

## Corso di Studi di Fisica Corso di Chimica

Luigi Cerruti  
www.minerva.unito.it



Lezioni 11-12  
2010

## Programma: a che punto siamo?

ARGOMENTI	N. LEZIONI	TEORIA*	ESERCIZI
<b>Proprietà dell'atomo e sistema periodico</b>	6	6	
<b>Nomenclatura e reazioni</b> <i>Bilanciamento e stechiometria delle reazioni</i>	4	3	1
<b>Legame chimico</b>	4	4	
<b>Proprietà dei gas e dei solidi</b> <i>Leggi dei gas e stechiometria</i>	4	3	1
<b>Termodinamica</b> <i>Entalpia, energia libera di Gibbs</i>	6	5	1
<b>Elettrochimica</b> <i>Celle galvaniche, legge di Faraday, equazione di Nernst</i>	5	4	1
<b>Liquidi, diagrammi di stato, soluzioni</b> <i>Proprietà colligative</i>	5	4	1
<b>Equilibrio chimico e cinetica chimica</b>	4	4	
<b>Proprietà chimiche delle soluzioni</b> <i>Prodotto di solubilità, pH e stechiometria</i>	4	3	1
<b>Elementi di chimica inorganica</b>	6	6	
Totali	48	42	6

\*IN TUTTE LE LEZIONI TEORICHE SARANNO DATI ESEMPI DI POSSIBILI DOMANDE D'ESAME

## I legami chimici

- Un volume di gas, una certa quantità di soluzione, un cristallo sono esempi di sistemi reali – quelli con cui abbiamo a che fare nella vita quotidiana o in laboratorio.
- La parte della chimica che si interessa dei 'legami' intende dare una risposta ad alcune precise domande:
  - **perché gli atomi si uniscono per formare molecole poliatomiche e ioni poliatomici?**
  - **cosa intendiamo per cristallo ionico?**
- Sono possibili molte altre domande (ad es. perché i metalli conducono la corrente elettrica?), ma i modelli fondamentali di legame chimico – covalente e ionico – sono le risposte alle due domande che abbiamo posto qui.

## Funzioni di stato

- In termodinamica, una **funzione di stato** è una grandezza fisica o proprietà di un sistema che dipende solamente dallo stato iniziale e finale, e non dal particolare cammino seguito per arrivarvi.
- Una funzione di stato descrive perciò lo stato di equilibrio di un sistema; per esempio,
  - il volume **V**
  - la pressione **p**
  - la temperatura **T**
  - l'energia interna **E**
  - l'entalpia **H**
  - l'entropia **S**
  - l'energia libera di Gibbs **G**

Sono "quantità di stato", dal momento che **descrivono quantitativamente lo stato di equilibrio** di un sistema termodinamico
- Grandezze fisiche come il lavoro meccanico **w** e il calore **q**, invece, sono dette **funzioni di processo** (o funzioni di trasformazione) dal momento che **descrivono quantitativamente la transizione** tra differenti stati di equilibrio di un sistema termodinamico.

## Entalpia

### Un'utile funzione di stato

- Definiamo l'entalpia H con la relazione:  
$$H = E + pV$$
- Dato che E, p, e V sono funzioni di stato anche H è una funzione di stato
- Come vedremo successivamente questa definizione è tale per cui  $q_p$ , il calore scambiato da un sistema a pressione costante, è dato dalla relazione:  
$$q_p = \Delta H$$
- Questa relazione è utilissima, in quanto molte reazioni sono condotte a  $p = \text{cost}$ , e in questa situazione sperimentale  $q_p$  è una funzione di stato ed è uguale alla variazione entalpica del sistema

## Reazioni e calore (I)

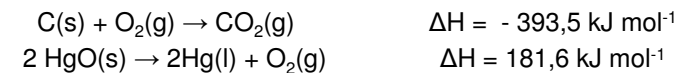
- Una reazione è sempre accompagnata da emissione o assorbimento di calore da parte del sistema in cui si realizza la reazione
- Consideriamo la reazione:  
$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + \text{calore}$$
- Se la reazione è condotta a 25°C il calore emesso è di 393,5 kJ mol<sup>-1</sup>.
- Per una reazione che avviene a pressione costante  $q_p = \Delta H$ , possiamo quindi scrivere:  
$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \Delta H = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$
- Il segno meno indica che si tratta di energia persa dal sistema (sotto forma di calore)

## Reazioni e calore (II)

- Consideriamo la reazione:  
$$2 \text{HgO}(s) + \text{calore} \rightarrow 2\text{Hg}(l) + O_2(g)$$
- Se la reazione è condotta a 25°C il calore necessario per decomporre due moli di HgO è di 181,6 kJ mol<sup>-1</sup>.
- Per una reazione che avviene a pressione costante  $q_p = \Delta H$ , possiamo quindi scrivere:  
$$2 \text{HgO}(s) \rightarrow 2\text{Hg}(l) + O_2(g) \quad \Delta H = 181,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$
- Qui il segno più (sottinteso) indica che si tratta di energia acquistata dal sistema (sotto forma di calore)

## Reazioni e calore (III)

- Abbiamo considerato due reazioni:



- Nella prima abbiamo  **$\Delta H < 0$**  reazione **esotermica**
- Nella seconda abbiamo  **$\Delta H > 0$**  reazione **endotermica**

## Energie di legame

### Una possibile classificazione

**Legami forti**

- Legame ionico
- Legame covalente → (Energia di legame 50-150 Kcal/mol)
- Legame metallico

210-630 kJ mol<sup>-1</sup>

Interazioni tra atomi o ioni in aggregati poliatomici

**Legami deboli**

- Legame a idrogeno → 2.5-10 Kcal/mol
- Interazioni di Van der Waals → 0.5-1 Kcal/mol

10-40 kJ mol<sup>-1</sup>  
2-4 kJ mol<sup>-1</sup>

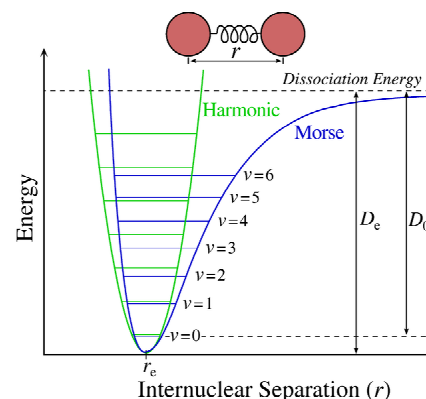
Interazioni tra molecole o atomi che determinano lo stato di aggregazione della sostanza

1 kcal mol<sup>-1</sup> = 4,1840 kJ mol<sup>-1</sup>

Fonte: <http://dicasm.ing.unibo.it/finelli/lucidi/legamechimico.pdf>

## Energia di legame

### Il caso delle molecole biatomiche



$D_e$  è il minimo di energia rispetto ai nuclei separati  
 $D_0$  è l'energia di dissociazione rispetto al livello più basso dell'oscillatore quantistico

- Nel caso di molecole biatomiche come H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>, HF, l'energia di legame corrisponde all'energia  $D_0$  necessaria per dissociare la molecola
- Qualche dato:
  - H<sub>2</sub> 435 kJ mol<sup>-1</sup>
  - Li<sub>2</sub> 105 kJ mol<sup>-1</sup>
  - N<sub>2</sub> 942 kJ mol<sup>-1</sup>
  - HF 564 kJ mol<sup>-1</sup>

## Energia di legame

### Valori 'medi' per molecole complesse

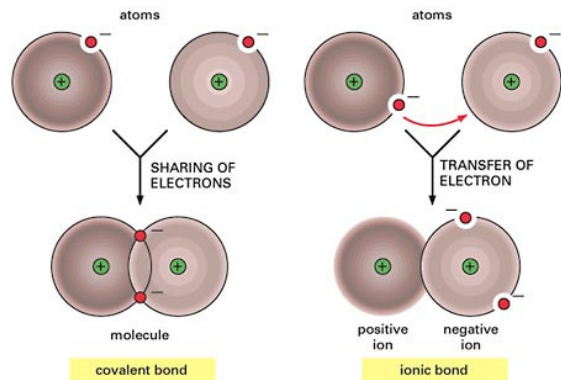
- Il metano ha 4 legami C-H e le energie di dissociazione sono:
  - 435 kJmol<sup>-1</sup> per D(CH<sub>3</sub>-H),
  - 444 kJmol<sup>-1</sup> per D(CH<sub>2</sub>-H),
  - 444 kJmol<sup>-1</sup> per D(CH-H)
  - 339 kJmol<sup>-1</sup> per D(C-H)
- L'energia di legame media è 414 kJmol<sup>-1</sup>
- L'energia di legame per il legame C-H dipende dalla struttura della molecola in cui si trova il legame

## Distanza di legame

Molecola	$d$ (Å)	Molecola	$d$ (Å)
H <sub>2</sub>	0.74		
N <sub>2</sub>	1.10	HF	0.92
O <sub>2</sub>	1.21	HCl	1.27
F <sub>2</sub>	1.42	HBr	1.41
Cl <sub>2</sub>	1.99	HI	1.61
Br <sub>2</sub>	2.28		
I <sub>2</sub>	2.67		

- I legami fra una coppia di atomi hanno una lunghezza abbastanza costante, indipendente dalla complessità della molecola a cui appartengono. Per l'O-H si hanno i seguenti valori
  - acqua: 0,96 Å
  - acqua ossigenata 0,97 Å
  - metanolo 0,96 Å
  - ossidrilie 0,97 Å

# I modelli fondamentali di legame



# Legame ionico

## Un bilancio energetico

Na •  $r = 0.186 \text{ nm}$

Cl •  $r = 0.099 \text{ nm}$

Forming ionic bond

5.14 eV Ionization energy

-3.62 eV Electron affinity

-6.10 eV Coulomb attraction

-4.58 eV

But the dissociation energy of NaCl is measured to be -4.26 eV. The difference is +0.32 eV attributed to Pauli repulsion.

Na<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>  $r = 0.181 \text{ nm}$

0.236 nm

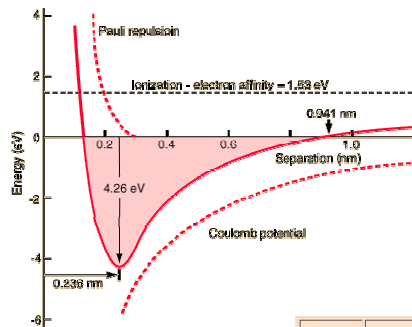
Electric potential energy

$$\frac{-Ke^2}{r} = \frac{-1.44 \text{ eV nm}}{0.236 \text{ nm}} = -6.1 \text{ eV}$$

Fonte: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/molecule/boneng.html#c1>

# Legame ionico

## Un modello con la repulsione di Pauli



Le energie in gioco

$$E^+ + E^- - \frac{Ke^2}{r} + C \frac{e^{-\alpha r}}{r} = E_{\text{dissociation}}$$

Ionization energy    Electron affinity    Coulomb attraction of ions    Pauli repulsion energy

Le costanti C ed  $\alpha$  dell'energia di repulsione di Pauli sono determinate sulla base dei dati sperimentali delle altre energie

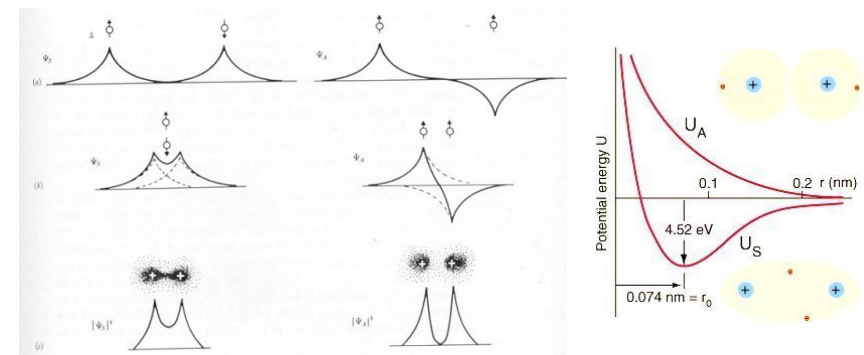
Diagramma per NaCl

Molecule	Ionization Energy (eV) Positive ion	Electron affinity (eV) Negative ion	Dissociation Energy (eV)	Equilibrium Separation (nm) (Bond length)	Coulomb Energy (eV) at Equilibrium	Pauli Repulsion (eV) for Energy Balance
NaCl	5.14	3.62	4.27	0.236	6.10	0.31
NaF	5.14	3.41	5.38	0.193	7.46	0.35
KCl	4.34	3.62	4.49	0.267	5.39	0.19
KBr	4.34	3.37	3.94	0.282	5.11	0.20

Vedi appunti

# Il legame più semplice

## Due atomi di idrogeno

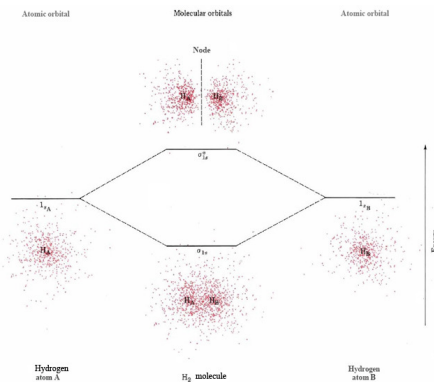


Due atomi di idrogeno in avvicinamento con elettroni con spin opposto formano un legame  
 Due atomi con elettroni con spin eguale si respingono

# La molecola di idrogeno

## Il modello degli orbitali molecolari

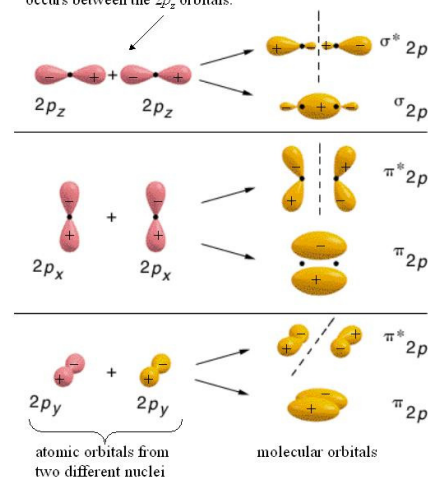
- Un orbitale molecolare è una funzione d'onda approssimata ottenuta mediante la combinazione lineare di orbitali atomici centrati su nuclei diversi:
  - $1s(H_A)$  sia l'orbitale atomico occupato dell'atomo  $H_A$
  - $1s(H_B)$  sia l'orbitale atomico occupato dell'atomo  $H_B$
- Sono possibili due combinazioni lineari:
  - $\sigma = c [1s(H_A) + 1s(H_B)]$
  - $\sigma^* = c [1s(H_A) - 1s(H_B)]$
  - $c$  è una costante di normalizzazione



$\sigma$  è un orbitale legante  
 $\sigma^*$  è un orbitale antilegante

### Molecular orbitals from 2p atomic orbitals

2p atomic orbitals give rise to both  $\sigma$  and  $\pi$  type molecular orbitals. The strongest overlap occurs between the  $2p_z$  orbitals.



### La combinazione lineare degli orbitali p

Le due combinazioni lineari  $2p_z(A) \pm 2p_z(B)$  portano a due orbitali  $\sigma$ , legante ed antilegante

Attenzione: le combinazioni lineari

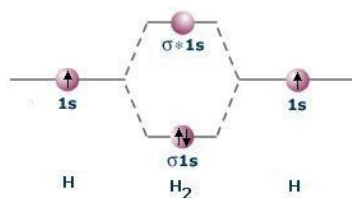
$$\pi_{2p} = 2p_x(A) + 2p_x(B)$$

$$\pi_{2p} = 2p_y(A) + 2p_y(B)$$

danno identiche distribuzioni elettroniche

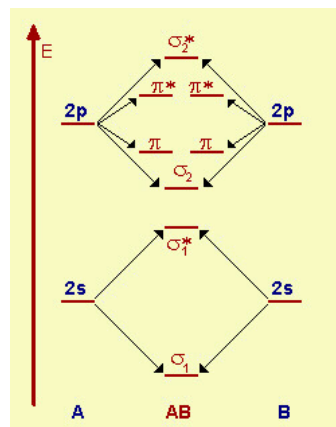
Le due funzioni appartengono ad uno stesso livello energetico 'degenerare'

## Il modello degli orbitali molecolari



Schema delle combinazioni lineari e dei livelli energetici degli orbitali 1s della molecola di idrogeno

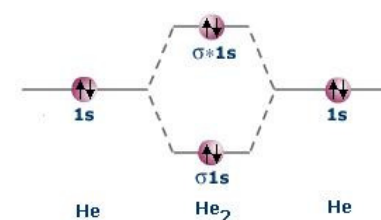
Questo schema è valido per tutte le molecole biatomiche omonucleari



Schema generale delle combinazioni lineari e dei livelli energetici degli orbitali 2s e 2p per molecole biatomiche

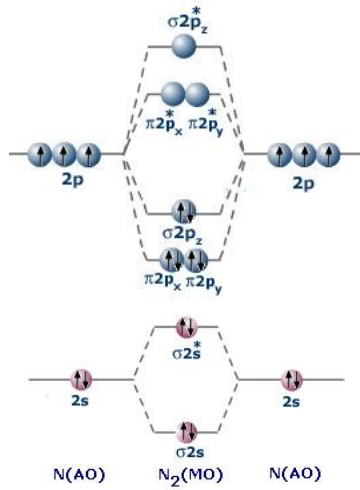
## L'impossibile molecola dell'elio

### L'ordine di legame



- I quattro elettroni 1s vanno ad occupare un orbitale legante e un orbitale antilegante (con distribuzione elettronica nulla a metà della distanza interatomica): non contribuiscono al legame molecolare
- Definiamo **ordine di legame** la **differenza fra il numero di elettroni leganti ed elettroni antileganti diviso due**
- L'ordine di legame della molecola di elio è zero

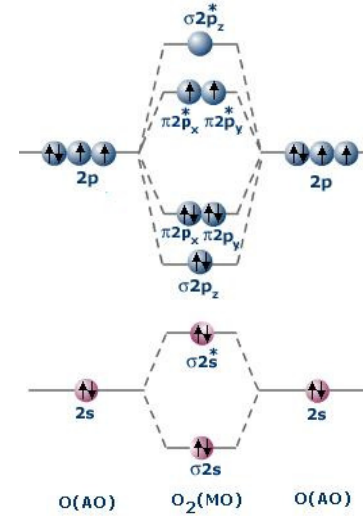
## La molecola dell'azoto L'ordine di legame



Questa successione dei livelli generati dagli orbitali p è comune agli atomi di B, C, N

- I quattro elettroni 2s vanno ad occupare un orbitale legante e un orbitale antilegante (con distribuzione elettronica nulla a metà della distanza intra-atomica): non contribuiscono al legame molecolare
- I sei elettroni 2p occupano i due orbitali  $\pi$  degeneri,  $\pi 2p_x$  e  $\pi 2p_y$ , entrambi leganti, e l'orbitale  $\sigma 2p_z$ , pure legante.
- Ricordiamo che l' **ordine di legame** è la differenza fra il numero di elettroni leganti ed elettroni antileganti diviso due
- L' ordine di legame della molecola di azoto è 3

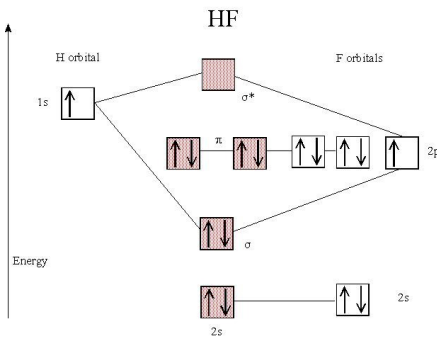
## La molecola dell'ossigeno Proprietà paramagnetiche



Questa successione dei livelli generati dagli orbitali p è comune agli atomi di O, F

- I quattro elettroni 2s vanno ad occupare orbitali leganti e antileganti (con distribuzione elettronica nulla a metà della distanza interatomica): non contribuiscono al legame molecolare
- Sei degli otto elettroni 2p occupano i due orbitali  $\pi$  degeneri,  $\pi 2p_x$  e  $\pi 2p_y$ , entrambi leganti, e l'orbitale  $\sigma 2p_z$ , pure legante. I rimanenti due elettroni si collocano nei due orbitali degeneri  $\pi 2p_x^*$  e  $\pi 2p_y^*$ .
- Questa configurazione elettronica ha due conseguenze:
  - L'ordine di legame della molecola di ossigeno è 2
  - Avendo due elettroni spaiati la molecola di ossigeno ha **proprietà paramagnetiche**

## Molecole eteroatomiche HF



- La forte diversità dei livelli energetici fa sì che l'1s dell'idrogeno possa interagire solo con un orbitale 2p del fluoro
- I rimanenti 4 elettroni p e gli elettroni 1s e 2s del fluoro non partecipano al legame

## Una tabella riassuntiva

Molecola	Configurazione	Ordine di legame	Energia di legame ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	Distanza di legame (pm)
$\text{H}_2$	$\sigma^2$	1	435	74
$\text{He}_2$	$\sigma^2\sigma^{*2}$	0	–	–
$\text{Li}_2$	$\sigma^2$	1	105	267
$\text{Be}_2$	$\sigma^2\sigma^{*2}$	0	–	–
$\text{B}_2$	$\sigma^2\sigma^{*2}\pi^2$	1	289	159
$\text{C}_2$	$\sigma^2\sigma^{*2}\pi^4$	2	628	131
$\text{N}_2$	$\sigma_1^2\sigma_1^{*2}\pi^4\sigma_2^2$	3	942	110
$\text{O}_2$	$\sigma_1^2\sigma_1^{*2}\sigma_2^2\pi^4\pi^{*2}$	2	494	121
$\text{F}_2$	$\sigma_1^2\sigma_1^{*2}\sigma_2^2\pi^4\pi^{*4}$	1	155	142