

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

$$H = E + pV$$

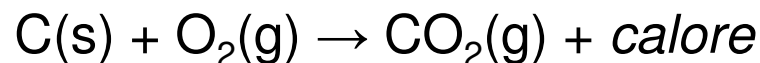
- Dato che E , p , e V sono funzioni di stato anche H è una funzione di stato
- Come vedremo successivamente questa definizione è tale per cui q_p , il calore scambiato da un sistema a pressione costante, è dato dalla relazione:

$$q_p = \Delta H$$

- 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 eguale 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:



- Se la reazione è condotta a 25°C il calore emesso è di 393,5 kJ mol⁻¹.
- Per una reazione che avviene a pressione costante $q_p = \Delta H$, possiamo quindi scrivere:



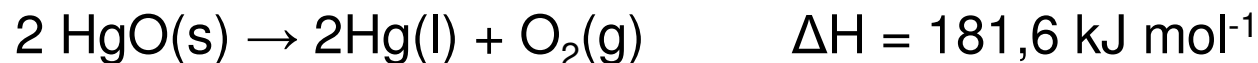
- Il segno meno indica che si tratta di energia persa dal sistema (sotto forma di calore)

Reazioni e calore (II)

- Consideriamo la reazione:



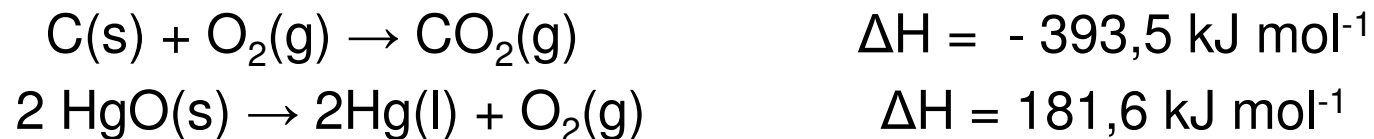
- Se la reazione è condotta a 25°C il calore necessario per decomporre due moli di HgO è di 181,6 kJ mol⁻¹.
- Per una reazione che avviene a pressione costante $q_p = \Delta H$, possiamo quindi scrivere:



- 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

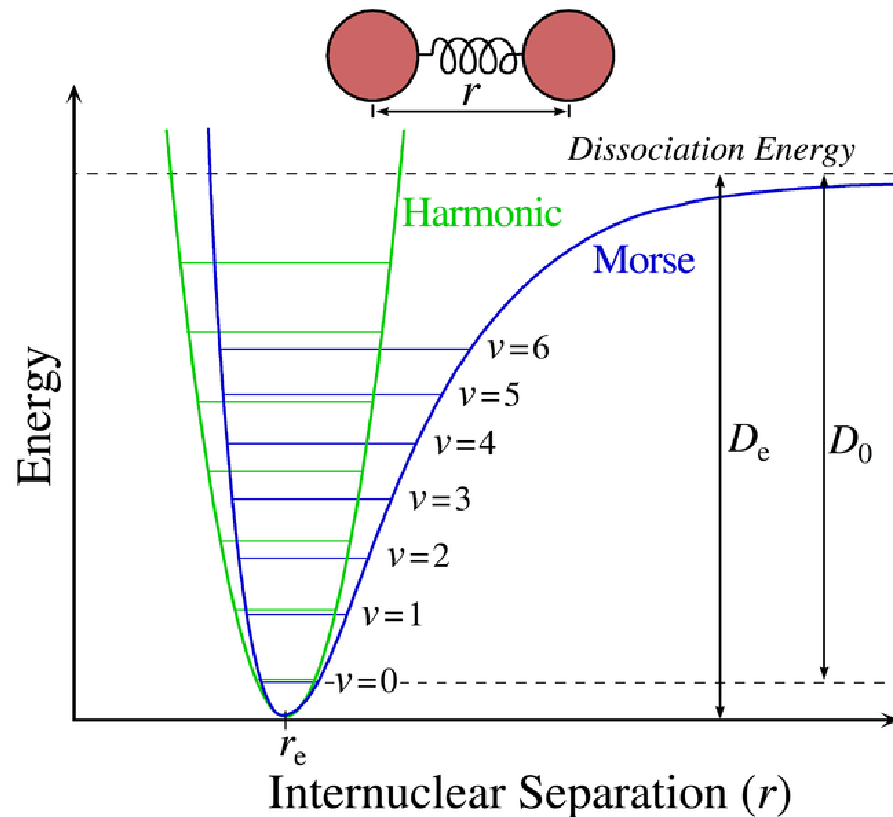


1 kcal mol⁻¹ = 4,1840 kJ mol⁻¹

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

Energia di legame

Il caso delle molecole biatomiche



- Nel caso di molecole biatomiche come H_2 , O_2 , Li_2 , HF , l'energia di legame corrisponde all'energia D_0 necessaria per dissociare la molecola
- Qualche dato:
 - H_2 435 kJ mol^{-1}
 - Li_2 105 kJ mol^{-1}
 - N_2 942 kJ mol^{-1}
 - HF 564 kJ mol^{-1}

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

Energia di legame

Valori 'medi' per molecole complesse

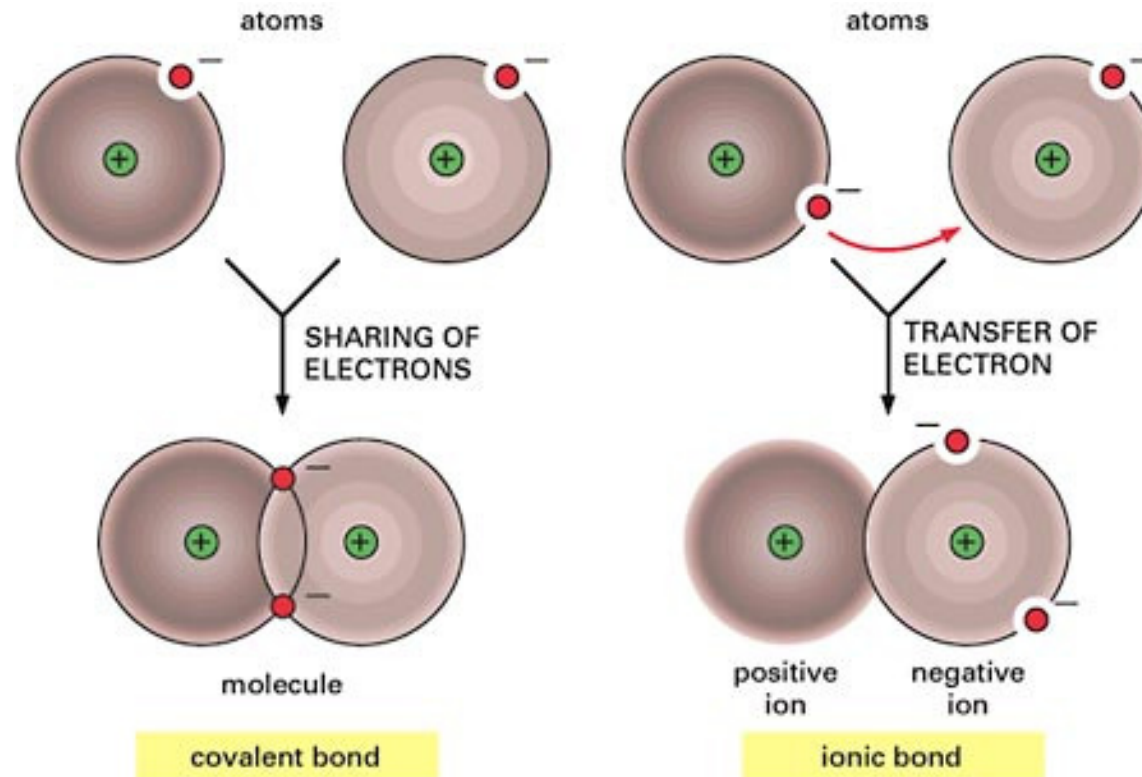
- Il metano ha 4 legami C-H e le energie di dissociazione sono:
 - 435 kJmol⁻¹ per D(CH₃-H),
 - 444 kJmol⁻¹ per D(CH₂-H),
 - 444 kJmol⁻¹ per D(CH-H)
 - 339 kJmol⁻¹ per D(C-H)
- L'energia di legame media è 414 kJmol⁻¹
- L'energia di legame per il legame C-H dipende dalla struttura della molecola in cui si trova il legame

Distanza di legame

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

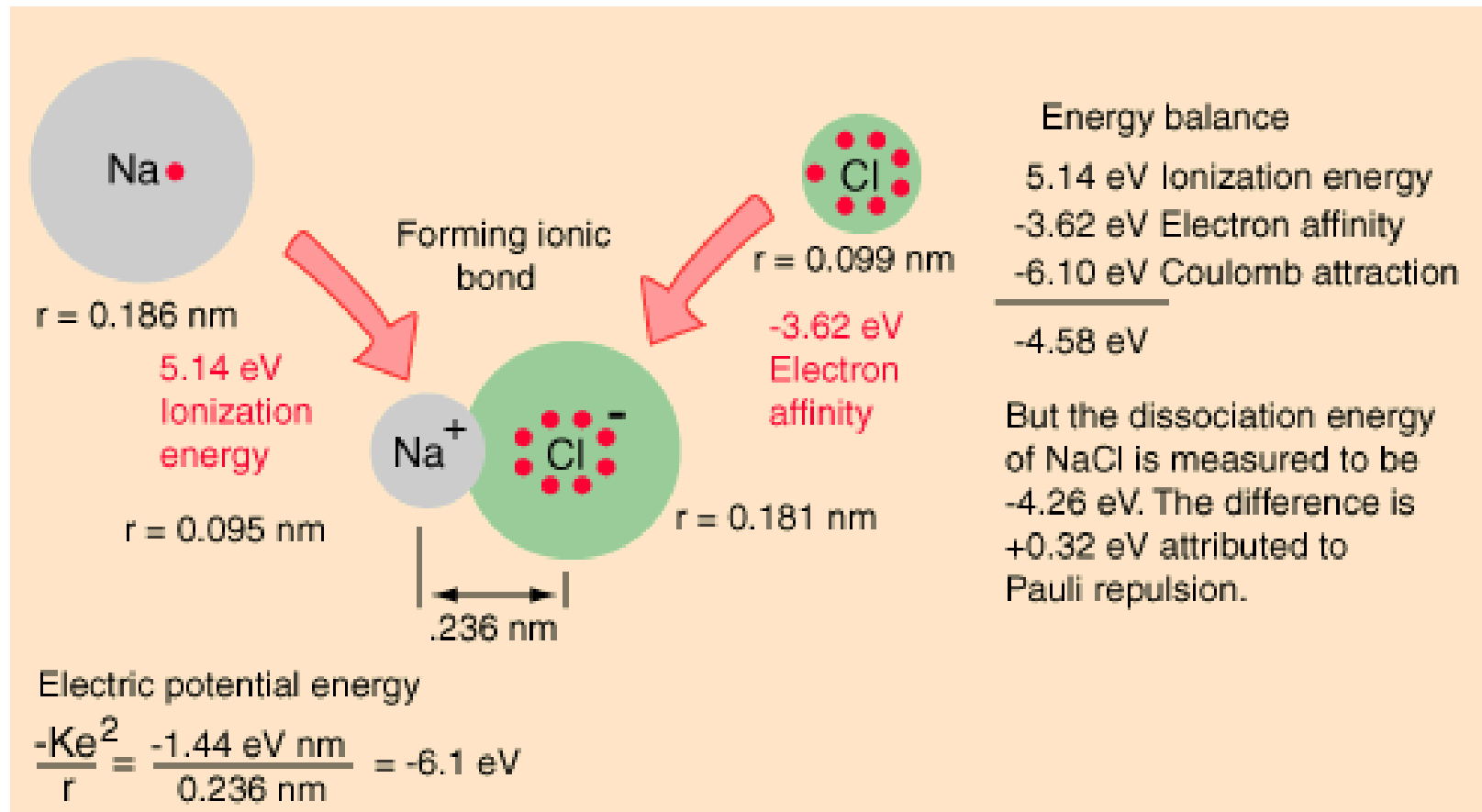
- I legami fra una coppia di atomi hanno una lunghezza abbastanza costante, indipendente dalla complessità della molecola a cui appartengono. Per l'O-H si hanno i seguenti valori
 - acqua: 0,96 Å
 - acqua ossigenata 0,97 Å
 - metanolo 0,96 Å
 - ossidrile 0,97 Å

I modelli fondamentali di legame



Legame ionico

Un bilancio energetico



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

Legame ionico

Un modello con la repulsione di Pauli

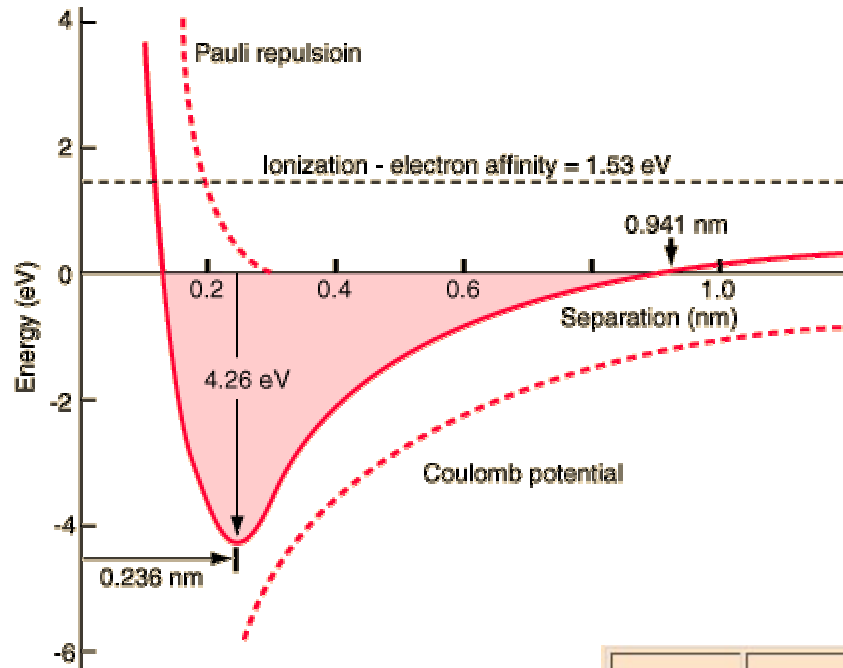


Diagramma per NaCl

Vedi appunti

Le energie in gioco

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

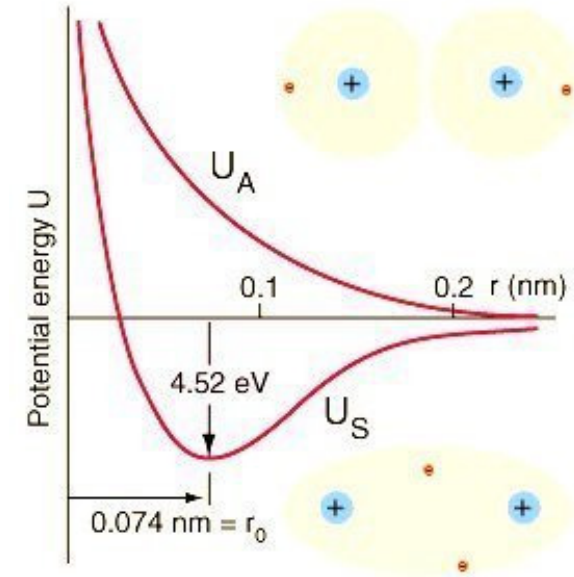
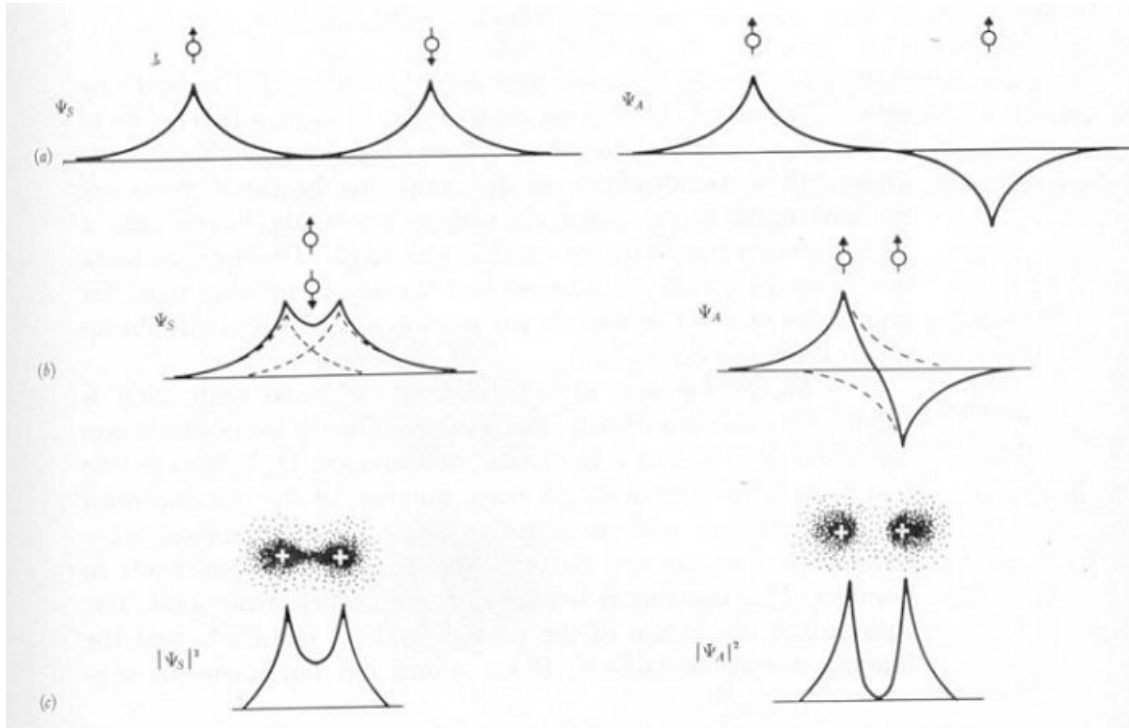
Ionization energy Electron affinity Coulomb attraction of ions Pauli repulsion energy

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

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

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:

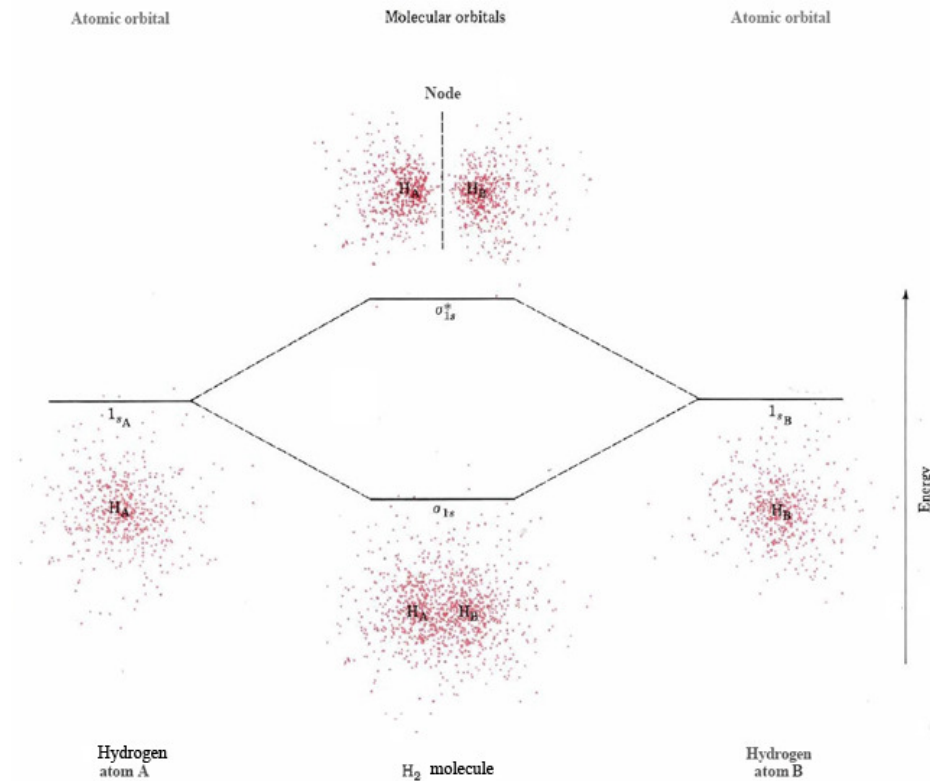
- $1s(H_A)$ sia l'orbitale atomico occupato dell'atomo H_A
- $1s(H_B)$ sia l'orbitale atomico occupato dell'atomo H_B

- 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

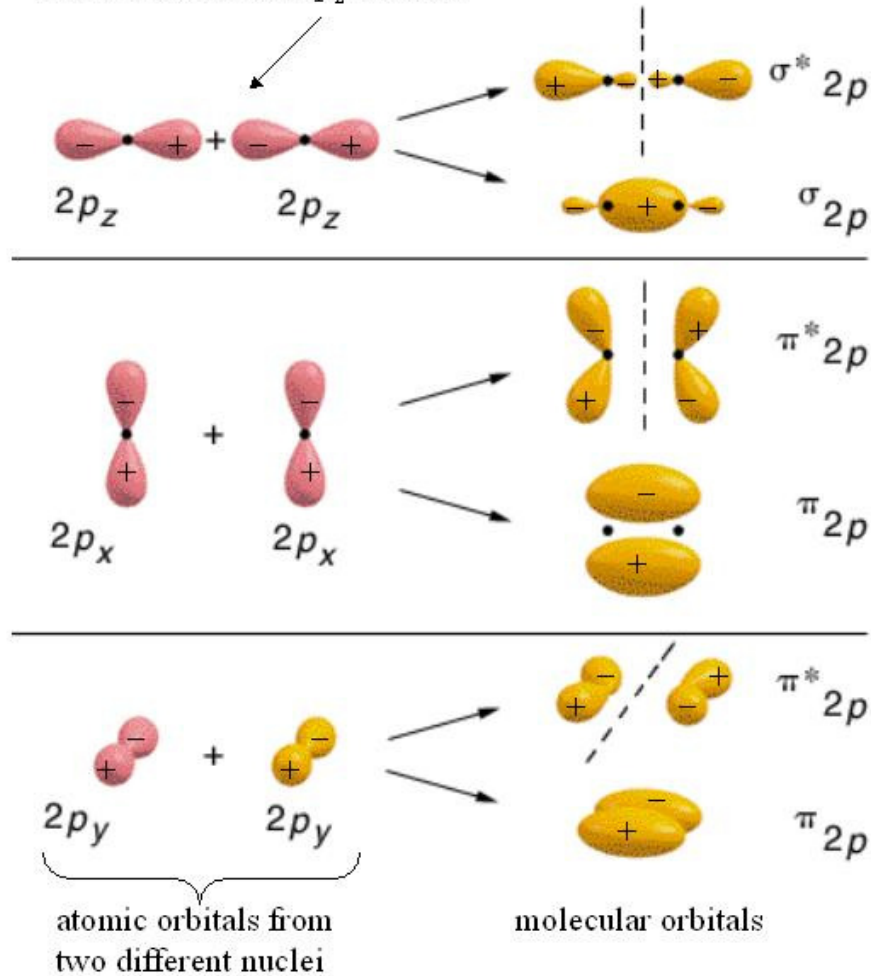


σ è un orbitale legante

σ^* è un orbitale antilegante

Molecular orbitals from $2p$ atomic orbitals

$2p$ atomic orbitals give rise to both σ and π 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 σ , legante ed antilegante

Attenzione: le combinazioni lineari

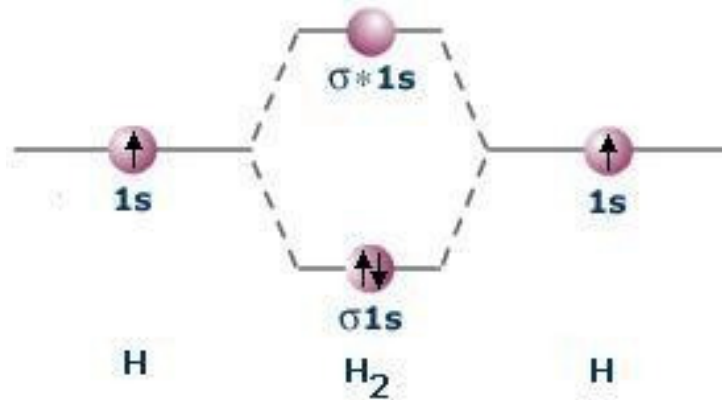
$$\pi_{2p} = 2p_x(A) + 2p_x(B)$$

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

danno identiche distribuzioni elettroniche

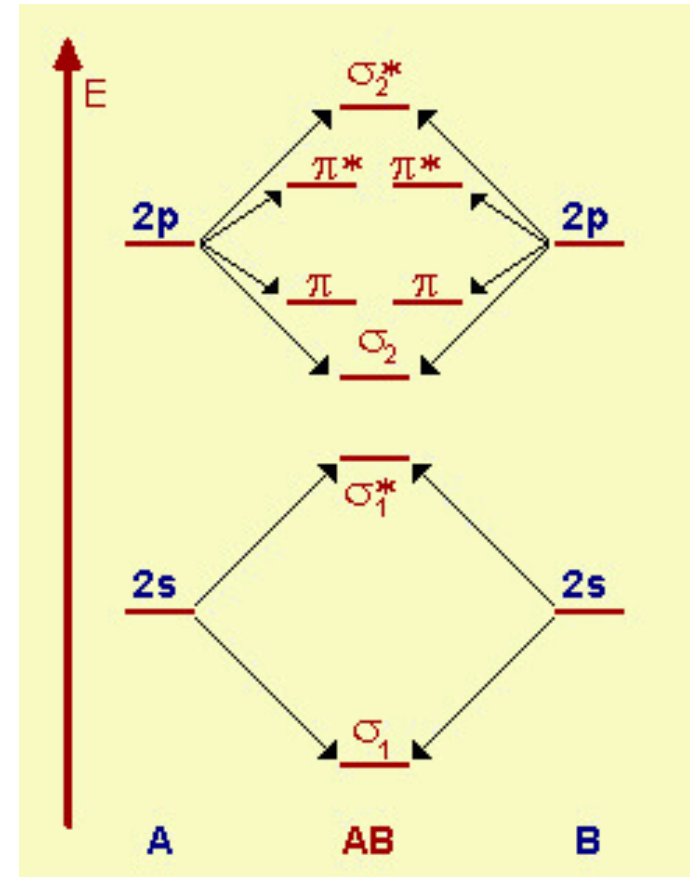
Le due funzioni appartengono ad uno stesso livello energetico 'degenere'

Il modello degli orbitali molecolari



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

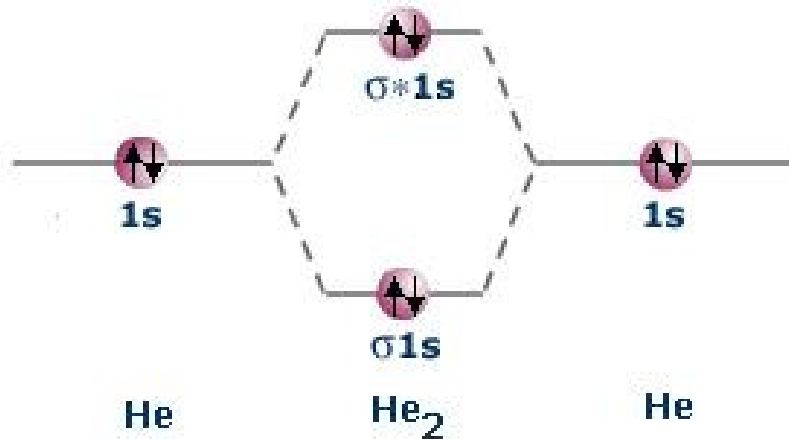
Questo schema è valido per tutte le molecole biatomiche omonucleari



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

L'impossibile molecola dell'elio

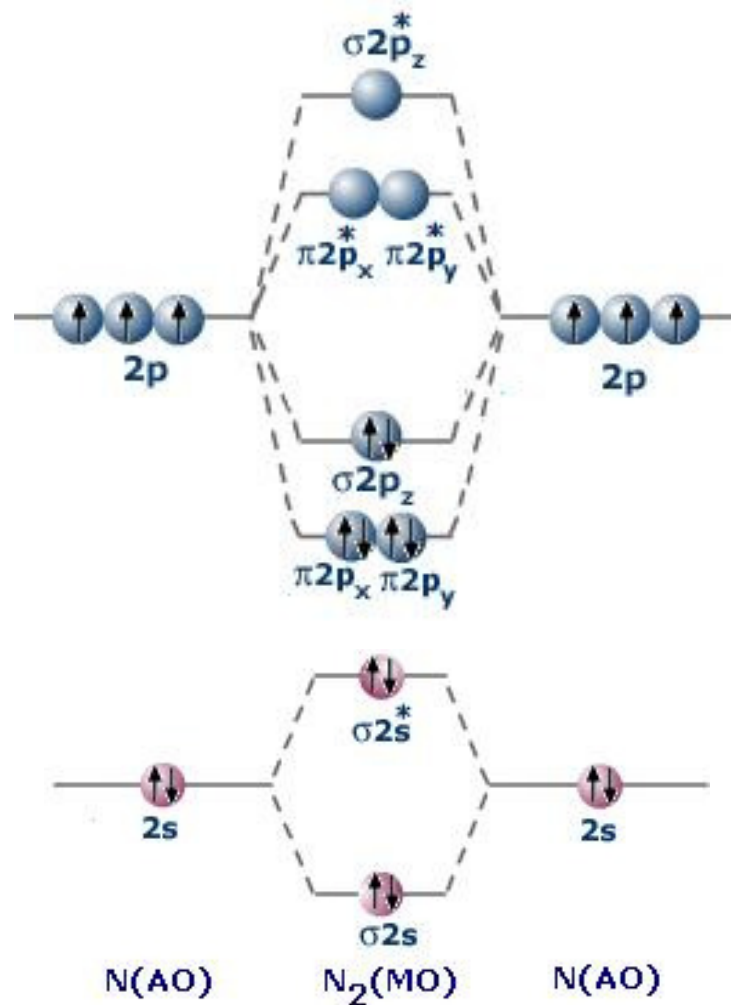
L'ordine di legame



- I quattro elettroni 1s vanno ad occupare un orbitali 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

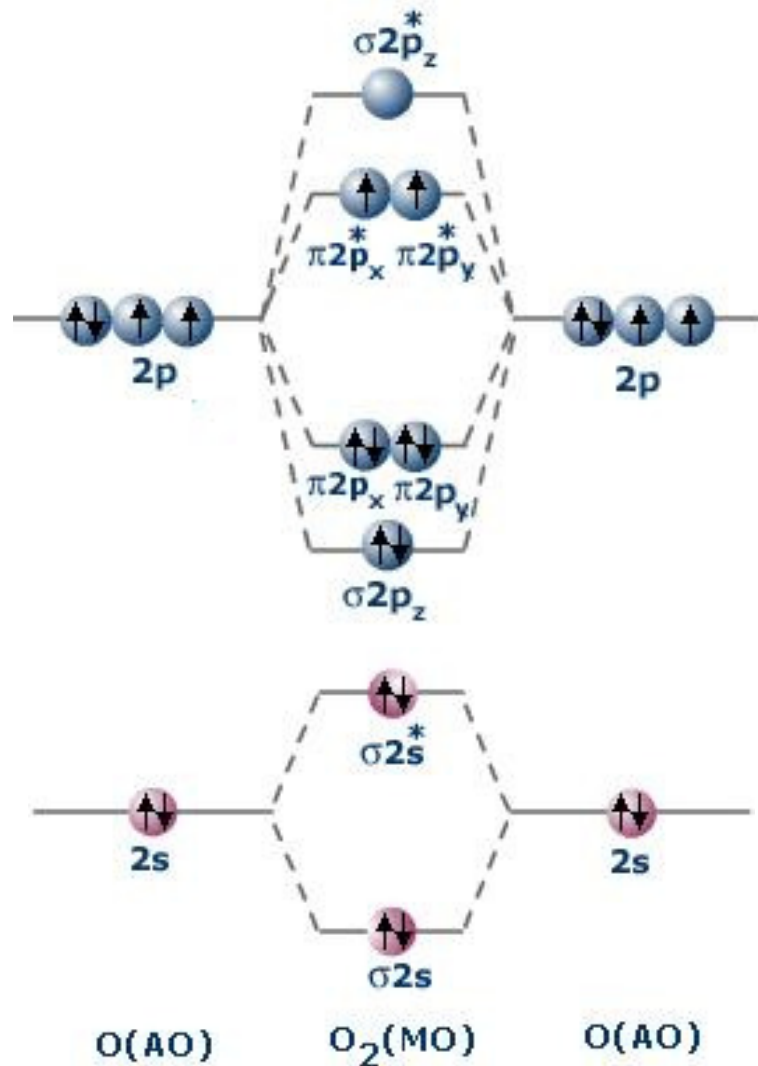


Questa successione dei livelli generati dagli orbitali p è comune agli atomi di B, C, N

- 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 π degeneri, π_{2p_x} e π_{2p_y} , entrambi leganti, e l'orbitale σ_{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

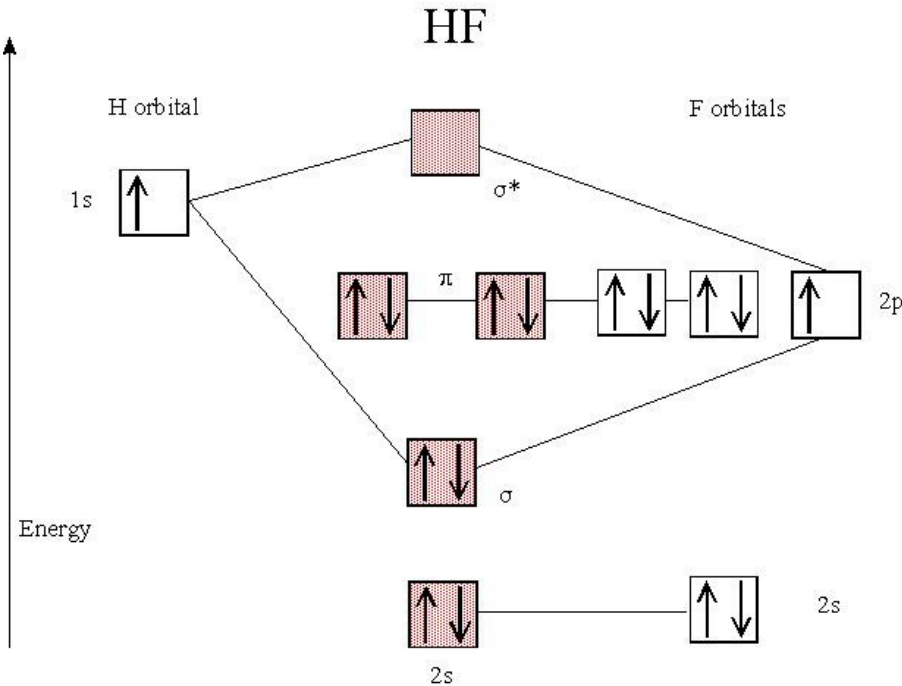
Proprietà paramagnetiche



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 π 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

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