio in un tubo di vetro.

L'acqua presenta un menisco concavo in un tubo di vetro perché le forze adesive (legami idrogeno) tra le molecole di H_2O e i gruppi $O-Si-O$ sono *più forti* delle forze coesive (legami idrogeno) nell'acqua. **B.** Il mercurio presenta un menisco convesso in un tubo di vetro perché le forze coesive (legame metallico) nel mercurio sono *più forti* delle forze adesive (forze di dispersione) tra il mercurio e il vetro.

