

Esercizi

1

- Indicare la configurazione elettronica dello stato fondamentale e l'ordine di legame per:
 - Li_2
 - Be_2

$\text{Li} = 3$ ($K + 1e^-$ per formare il legame)

$\text{Li}_2 = KK 1\sigma_g^2 \quad b = 1$

$\text{Be} = 4$ ($K + 2e^-$)

$\text{Be}_2 = KK 1\sigma_g^2 1\sigma_u^* {}^2 \quad b = 0$

2

- Indicare la configurazione elettronica e l'ordine di legame
- H_2^-

3 elettroni

$1\sigma^2 \ 2\sigma^{*1} \ b=0.5$

3

- Valutare nei seguenti casi se aggiungendo (AB^-) o rimuovendo un elettrone (AB^+) aumentiamo o diminuiamo l'ordine di legame
- $N_2 \quad O_2$
- Dobbiamo valutare se l'elettrone aggiunto o rimosso proviene da un orbitale di legame o antilegame.
- $N_2: KK(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2 \quad b=3$
 $AB^- \ 2\pi^{*1} (-1/2) \ b=(8-3)/2 \quad AB^+ \ 2\sigma_g^1 (-1/2) \ b=(7-2)/2$
- $O_2: KK(1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g^*)^2 \quad b=2$
 $AB^- \ 1\pi_g^{*3} (-1/2) \ b=(8-5)/2 \ AB^+ \ 1\pi_g^{*1} (+1/2) \ b=(8-3)/2$

4

Valutare se N_2^+ debba avere energia di dissociazione maggiore o minore di N_2

- La molecola con maggiore ordine di legame avrà maggiore D_0 in quanto il legame sarà più stabile
- $N_2 = (1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^2 \quad b=3$
- $N_2^+ = (1\sigma_g)^2(1\sigma_u^*)^2(1\pi_u)^4(2\sigma_g)^1 \quad b=2,5$

$$D_0(N_2) = 945 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$D_0(N_2^+) = 842 \text{ kJmol}^{-1}$$

5

1. Scrivere la configurazione elettronica dell'atomo di azoto, senza considerare la sua ibridazione e riportare in un diagramma di energia gli orbitali molecolari che ottieni nella formazione della molecola di N_2
- 2) Se consideri l'azoto ibridato, cosa cambia nella formazione degli orbitali molecolari della molecola di N_2 ?

6

Regole per l'ibridazione:

- 1)** Gli orbitali atomici per combinarsi devono essere energeticamente simili fra loro: l'ibridizzazione riguarda solo gli orbitali dello stesso livello energetico, ovvero con lo stesso numero quantico principale.
- 2)** L'ibridizzazione degli orbitali atomici si considera quando si deve formare un legame chimico, e non atomi a sé stanti in forma non legata.
- 3)** Gli orbitali atomici di partenza sono sostituiti da un numero di orbitali "ibridi" uguale a quello degli orbitali che si sono combinati.
- 4)** Gli orbitali ibridi hanno fra loro identica energia, intermedia rispetto a quella degli orbitali atomici che si sono fra loro combinati, ed identica forma.
- 5)** Uno o più orbitali ibridi possono essere occupati da doppietti elettronici invece di partecipare attivamente ai legami molecolari.
- 7)** L'ibridizzazione non è un fenomeno fisico ma una combinazione matematica... tra le funzioni d'onda che descrivono gli orbitali. E' di uno dei "metodi migliori attualmente disponibili" per rendere conto della direzionalità dei legami chimici e quindi della struttura delle molecole.

7

La molecola di azoto N₂

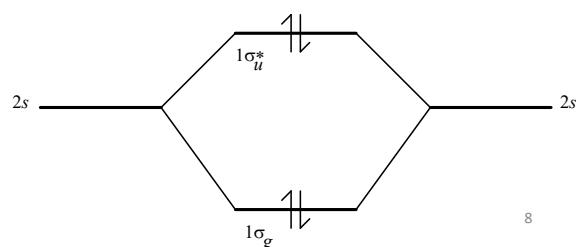
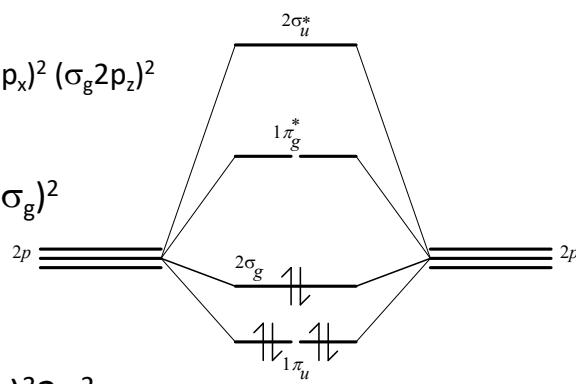
Configurazione

$$(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\pi_u 2p_y)^2 (\pi_u 2p_x)^2 (\sigma_g 2p_z)^2$$

$$KK (1\sigma_g)^2 (1\sigma^*_u)^2 (1\pi_u)^4 (2\sigma_g)^2$$

Ibridazione sp

$$N = K 2s^2 2p^3 \rightarrow K 2(sp)^3 2p^2$$



8

Mettere le molecole O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} in ordine decrescente di ordine di legame

$O_2^+ (11 e^-)$
 $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u^*)^2 (2\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g^*)^1 \quad b=2.5$

$O_2 (12 e^-)$
 $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u^*)^2 (2\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g^*)^2 \quad b=2$

$O_2^- (13 e^-)$
 $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u^*)^2 (2\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g^*)^3 \quad b=1.5$

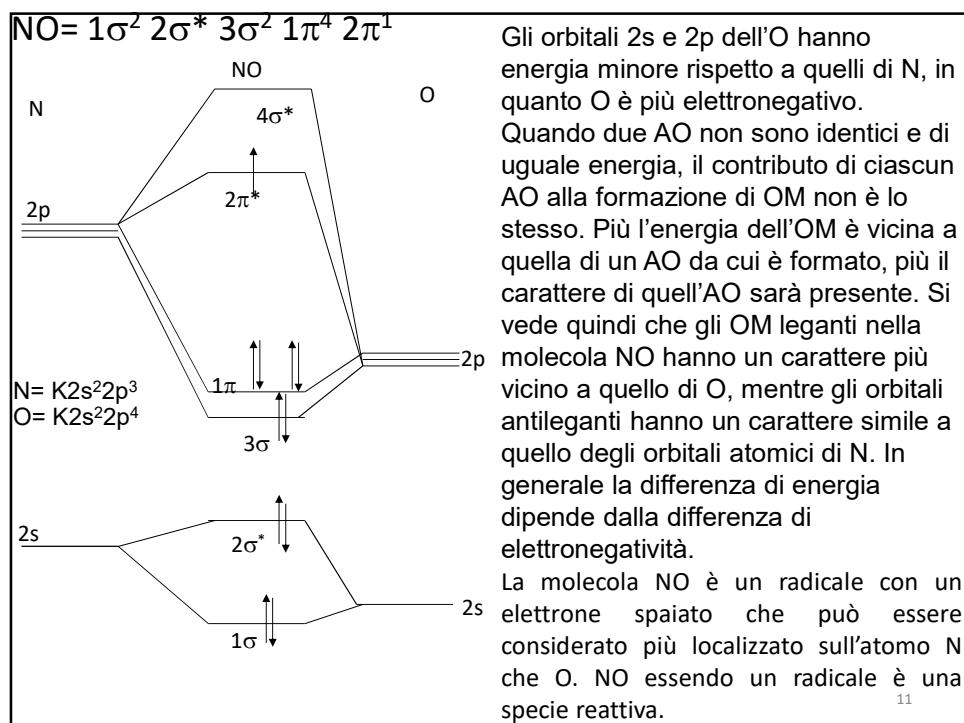
$O_2^{2-} (14 e^-)$
 $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u^*)^2 (2\sigma_g)^2 (1\pi_u)^4 (1\pi_g^*)^4 \quad b=1$

Ogni elettrone va in un orbitale di antilegame.

$O_2^{2-} < O_2^- < O_2 < O_2^+$ 9

- Scrivere il diagramma dei livelli di energia degli orbitali molecolari della molecola
- NO
- N= K2s²2p³
- O= K2s²2p⁴

La molecola possiede 11 elettroni



Configurazione elettronica ed ordine di legame di $\text{Li}_2 \quad \text{Li}_2^+ \quad \text{Li}_2^-$

$$\text{Li}_2 = (1\sigma_g)^2 (1\sigma_u^*)^2 (2\sigma_g)^2 \quad b=1$$

$$\text{Li}_2^+ = (1\sigma_g)^2 (1\sigma_u^*)^2 (2\sigma_g)^1 \quad b=1/2$$

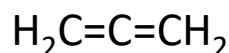
$$\text{Li}_2^- = (1\sigma_g)^2 (1\sigma_u^*)^2 (2\sigma_g)^2 (2\sigma_u)^1 \quad b=1/2$$

L'ordine di stabilità è $\text{Li}_2^- = \text{Li}_2^+ < \text{Li}_2$

In realtà Li_2^+ è più stabile di Li_2^- poiché c'è minore repulsione elettrostatica

12

- Discutere la struttura dell'allene in termini della geometria dei legame ed ibridazione degli orbitali. I tre atomi di Carbonio sono colineari

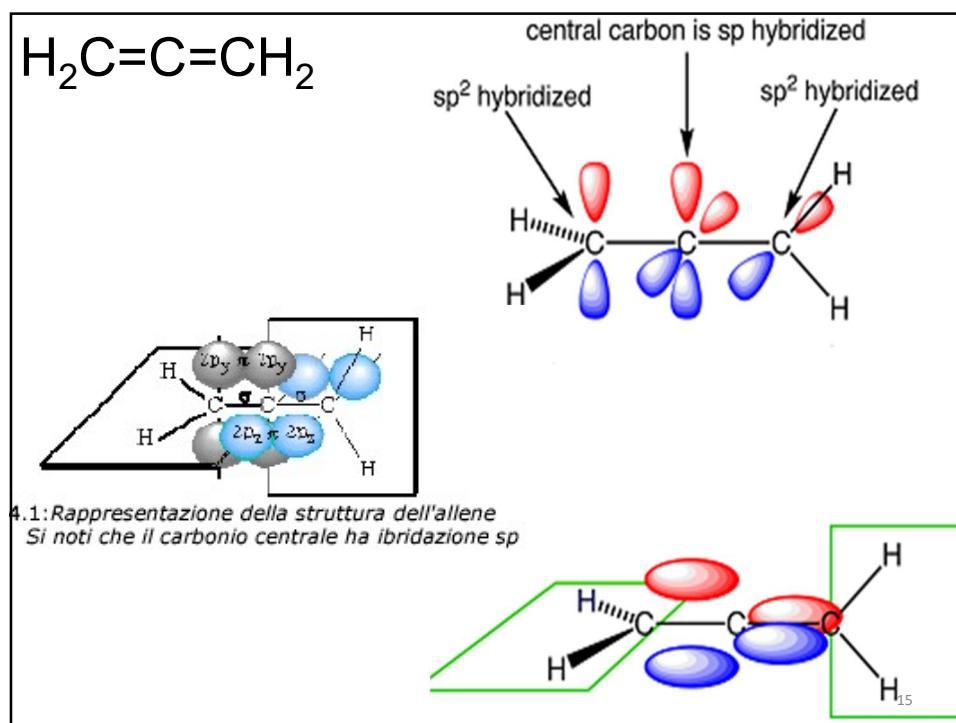


13

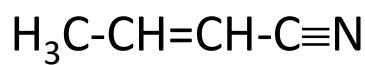
- $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$.

I due atomi di carbonio terminali sono legati a due atomi di idrogeno e all'atomo di carbonio centrale e sono ibridati sp_2 con angoli di legame di 120° . L'atomo di carbonio centrale è legato con doppi legami agli altri due atomi di carbonio e forma due legami σ utilizzando orbitali ibridi sp disposti secondo angoli di 180° . L'atomo di carbonio centrale ha così a disposizione due orbitali p per formare due legami π : uno di questi due può sovrapporsi all'orbitale 2py di uno dei due atomi di carbonio esterni per formare un legame π e l'altro si sovrappone all'orbitale 2pz dell'altro atomo di carbonio in un piano perpendicolare al primo:

14

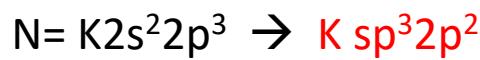
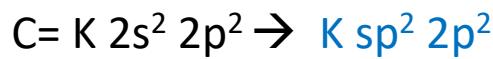


Trovare l'ibridazione e gli angoli di legame dei carboni per la seguente molecola



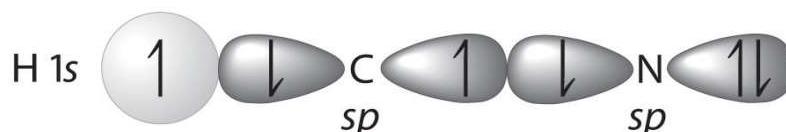
$\text{H}_3\text{C}(1)-\text{CH}(2)-\text{CH}(3)-\text{C}(4)\equiv\text{N}$
 $\text{C}(1) : \text{sp}^3$ tetraedrico (109.5°)
 $\text{C}(2) \text{ e } \text{C}(3) : \text{sp}^2$ 120°
 $\text{C}(4) \text{ sp}$ 180° lineare

- Descrivere i legami in HCN usando combinazioni di orbitali ibridi per formare gli orbitali molecolari.
- La molecola HCN è lineare.
- Poichè HCN è lineare i legami σ saranno formati da orbitali ibridi sp sia su C che su N.



17

- $sp(\text{C}) + sp(\text{N})$ σ legame C–N
- Rimane un orbitale ibrido su ciascun atomo $sp(\text{C})$ + orbitale s(H) σ di legame C–H
L'altro su N forma un orbitale di non legame (N).
Dei 10 elettroni di valenza (5 di N, 4 di C, e 1 from H)
4 sono adoperati per i legami σ



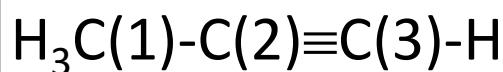
18

Rimangono

- 2 elettroni su N (5 elettroni di valenza meno 1 elettrone di legame, 2 elettroni che formano il doppietto)
- 2 elettroni su C (4 elettroni di valenza meno 2 elettroni per i legami).
- Ci sono due orbitali 2p non ibridi sia su N che su C, ciascuno con 1 elettrone. Questi 4 orbitali atomici 2p possono combinarsi per dare 4 OM: 2 π (legame) e π^* (antiegame)
- **Dato che si sono solo 4 elettroni solo gli orbitali π sono pieni.**
- Quindi si ottiene un triplo legame (1 σ e 2 π) tra C e N.

19

Trovare l'ibridazione e gli angoli di legame dei carboni per la seguente molecola



C(1) : sp³ tetraedrico (109.5°)

C(2) e C(3) : sp 180° lineare

20