



Corso di Laurea in Chimica Industriale

Chimica Fisica II

Lezione 11

Esercizi
(sesta parte)

A.A. 2022-2023

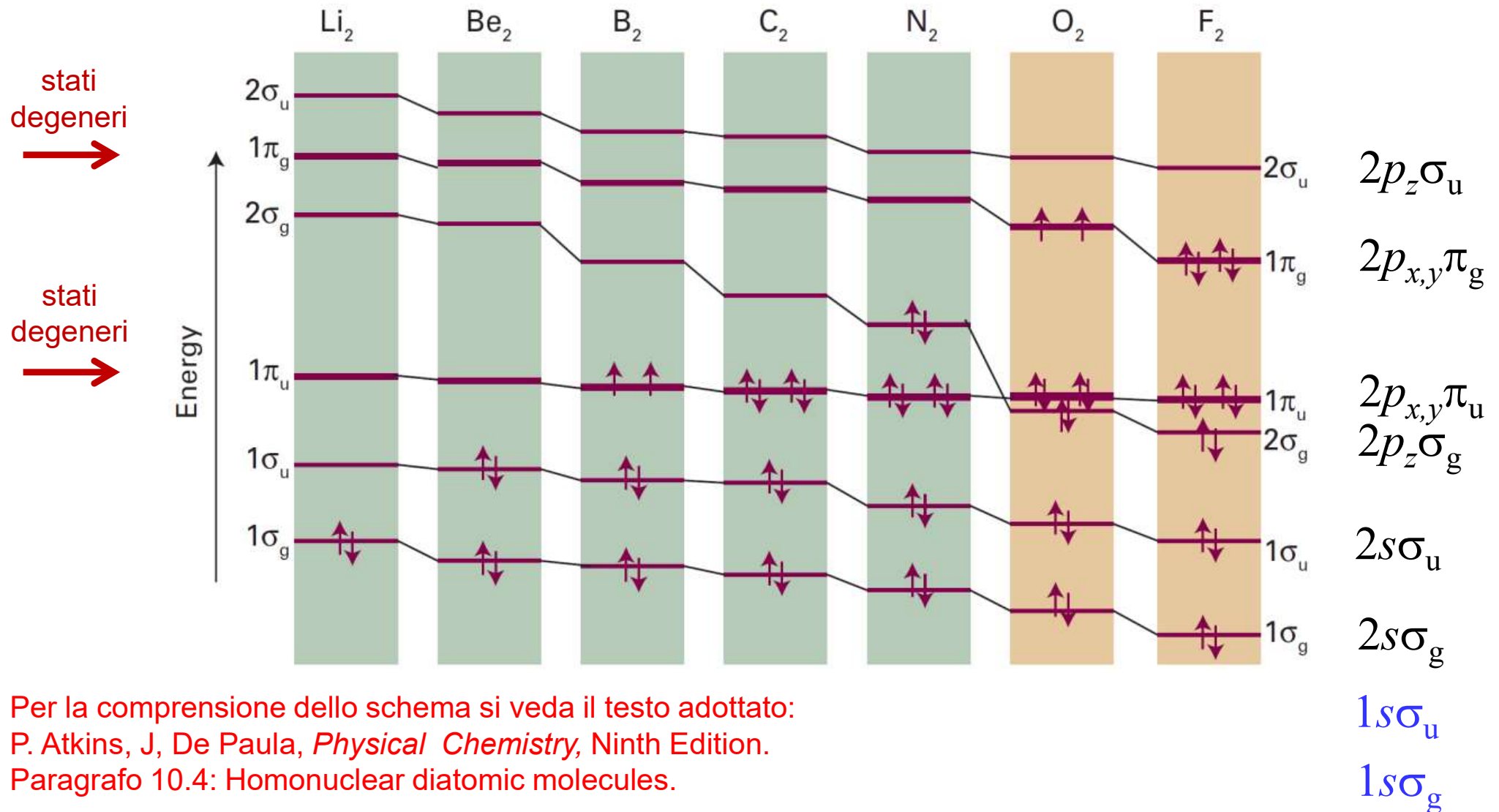
Marco Ruzzi



Dipartimento di Scienze Chimiche
Università degli Studi di Padova
Via Marzolo 1 35129 Padova
E-mail: marco.ruzzi@unipd.it

Alcune precisazioni sulle notazioni usate... [157]

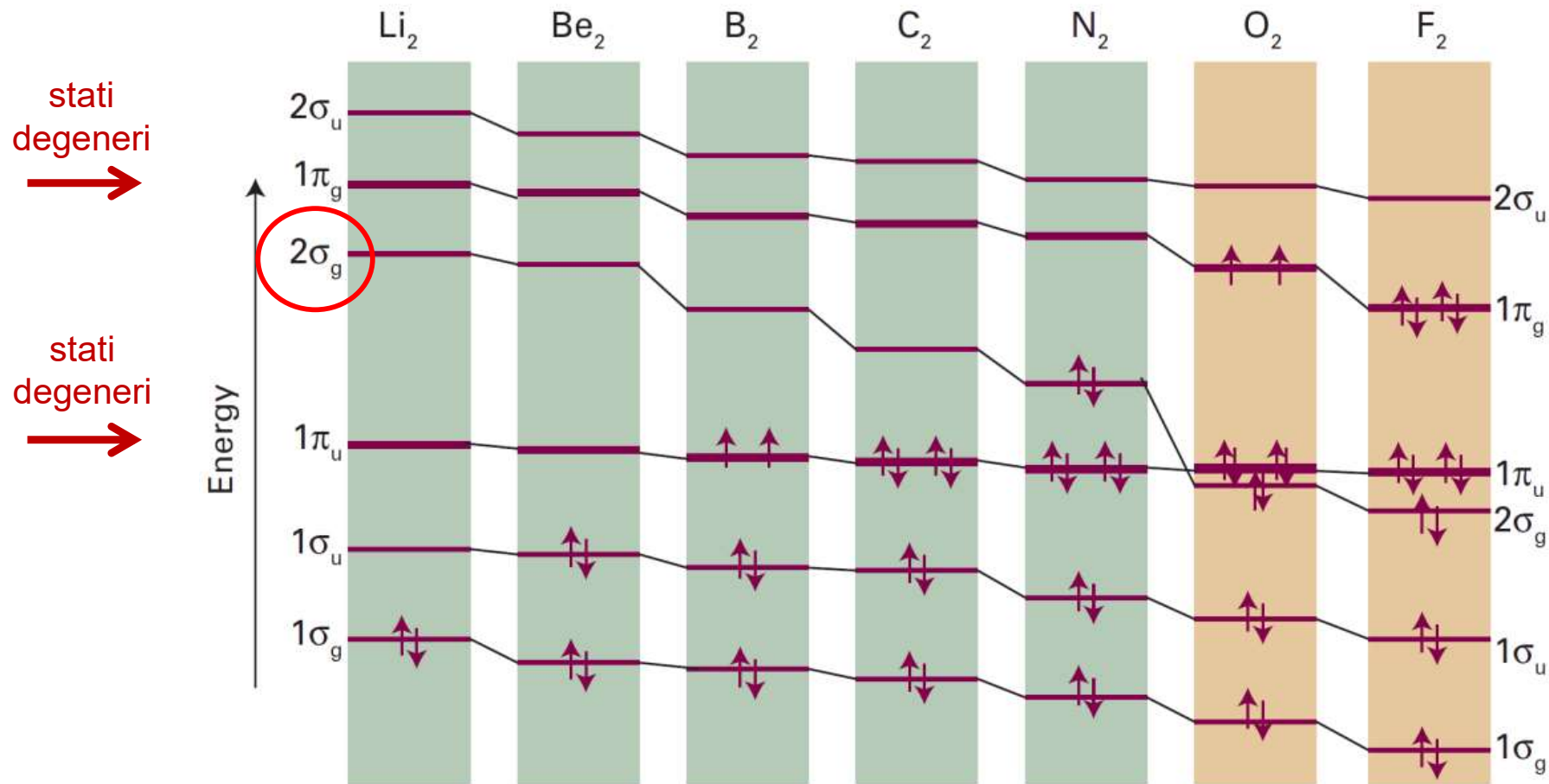
Nell'ambito della teoria degli orbitali molecolari è possibile calcolare le energie corrispondenti agli orbitali molecolari delle molecole omonucleari e le stesse sono solitamente rappresentate nei libri di testo tramite diagrammi di livelli energetici...



Per la comprensione dello schema si veda il testo adottato:
 P. Atkins, J, De Paula, *Physical Chemistry*, Ninth Edition.
 Paragrafo 10.4: Homonuclear diatomic molecules.

Alcune precisazioni sulle notazioni usate... [158]

In particolare, a causa della forte dipendenza dell'energia dell'orbitale molecolare $2\sigma_g$ dal numero di elettroni (tipo di molecola considerata) i diagrammi da tenere in considerazione sono diversi a seconda si considerino sistemi molecolari caratterizzati da un numero di elettroni ≤ 14 o > 14 .



Per la comprensione dello schema si veda il testo adottato:
P. Atkins, J. De Paula, *Physical Chemistry*, Ninth Edition.
Paragrafo 10.4: Homonuclear diatomic molecules.

Alcune precisazioni sulle notazioni usate... [160]

Nota aggiunta 1

Nei diagrammi considerati non sono rappresentati i livelli molecolari a più bassa energia ottenuti dalla combinazione lineare degli orbitali atomici $1s$ degli atomi che costituiscono la molecola. In altre parole i diagrammi rappresentano gli orbitali molecolari (e le corrispondenti energie) ottenuti considerando solo gli elettroni di valenza del sistema (omettendo dunque gli elettroni di core).

Nei diagrammi degli orbitali molecolari riportati nelle figure si utilizza la notazione $1\sigma_g$ e/o $1\sigma_u$. Il numero indicato etichetta unicamente la progressività dell'orbitale molecolare nella configurazione elettronica esterna della molecola, non considerando quindi gli orbitali molecolari σ_g e σ_u ottenuti dalla combinazione degli orbitali atomici $1s$. Per maggiore chiarezza, in queste *slides*, sarà utilizzata sempre la notazione estesa per etichettare un orbitale molecolare, nella forma: nL_x , dove nl (con $nl = 1s, 2s, 2p, \dots$) identifica gli orbitali atomici che si combinano per formare l'orbitale molecolare L_x (con $L_x = \sigma_g, \sigma_u, \pi_g, \pi_u$). Ad es., l'orbitale molecolare ad energia più bassa, ottenuto dalla combinazione degli orbitali atomici $1s$, sarà: $1s\sigma_g$.

Alcune precisazioni sulle notazioni usate... [161]

Nota aggiunta 2

Le configurazioni elettroniche delle molecole sono date invece considerando tutti gli orbitali in gioco e dunque inserendo anche gli orbitali molecolari σ_g e σ_u ottenuti dalla sovrapposizione degli $1s$ atomici.

Esempio: configurazione elettronica dell' O_2

O_2 (16 elettroni): $1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^2 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2 2p\sigma_g^2 2p\pi_u^4 2p_x\pi_g^1 2p_y\pi_g^1$;

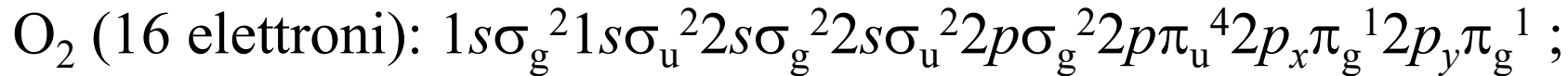
Le notazioni sono quelle dell'Atkins...

Alcune precisazioni sulle notazioni usate... [162]

Nota aggiunta 3

Nei diagrammi energetici e nelle configurazioni elettroniche gli orbitali molecolari di alcune molecole sono caratterizzati dai pedici g e u.

Ad es. per la molecola dell'ossigeno si è visto:



Le notazioni sono quelle dell'Atkins...

Tali pedici stanno ad indicare i termini (tedeschi) *gerade* e *ungerade* e rappresentano la simmetria spaziale (pari o dispari) degli orbitali rispetto all'operazione di inversione (spaziale) della molecola rispetto al suo centro di simmetria.

In particolare:

un orbitale con pedice g (*gerade*) è pari rispetto all'operazione di inversione spaziale della molecola rispetto al suo centro di simmetria.

un orbitale con pedice u (*ungerade*) è dispari rispetto all'operazione di inversione spaziale della molecola rispetto al suo centro di simmetria.

Alcune precisazioni sulle notazioni usate... [163]

Per la comprensione del significato di *gerade* e *ungerade*, operazione di inversione spaziale della molecola e centro di simmetria si veda l'Atkins (*Physical Chemistry*, Ninth Edition, paragrafo: 10.4 - Homonuclear diatomic molecules, pag.382).

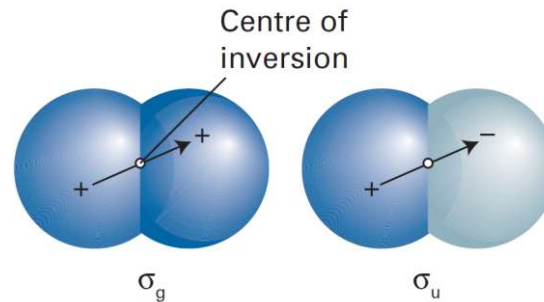
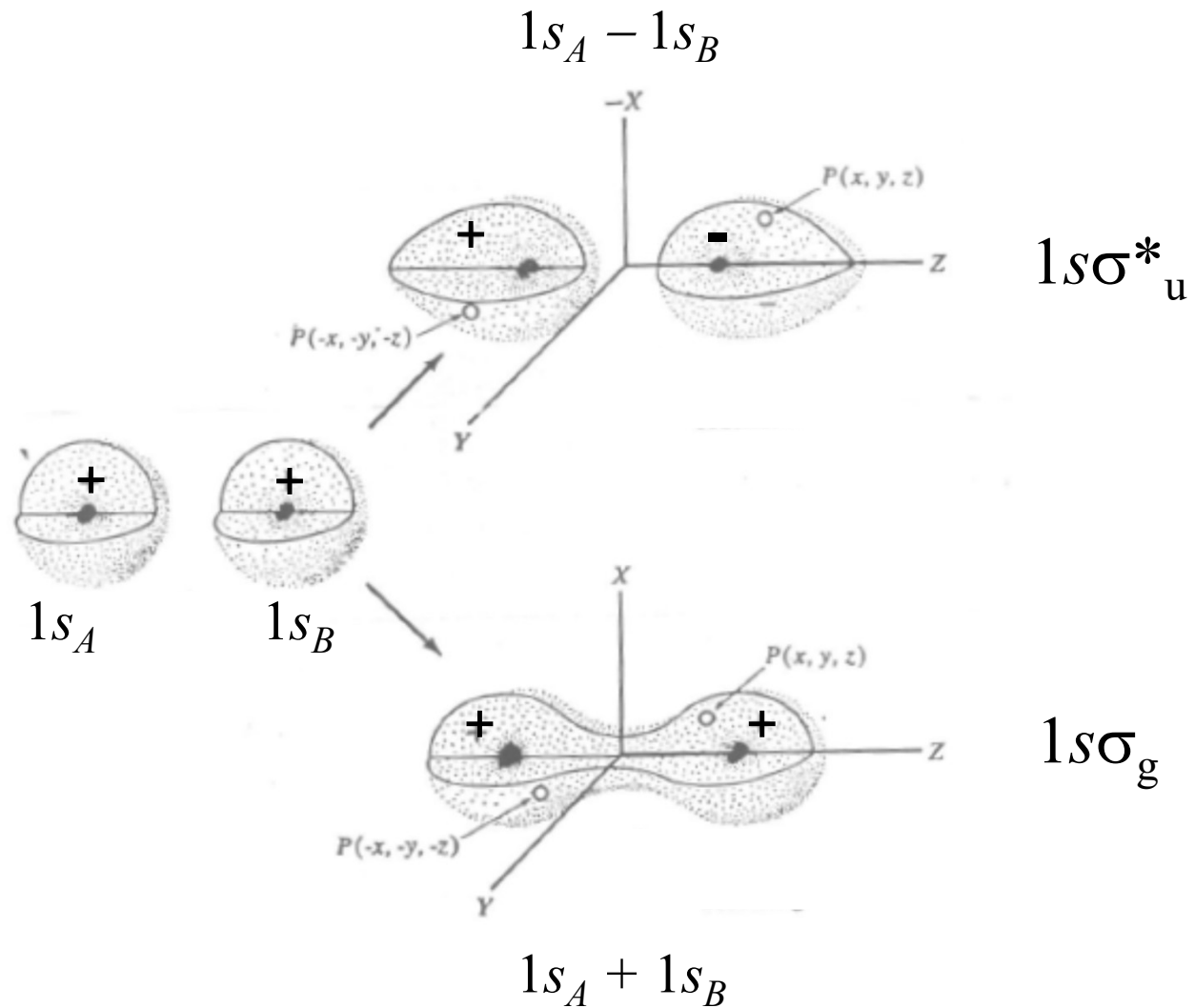


Fig. 10.23 The parity of an orbital is even (g) if its wavefunction is unchanged under inversion through the centre of symmetry of the molecule, but odd (u) if the wavefunction changes sign. Heteronuclear diatomic molecules do not have a centre of inversion, so for them the g, u classification is irrelevant.

Si noti che la simmetria g o u (pari o dispari, rispettivamente) degli orbitali molecolari rispetto all'operazione di inversione spaziale delle molecole possono essere definite solo in presenza di molecole con centro di simmetria. I pedici g ed u compaiono, ad esempio, nel caso di molecole biatomiche omonucleari mentre non hanno senso nel caso di molecole biatomiche eteronucleari (in queste ultime non esiste centro di simmetria).

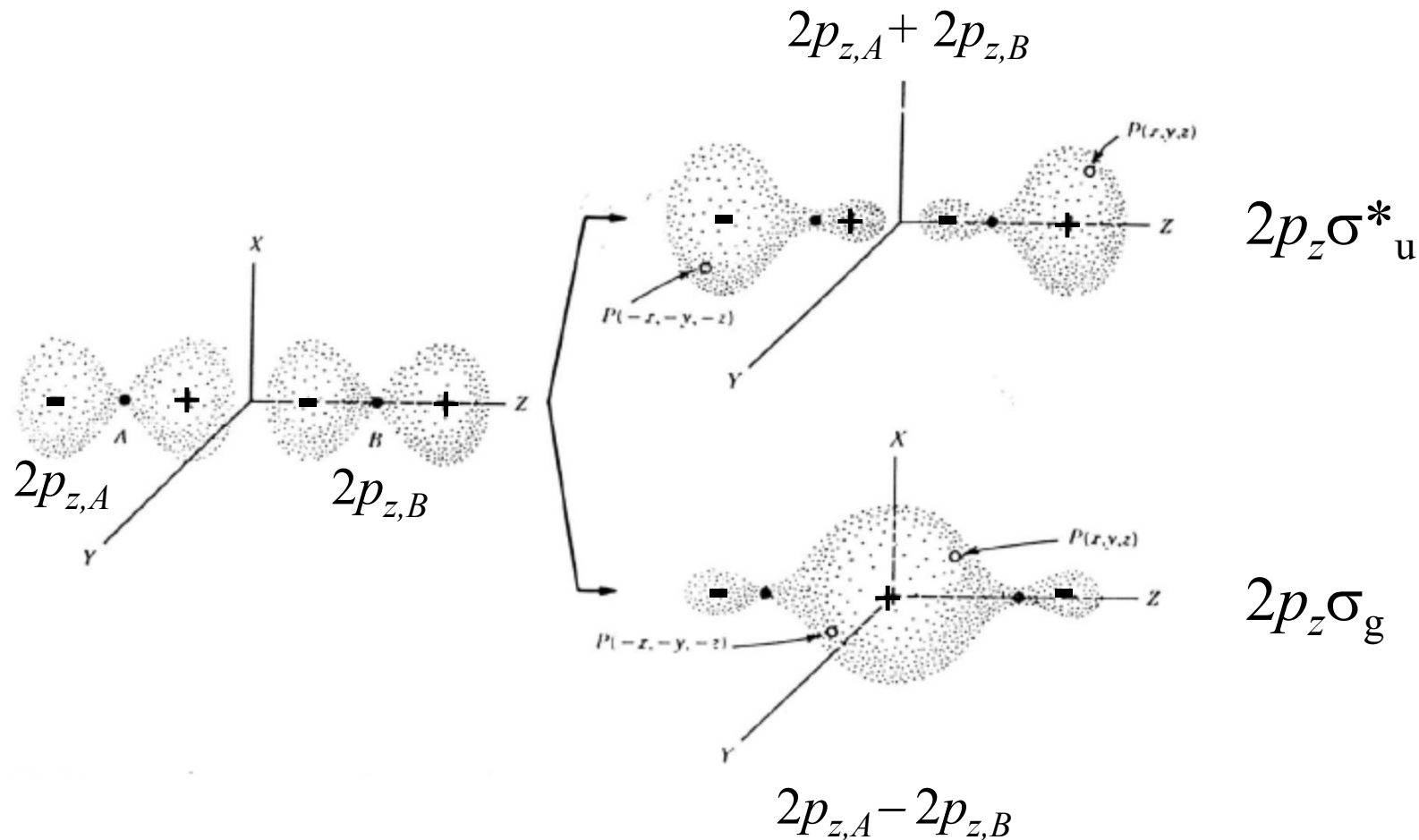
Alcune precisazioni sulle notazioni usate... [164]

Formazione degli orbitali molecolari $1s\sigma_g$ e $1s\sigma_u^*$ a partire dalla combinazione lineare degli orbitali atomici $1s$.



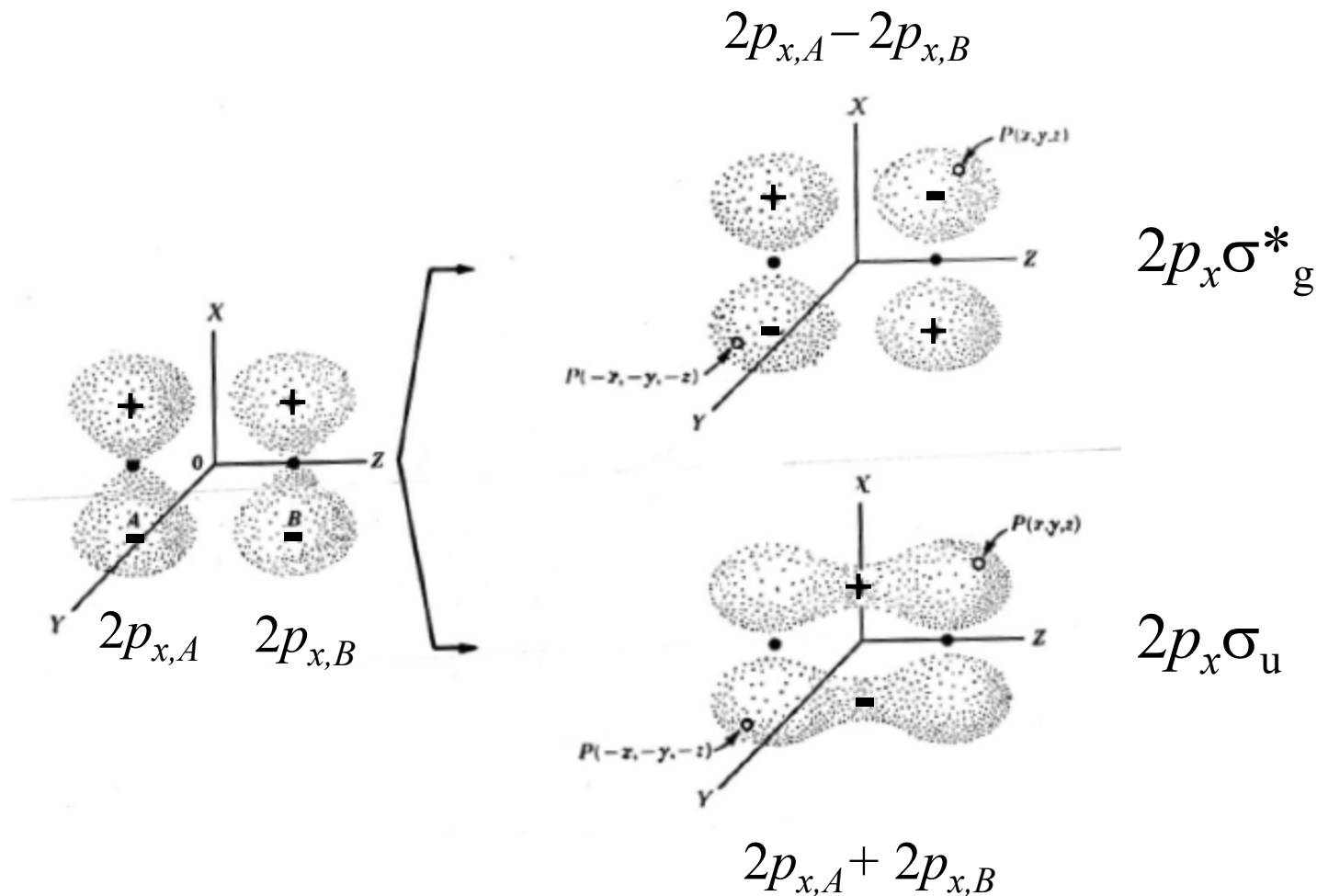
Alcune precisazioni sulle notazioni usate... [165]

Formazione degli orbitali molecolari $2p_z\sigma_g$ e $2p_z\sigma_u^*$ a partire dalla combinazione lineare degli orbitali atomici $2p_z$.



Alcune precisazioni sulle notazioni usate... [166]

Formazione degli orbitali molecolari $2p_x\sigma_u$ e $2p_x\sigma_g^*$ a partire dalla combinazione lineare degli orbitali atomici $2p_x$. Una coppia esattamente identica di orbitali molecolari può essere ottenuta con la combinazione lineare degli orbitali $2p_y$.

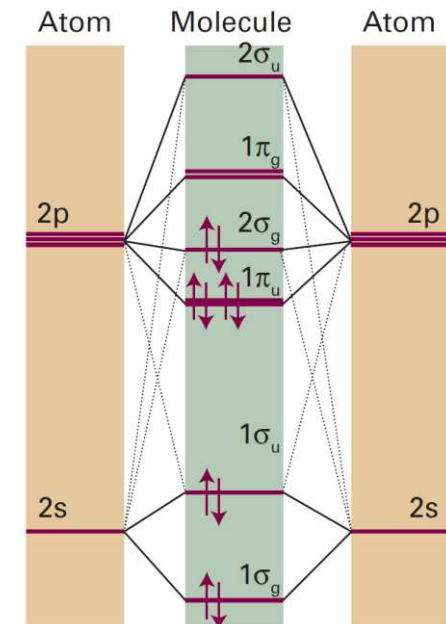
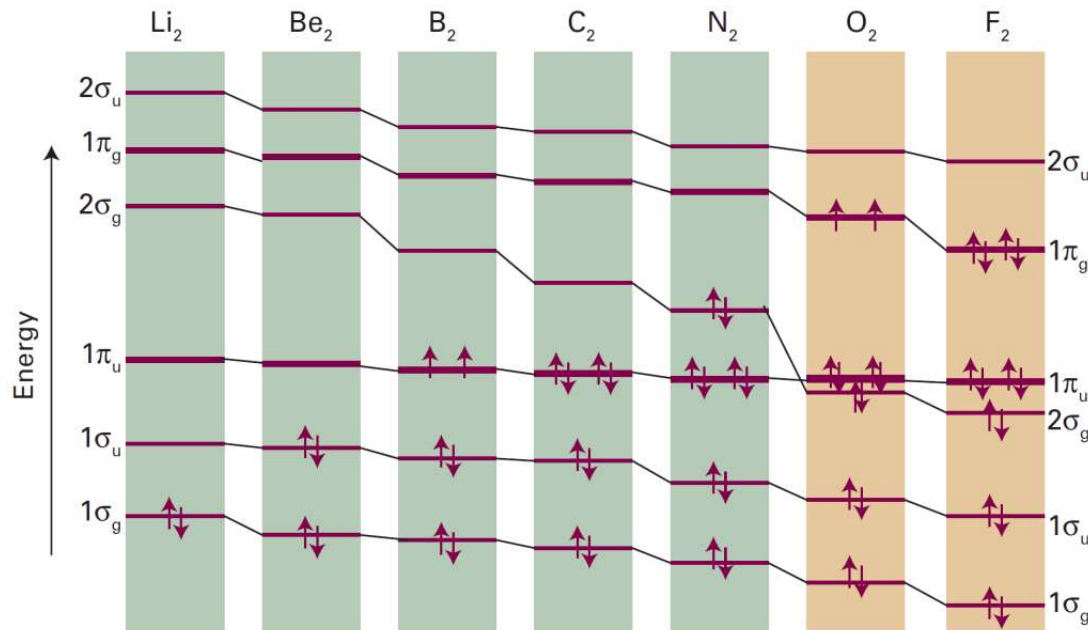


Esercizi [167]

Esercizio 64

Si forniscano le configurazioni elettroniche dello stato fondamentale e gli ordini di legame delle seguenti molecole: (a) Li_2 ; (b) Be_2 ; e (c) C_2 .

Riferendosi ai diagrammi dei livelli energetici molecolari per le molecole omonucleari fino al N_2 :



si ottengono facilmente le configurazioni richieste.

Li_2 (6 elettroni): $1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^2 2s\sigma_g^2$, ord. leg. = 1 ;

Be_2 (8 elettroni): $1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^2 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2$, ord. leg. = 0 ;

C_2 (12 elettroni): $1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^2 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2 2p\pi_u^4$, ord. leg. = 2 .



Esercizi [168]

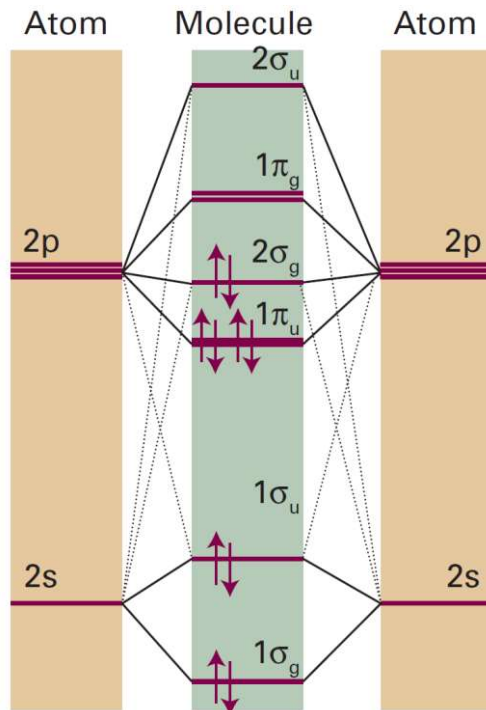
Esercizio 65

Si forniscano le configurazioni elettroniche dello stato fondamentale delle seguenti molecole: (a) H_2^- ; (b) N_2 e (c) O_2 .

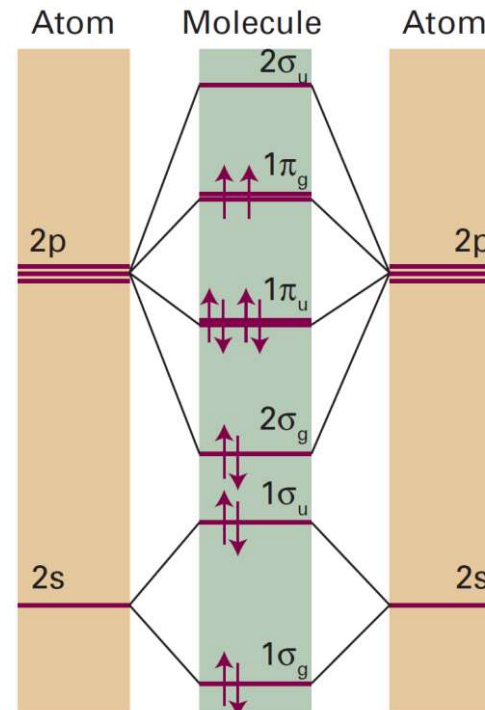
H_2^- (3 elettroni): $1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^1$, ord. leg. = 0.5 ;

N_2 (14 elettroni): $1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^2 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2 2p\pi_u^4 2p\sigma_g^2$, ord. leg. = 3 ;

O_2 (16 elettroni): $1s\sigma_g^2 1s\sigma_u^2 2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2 2p\sigma_g^2 2p\pi_u^4 2p_x\pi_g^1 2p_y\pi_g^1$, ord. leg. = 2 ;



Livelli energetici molecolari per molecole omonucleari fino al N_2



Livelli energetici molecolari per O_2 e F_2



Esercizi [169]

Esercizio 66

Si forniscano le configurazioni elettroniche dello stato fondamentale delle seguenti molecole: (a) CO ; (b) NO ; e (c) CN⁻.

Utilizzando lo schema seguente senza i simboli riferiti alla parità si trovano facilmente le configurazioni richieste.

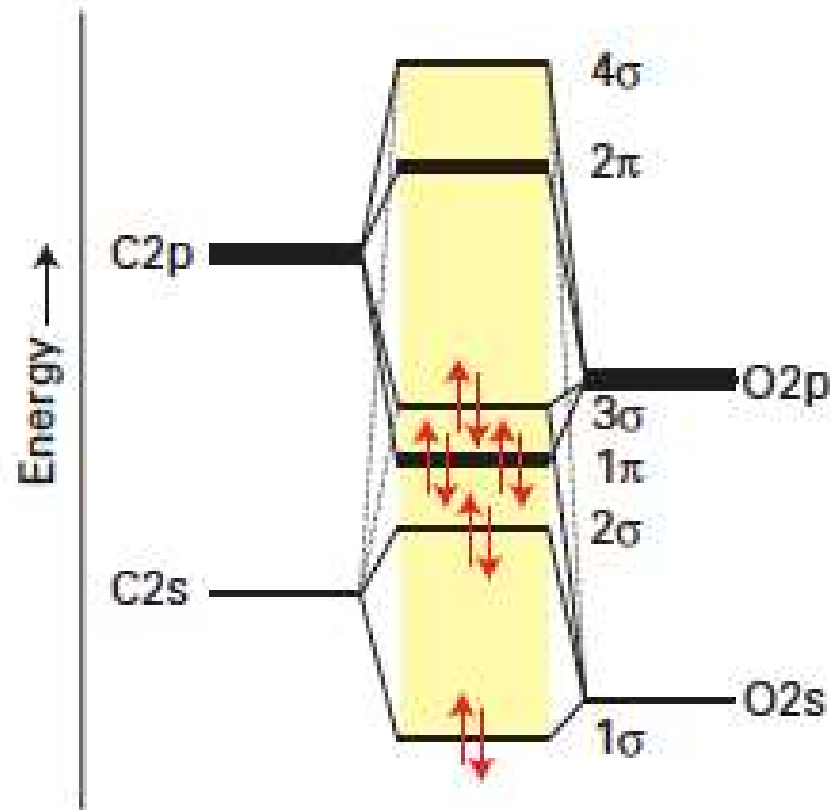
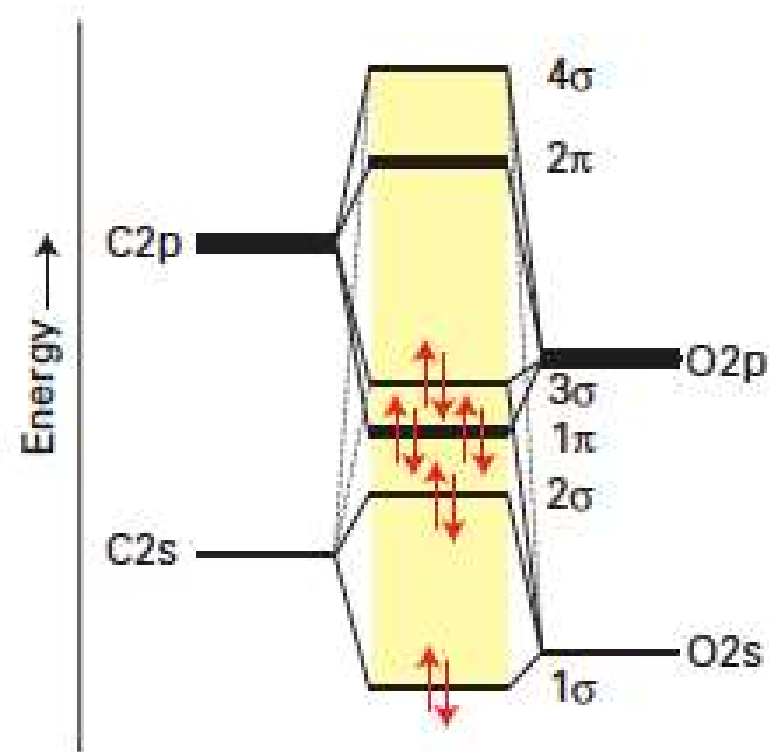


Diagramma dei livelli energetici per la molecola CO.

L'ordine dei livelli è lo stesso per le molecole NO e CN⁻.



Esercizi [170]



CO (14 elettroni): $1s\sigma^2 1s\sigma^{*2} 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\pi^4 2p\sigma^2$, ord. leg. = 3 ;

NO (15 elettroni): $1s\sigma^2 1s\sigma^{*2} 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\pi^4 2p\sigma^2 2p\pi^{*1}$, ord. leg. = 2.5 ;

CN⁻ (14 elettroni): $1s\sigma^2 1s\sigma^{*2} 2s\sigma^2 2s\sigma^{*2} 2p\pi^4 2p\sigma^2$, ord. leg. = 3 .

Nota: si tenga presente che nel caso di molecole eteronucleari non ha senso considerare la simmetria *gerade* o *ungerade* dell'orbitale molecolare in quanto la molecola non presenta centro di simmetria. Negli orbitali molecolari dunque non compaiono i pedici g e/o u .



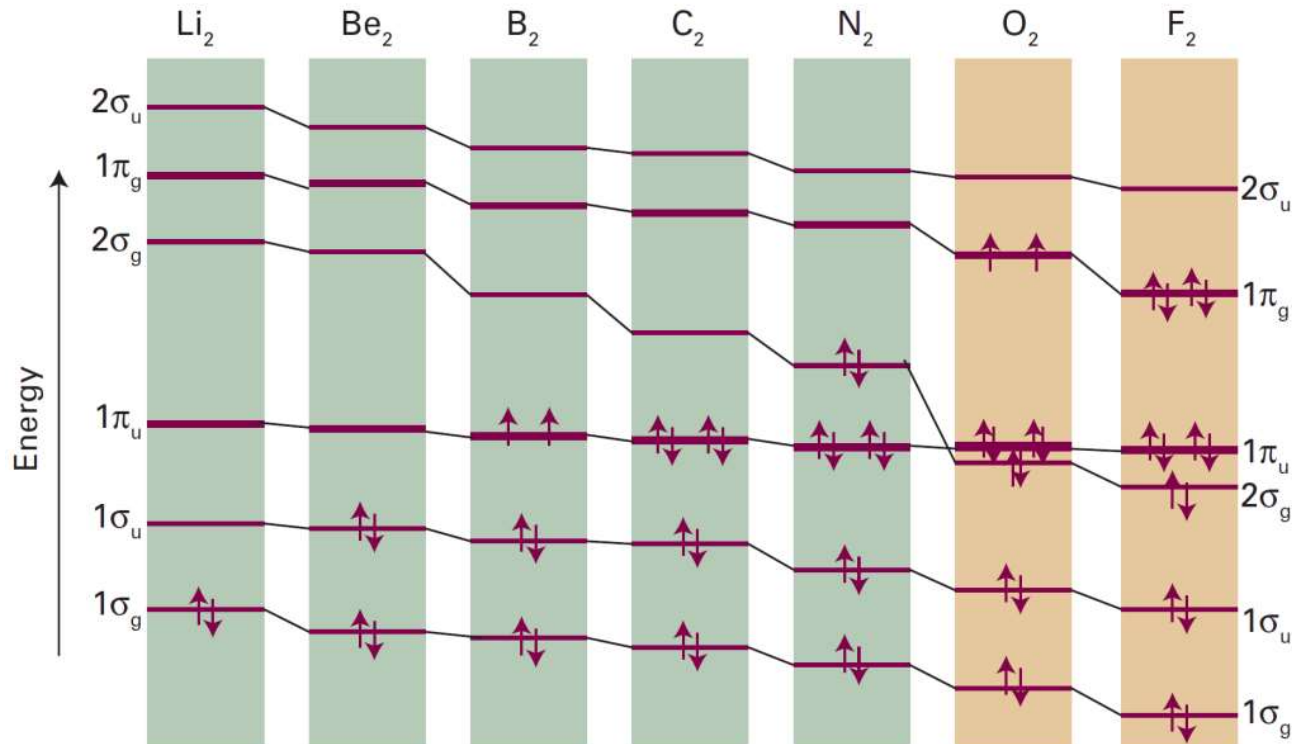
Esercizi [171]

Esercizio 67

Dalle configurazioni elettroniche di B_2 e C_2 si dica quale molecola è caratterizzata dalla maggiore energia (di dissociazione) di legame.

Gli ordini di legame di B_2 e C_2 sono, rispettivamente, 1 e 2 e in tal caso C_2 deve avere la più elevata entalpia di dissociazione di legame.

Nota aggiunta: i valori misurati sperimentalmente sono 4 eV e 6 eV, rispettivamente.



Esercizi [172]

Esercizio 68

Si considerino le configurazioni elettroniche di NO e N₂ per predire quale delle due molecole è più probabilmente caratterizzata da una lunghezza di legame inferiore.

Gli ordini di legame di NO e N₂ sono, rispettivamente, 2,5 e 3 e in tal caso la molecola con lunghezza di legame inferiore è N₂.

Nota aggiunta: i valori misurati sperimentalmente sono 115 pm e 110 pm, rispettivamente.



Esercizi [173]

Esercizio 69

Quale delle seguenti molecole: (a) N_2 ; (b) NO ; (c) O_2 ; (d) C_2 ; (e) F_2 e CN è atteso che si stabilizzi per effetto di:

(a) l'aggiunzione di un elettrone per formare l'anione AB^- ;

(b) la rimozione di un elettrone per formare il catione AB^+ .

Per stabilire se la molecola guadagna o perde energia a seguito di aggiunta o rimozione di un elettrone è possibile riferirsi all'ordine di legame. In particolare il metodo è quello di stabilire la natura dell'orbitale (legame o antilegame) nel quale l'elettrone è aggiunto o dal quale l'elettrone è rimosso.

Per la formazione dell'anione AB^- vale:

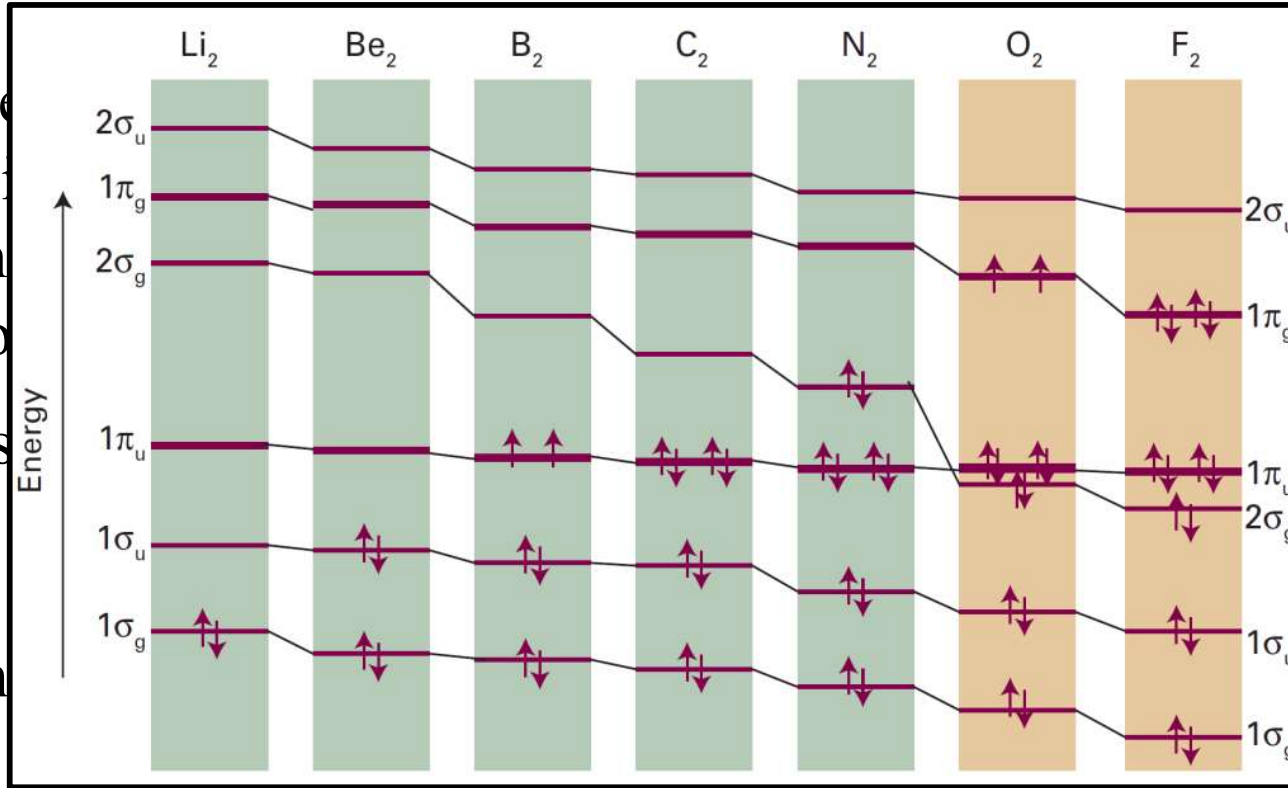
	N_2	NO	O_2	C_2	F_2	CN
orbitale:	$2p\pi^*$	$2p\pi^*$	$2p\pi^*$	$2p\sigma$	$2p\sigma^*$	$2p\sigma$
variazione ordine di legame:	-1/2	-1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2

Esercizi [173]

Esercizio 69

Quale delle seguenti affermazioni è attesa che si verifichi?
 (a) l'aggiunta di un elettrone
 (b) la rimozione di un elettrone

Per stabilire se si tratta di un'aggiunta o rimozione di un elettrone, è necessario stabilire il numero di legami (legame o antilegame) nel sistema.



; (e) F_2 e CN

di aggiunta di legami. In quale (legame o antilegame) è rimosso.

Per la formazione dell'anione AB^- vale:

	N_2	NO	O_2	C_2	F_2	CN
orbitale:	$2p\pi^*$	$2p\pi^*$	$2p\pi^*$	$2p\sigma$	$2p\sigma^*$	$2p\sigma$
variazione ordine di legame:	-1/2	-1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2

Esercizi [174]

Per la formazione del catione AB^+ vale:

	N_2	NO	O_2	C_2	F_2	CN
orbitale:	$2p\sigma$	$2p\pi^*$	$2p\pi^*$	$2p\pi$	$2p\pi^*$	$2p\sigma$
variazione ordine di legame:	$-1/2$	$+1/2$	$+1/2$	$-1/2$	$+1/2$	$-1/2$

Dalle variazioni dell'ordine di legame si evince che:

C_2 e CN risultano stabilizzate (abbassate in energia) dalla formazione dell'anione AB^- ;

NO , O_2 e F_2 risultano stabilizzate (abbassate in energia) dalla formazione del catione AB^+ .

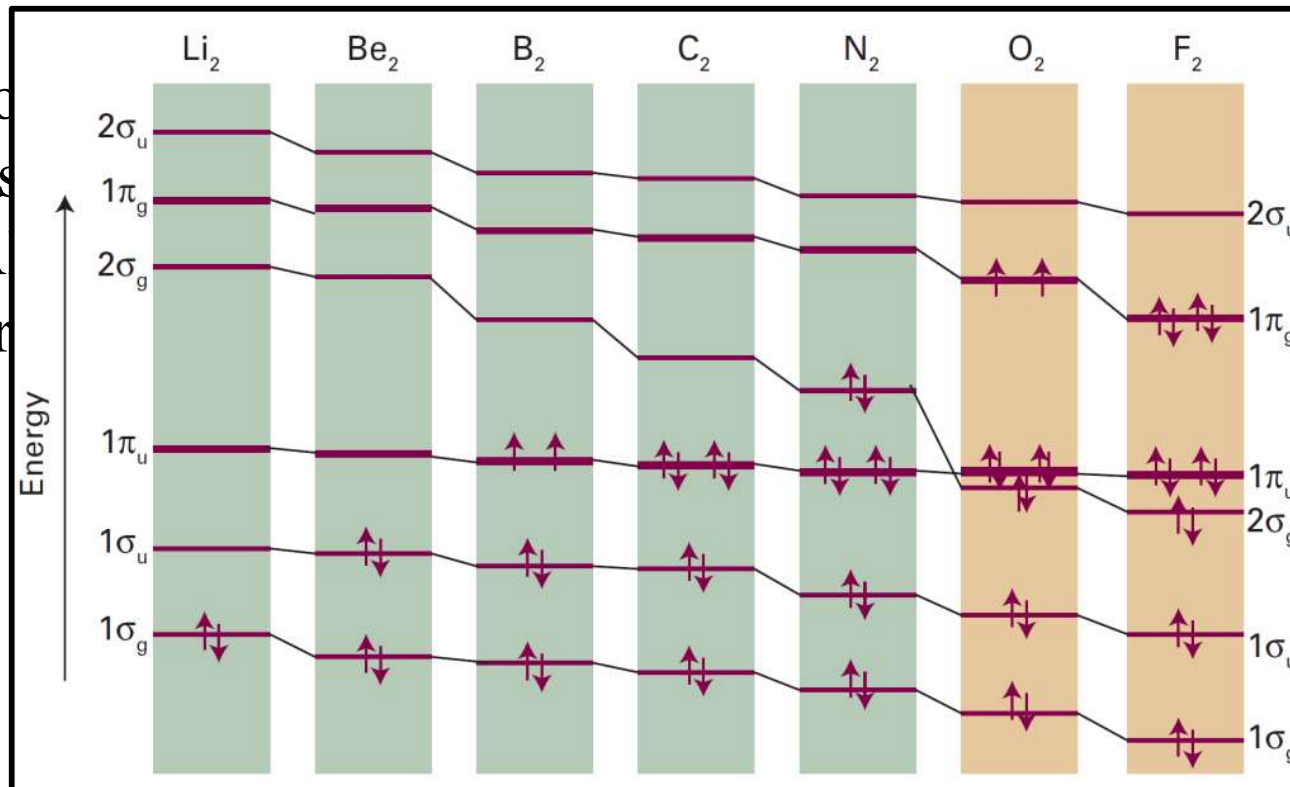


Esercizi [174]

Per la formazione del catione AB^+ vale:

	N_2	NO	O_2	C_2	F_2	CN
orbitale:	$2p\sigma$	$2p\pi^*$	$2p\pi^*$	$2p\pi$	$2p\pi^*$	$2p\sigma$
variazione ordine di legame:	$-1/2$	$+1/2$	$+1/2$	$-1/2$	$+1/2$	$-1/2$

Dalle variazioni
 C_2 e CN risulterà
 dell'anione AB^-
 NO , O_2 e F_2 risulterà
 catione AB^+ .



la formazione
 formazione del



Esercizi [175]

Esercizio 70

Se possibile, si esprima la parità dei seguenti orbitali molecolari:

(a) π^* in F_2 ; (b) σ^* in NO ; (c) δ in Tl_2 ; (e) δ^* in Fe_2 .

(a) un'orbitale di tipo π^* è pari, g (*gerade*).

(b) nel caso di molecole eteronucleari manca un centro di inversione e dunque il concetto di parità non è applicabile.

(c) un'orbitale di tipo δ è pari, g (*gerade*).

(d) un'orbitale di tipo δ^* è dispari, u (*ungerade*).



Esercizi [176]

Esercizio 71

Il termine spettroscopico dello stato fondamentale dello ione N_2^+ è $^2\Sigma_g$.

Qual è il momento angolare totale di spin?

Qual è il momento angolare totale orbitalico?

Si dimostri che il termine spettroscopico descrive bene la configurazione molecolare ottenuta con il principio di *building-up*.

L'apice del termine spettroscopico rappresenta la molteplicità di spin $2S+1$.

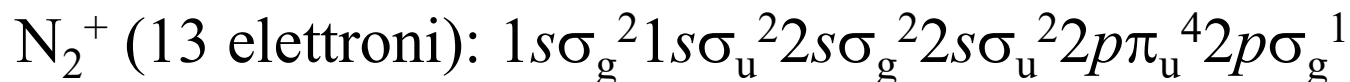
Il simbolo Σ dà l'informazione sul momento angolare totale orbitalico.

Per l' N_2^+ valgono:

$$2S+1 = 2 \text{ da cui } S = 1/2;$$

$L = 0$ (uno stato Σ è caratterizzato da un momento angolare totale nullo).

L'ultima affermazione implica che l'orbitale molecolare occupato a più alta energia (HOMO) deve essere di tipo σ . In particolare la configurazione è:



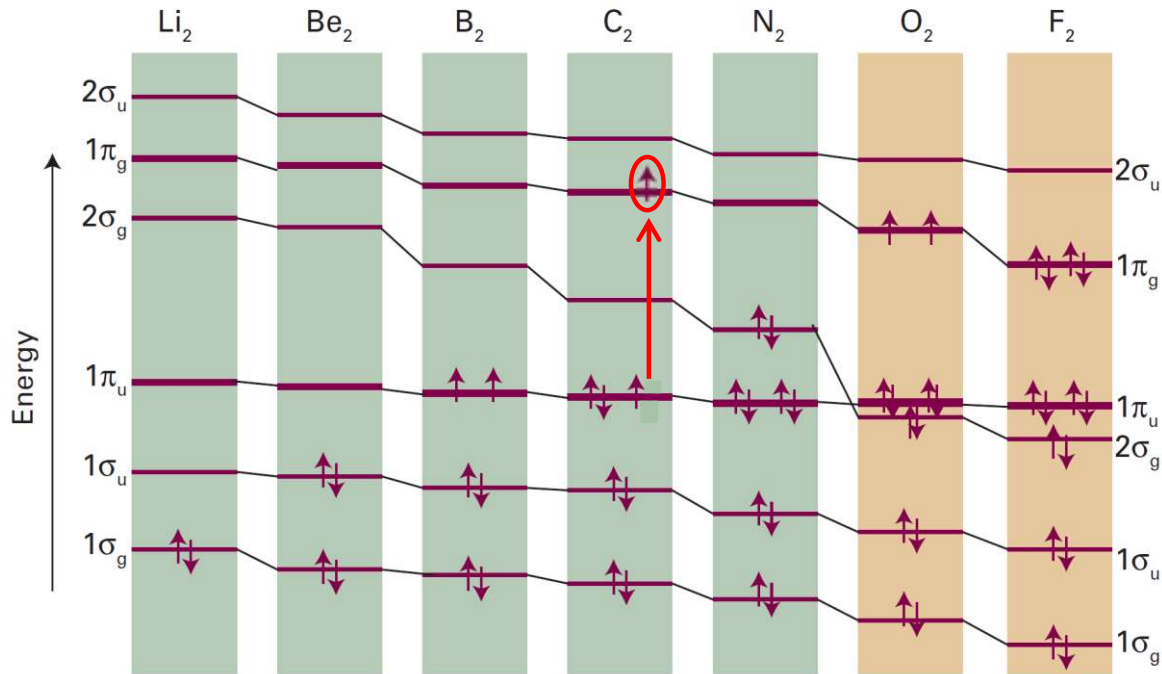
in accordo dunque con quanto previsto dal termine spettroscopico.



Esercizi [177]

Esercizio 72

Uno degli stati eccitati della molecola C_2 ha la configurazione elettronica di valenza $2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^2 2p\pi_u^3 2p\pi_g^1$. Si dia la molteplicità e la parità del termine.



In accordo con la regola di Hund, la configurazione a più bassa energia per lo stato eccitato considerato è quella di un elettrone spaiato nello stato $2p\pi_u$ e un elettrone spaiato nello stato $2p\pi_g$, entrambi con spin paralleli. Quindi $S=1$ e la molteplicità vale $2S+1 = 3$.

Per quanto riguarda la parità, un elettrone occupa un orbitale di tipo u e l'altro un orbitale di tipo g e quindi la parità globale del termine è $u \times g = u$ ■

Esercizi [178]

Esercizio 73

Si normalizzi l'orbitale molecolare $\psi_s(A) \pm \lambda\psi_s(B)$ in termini di parametro λ (reale) e di integrale di sovrapposizione S . Si considerino $\psi_s(A)$ e $\psi_s(B)$ funzioni d'onda atomiche ortonormali.

Posto per semplicità di notazione: $\psi_s(A) = \psi_A$, $\psi_s(B) = \psi_B$ vale:

$$\begin{aligned}\int \psi^2 d\tau &= N^2 \int (\psi_A + \lambda\psi_B)^* (\psi_A + \lambda\psi_B) d\tau \\ &= N^2 \int (\psi_A^* \psi_A + \lambda\psi_A^* \psi_B + \lambda^* \psi_B^* \psi_A + \lambda^* \lambda \psi_B^* \psi_B) d\tau \\ &= N^2 \left(\int \psi_A^2 d\tau + \int 2\lambda\psi_A \psi_B d\tau + \lambda^2 \int \psi_B^2 d\tau \right) \\ &= N^2 \left(1 + 2\lambda \int \psi_A \psi_B d\tau + \lambda^2 \right) \\ &= N^2 \left(1 + 2\lambda S + \lambda^2 \right) \quad \text{con: } S = \int \psi_A \psi_B d\tau \quad \text{integrale di sovrapposizione.}\end{aligned}$$

La condizione di normalizzazione dell'orbitale molecolare richiede dunque:

$$N^2 \left(1 + 2\lambda S + \lambda^2 \right) = 1$$

ossia:

$$N = \pm \left[\left(1 + 2\lambda S + \lambda^2 \right) \right]^{-1/2}$$



Esercizi [179]

Esercizio 74

Si dimostri che le combinazioni di legame e di antilegame $\psi_s(A) \pm \psi_s(B)$ sono funzioni d'onda mutuamente ortogonali nel senso che la loro mutua sovrapposizione è nulla. Si considerino $\psi_s(A)$ e $\psi_s(B)$ funzioni d'onda atomiche ortonormali.


Si considerino le funzioni d'onda corrispondenti agli orbitali di legame e di antilegame:

$$\psi_s(1s\sigma) = \psi_s(A) + \psi_s(B)$$

$$\psi_s(1s\sigma^*) = \psi_s(A) - \psi_s(B)$$

L'integrale di sovrapposizione vale:

$$\begin{aligned} \int \psi(1s\sigma^*) \psi(1s\sigma) d\tau &= \int (\psi_s(A) - \psi_s(B)) (\psi_s(A) + \psi_s(B)) d\tau \\ &= \int (\psi_s^2(A) - \psi_s^2(B)) d\tau \\ &= \int \psi_s^2(A) d\tau - \int \psi_s^2(B) d\tau = 1 - 1 = 0 \end{aligned}$$

L'integrale di sovrapposizione tra le funzioni d'onda $\psi_s(1s\sigma)$ e $\psi_s(1s\sigma^*)$ è nullo e questo dimostra che le funzioni d'onda in questione sono ortogonali. 

Esercizi [180]

Esercizio 75

Nell'ambito della teoria del FEMO (Free Electron Molecular Orbital) gli elettroni in una molecola coniugata sono trattati come particelle libere localizzate all'interno di una buca di potenziale 1D (scatola) di lunghezza L . Nell'ambito di questo modello si rappresentino gli orbitali del butadiene e si ricavi l'espressione della minima energia di eccitazione della molecola.

Le autofunzioni e i corrispondenti livelli energetici per un elettrone in una scatola (buca monodimensionale) di potenziale lunghezza L si scrivono:

$$\Psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Queste formule possono essere utilizzate, in prima approssimazione, per la descrizione delle funzioni d'onda e dei livelli energetici di molecole lineari coniugate.

Esercizi [181]

La configurazione del butadiene prevede nello stato fondamentale 4 elettroni di tipo π . Tenendo conto del principio di Pauli, è possibile pensare due elettroni nello stato descritto dalla funzione d'onda ψ_1 e due elettroni nello stato descritto da ψ_2 . Vale dunque:

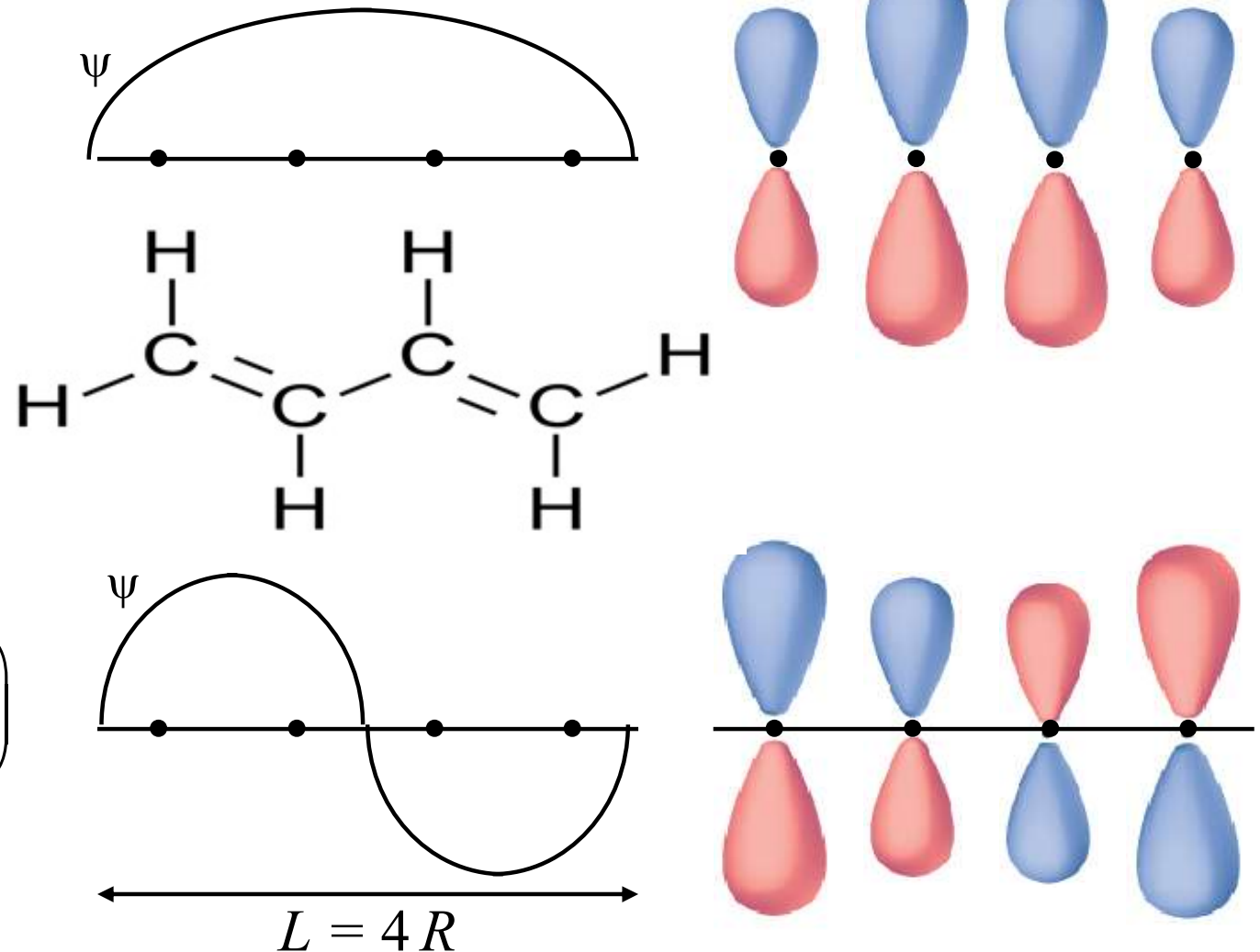
In particolare, valgono:

$$\psi_1 = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

$$E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} \quad L = 4R$$

$$\psi_2 = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{2\pi x}{L}\right)$$

$$E_2 = \frac{4h^2}{8mL^2} \quad L = 4R$$



Esercizi [182]

La minima energia di eccitazione si ottiene inducendo la transizione dallo stato $n=2$ (stabile ad energia più bassa, HOMO) allo stato $n=3$ (primo stato eccitato, LUMO).

Sotto le approssimazioni considerate, la minima energia di eccitazione del butadiene è calcolabile con la seguente espressione:

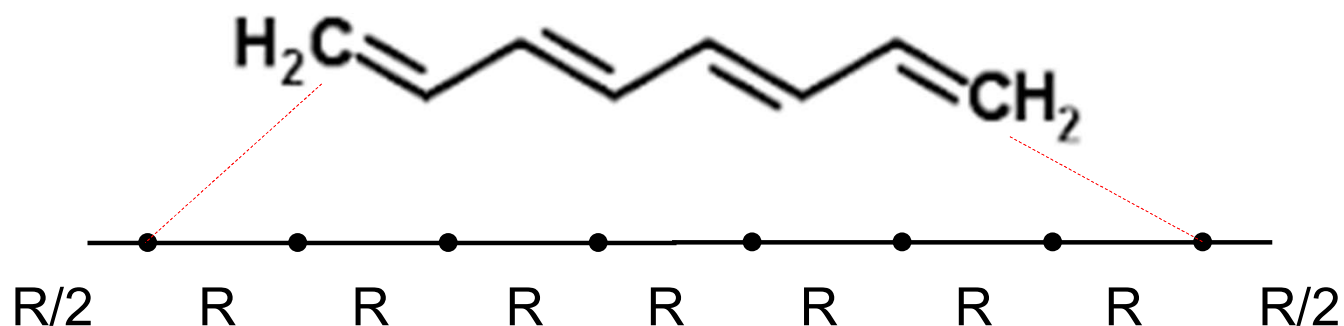
$$\Delta E = E_3 - E_2 = \frac{9h^2}{8m_e L^2} - \frac{4h^2}{8m_e L^2} = \frac{5h^2}{8m_e L^2}$$



Esercizi [183]

Esercizio 76

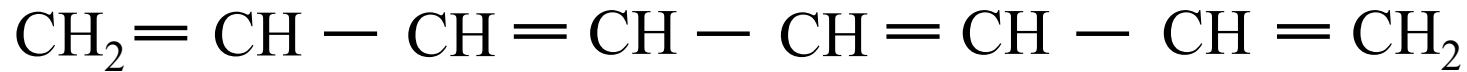
Nell'ambito della teoria del FEMO (Free Electron Molecular Orbital) gli elettroni in una molecola coniugata sono trattati come particelle libere localizzate all'interno di una buca di potenziale 1D (scatola di lunghezza L). Nell'ambito di questo modello l'ottatetraene può essere trattato come una buca di potenziale (scatola) di lunghezza $8R$, con $R \sim 140$ pm (una distanza addizionale corrispondente ad un mezzo legame è aggiunta solitamente su ciascun estremo della scatola).



Si calcoli la minima energia di eccitazione del ottatetraene e se ne rappresenti l'HOMO e il LUMO. Si dica il colore della molecola (così come percepito dall'occhio) quando la stessa è illuminata da luce bianca.

Esercizi [184]

La formula dell'ottatetraene si scrive:



Ci sono 8 elettroni di tipo π da sistemare, in tal caso l'HOMO sarà descritto dall'autofunzione ψ_4 e il LUMO dall'autofunzione ψ_5 . Considerando le soluzioni della particella localizzata in una buca di potenziale, si ottiene:

$$\begin{aligned} \Delta E = E_5 - E_4 &= (25 - 16) \left(\frac{h^2}{8m_e L^2} \right) = \frac{9h^2}{8m_e L^2} \\ &= \frac{9 \cdot (6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}{8 \cdot (9.109 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}) (1.12 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2} = 4.3 \cdot 10^{-19} \text{ J} \end{aligned}$$

Da cui:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}) (2.988 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})}{4.3 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 4.6 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 460 \text{ nm}$$

La lunghezza d'onda trovata corrisponde alla luce blu. In tal caso la molecola appare arancione (colore complementare al blu) quando illuminata con luce bianca.

Esercizi [185]

L'HOMO e il LUMO dell'octatetraene sono rappresentati dalle funzioni d'onda ψ_4 e ψ_5 :

$$\psi_4(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{4\pi x}{L}\right)$$

$$\psi_5(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{5\pi x}{L}\right)$$

