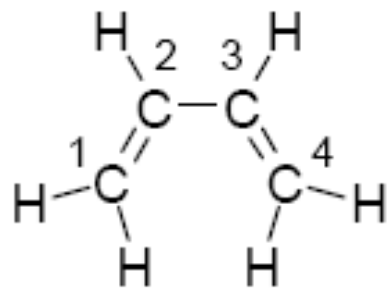


Confronto tra approcci VB e Orbitali Molecolari (OM)

L'approccio VB è immediato e strettamente correlato alla descrizione di Lewis. I legami sono visti come coppie di e^- essenzialmente localizzate tra due atomi. Buoni valori d'energia e geometria di legame.

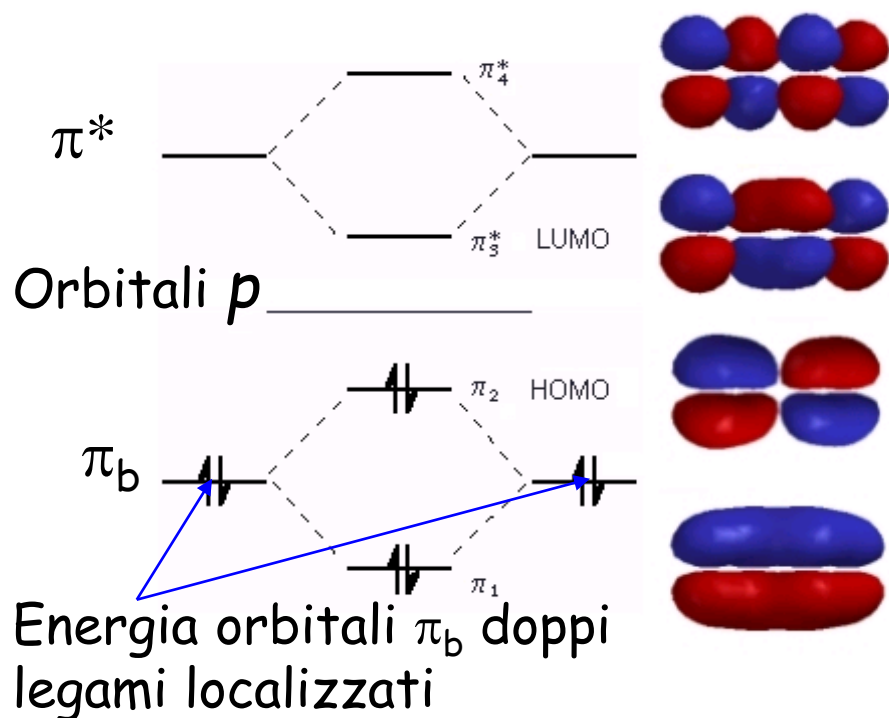
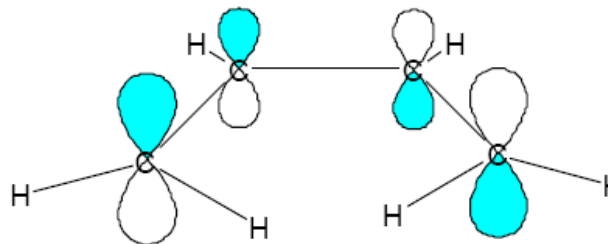
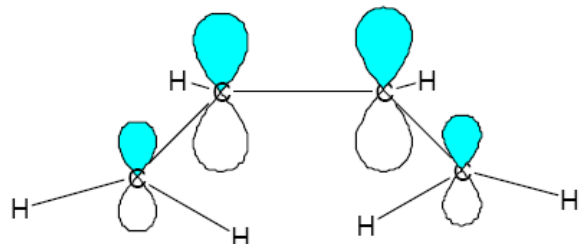
OM-LCAO (Combinaz. Lineare Orb. Atom.) meno immediato (uso tutti gli orbitali atomici di simmetria opportuna). I legami sono visti a e^- delocalizzati su \sim tutti gli atomi della molecola, ma con distribuzione disomogenea. La delocalizzazione è spesso molto importante per e^- in orbitali p o π , meno per σ .

OM-LCAO va meglio per descrivere proprietà elettroniche: stati eccitati, reattività (HOMO = Highest Occupied Molecular Orbital e LUMO = Lowest Unoccupied Molecular Orbital) spettroscopia, conducibilità, magnetismo, etc.)



Approcci misti: OM σ e π nel butadiene

Scheletro localizzato σ di legami C-C e C-H costruito per ciascun C da 3 orbitali sp^2 . Dai 4 orbitali p rimasti \rightarrow 4 OM π delocalizzati. Se legami C-C semplici e doppi sono alternati si dice che il sistema è coniugato



Orbitali molecolari delocalizzati

2 antileganti

piani nodali

$$\pi_4 = p_1 - p_2 + p_3 - p_4 \quad 3$$

$$\pi_3 = p_1 - p_2 - p_3 + p_4 \quad 2$$

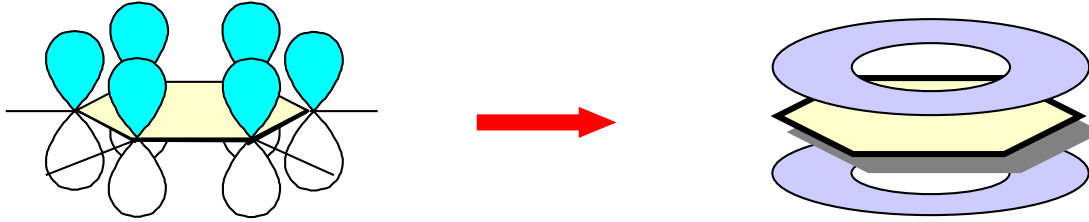
2 leganti

$$\pi_2 = p_1 + p_2 - p_3 - p_4 \quad 1$$

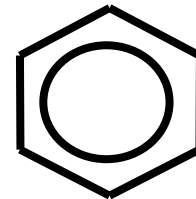
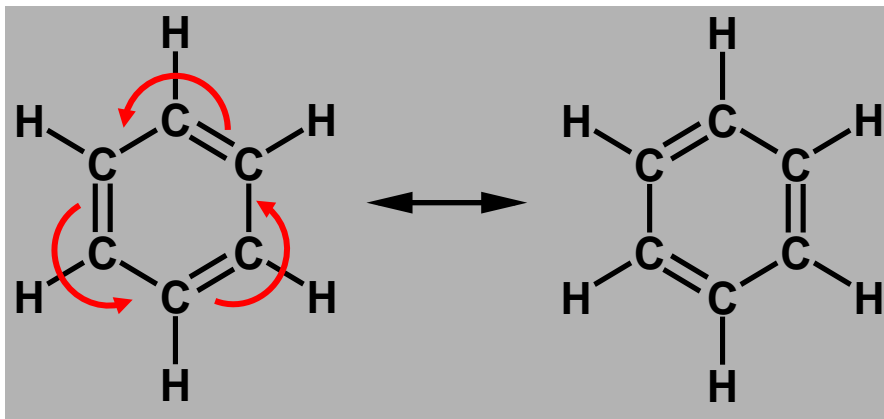
$$\pi_1 = p_1 + p_2 + p_3 + p_4 \quad 0$$

Benzene:

Delocalizzazione elettronica

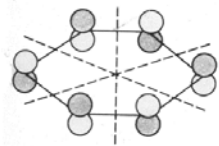
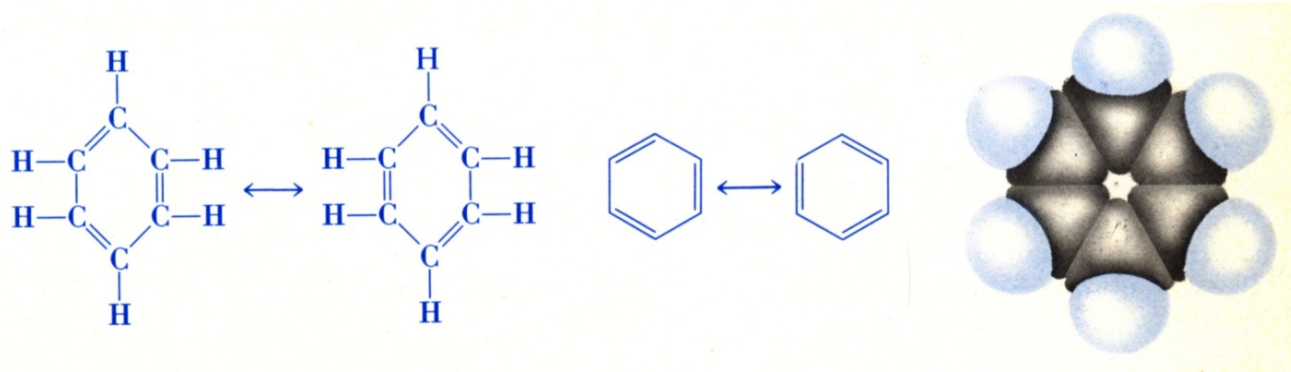


Sistema coniugato. Scheletro localizzato σ di legami C-C e C-H costruito per ciascun C da 3 orbitali sp^2 . Dai 6 orbitali p rimasti costruisco 6 MO π delocalizzati



Orbitali molecolari nel benzene

da 6 orbitali p costruisco 6 MO π -delocalizzati: sistemi coniugati ben descritti con orbitali π -delocalizzati



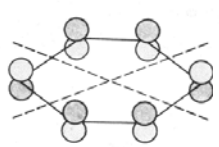
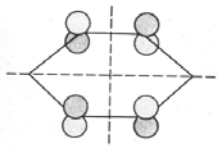
π_6

3 antileganti

piani nodali

$$\pi_6 = p_1 - p_2 + p_3 - p_4 + p_5 - p_6$$

3



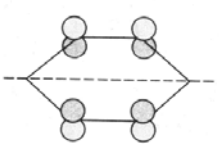
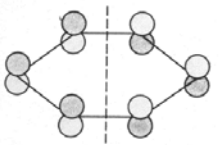
π_4, π_5

$$\pi_5 = p_1 - p_3 + p_4 - p_6$$

2

$$\pi_4 = p_1 - p_2 + p_3 + p_4 - p_5 + p_6$$

2



π_2, π_3

3 leganti

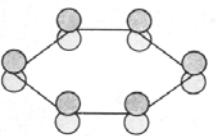
1

$$\pi_3 = p_1 - p_3 - p_4 + p_6$$

1

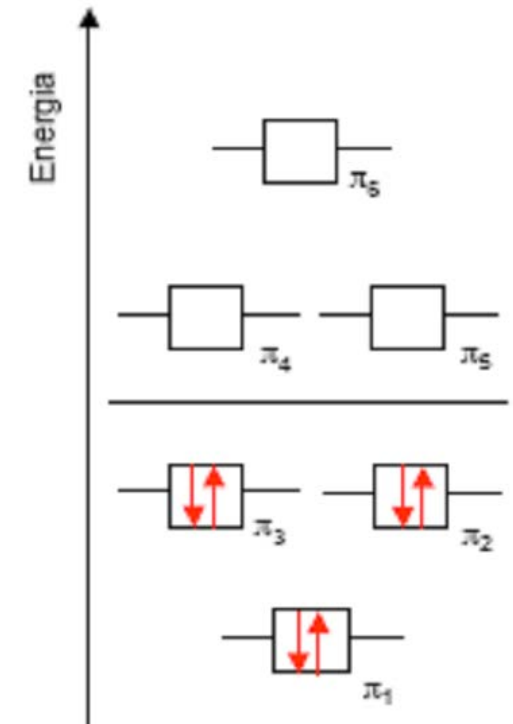
$$\pi_2 = p_1 + p_2 + p_3 - p_4 - p_5 - p_6$$

0



π_1

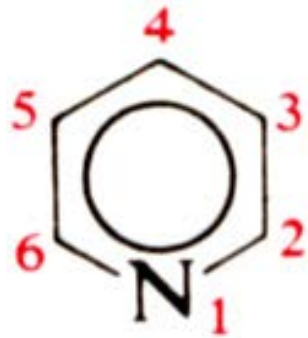
$$\pi_1 = p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6$$



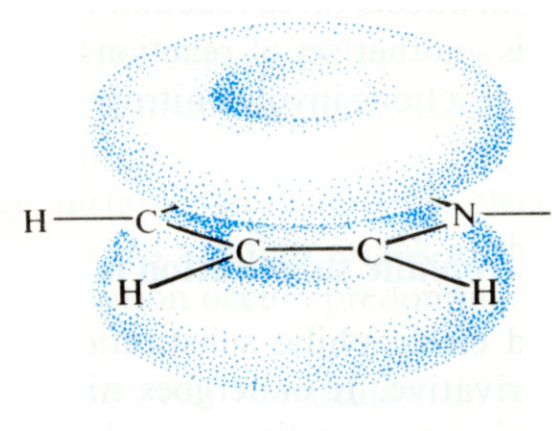
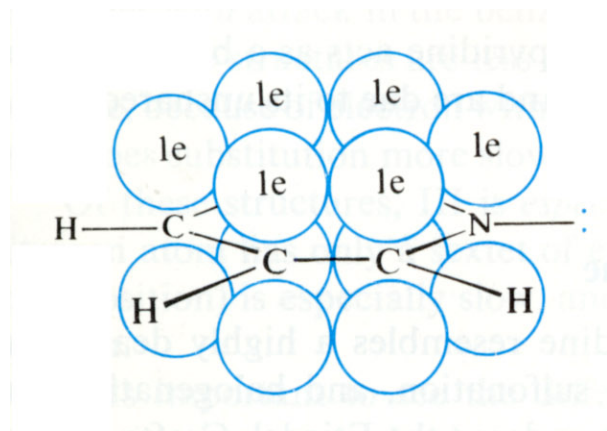
Aromaticità: forma particolarmente efficiente di risonanza (delocalizzazione di e^- in orbitali π) in molecole cicliche a legami alternati singoli/doppi = coniugati. Forte stabilizzazione simile a quella in uno strato completo di un gas nobile.

Si ha aromaticità per sistemi coniugati ciclici con $4n + 2$ elettroni: regola di Hückel.

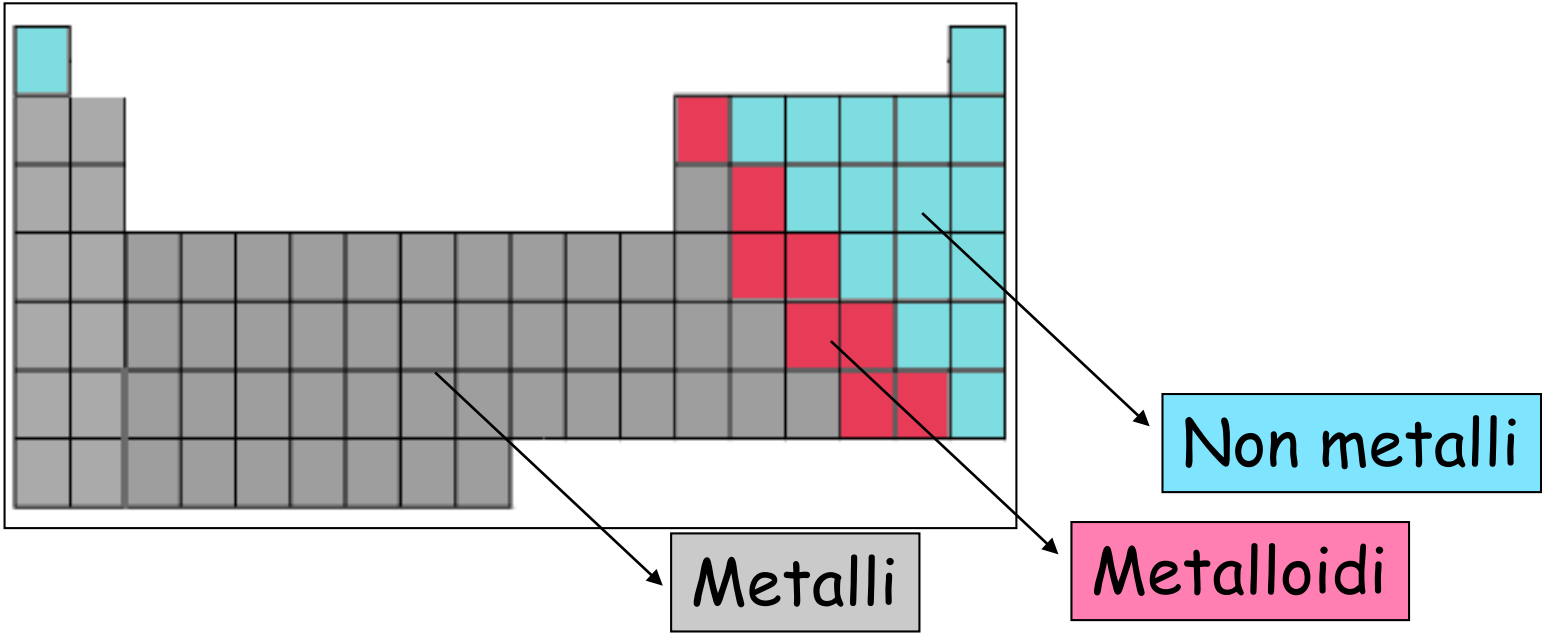
Esempi eterocicli aromatici:



piridina



Solidi metallici: anche qui elettroni delocalizzati



Proprietà solidi metallici

- elevata conducibilità elettrica ($\propto 1/T$) e termica
- elevata duttilità e malleabilità
- non trasparenza e lucentezza, colore bianco-grigio
- strutture cristalline molto compatte (nr.coord. 8-12)

Caratteristiche atomi metallici:

- Bassi potenziali di ionizzazione, affinità elettronica e χ
- Relativamente pochi elettroni di "valenza" rispetto al numero di orbitali di valenza a bassa energia a disposizione

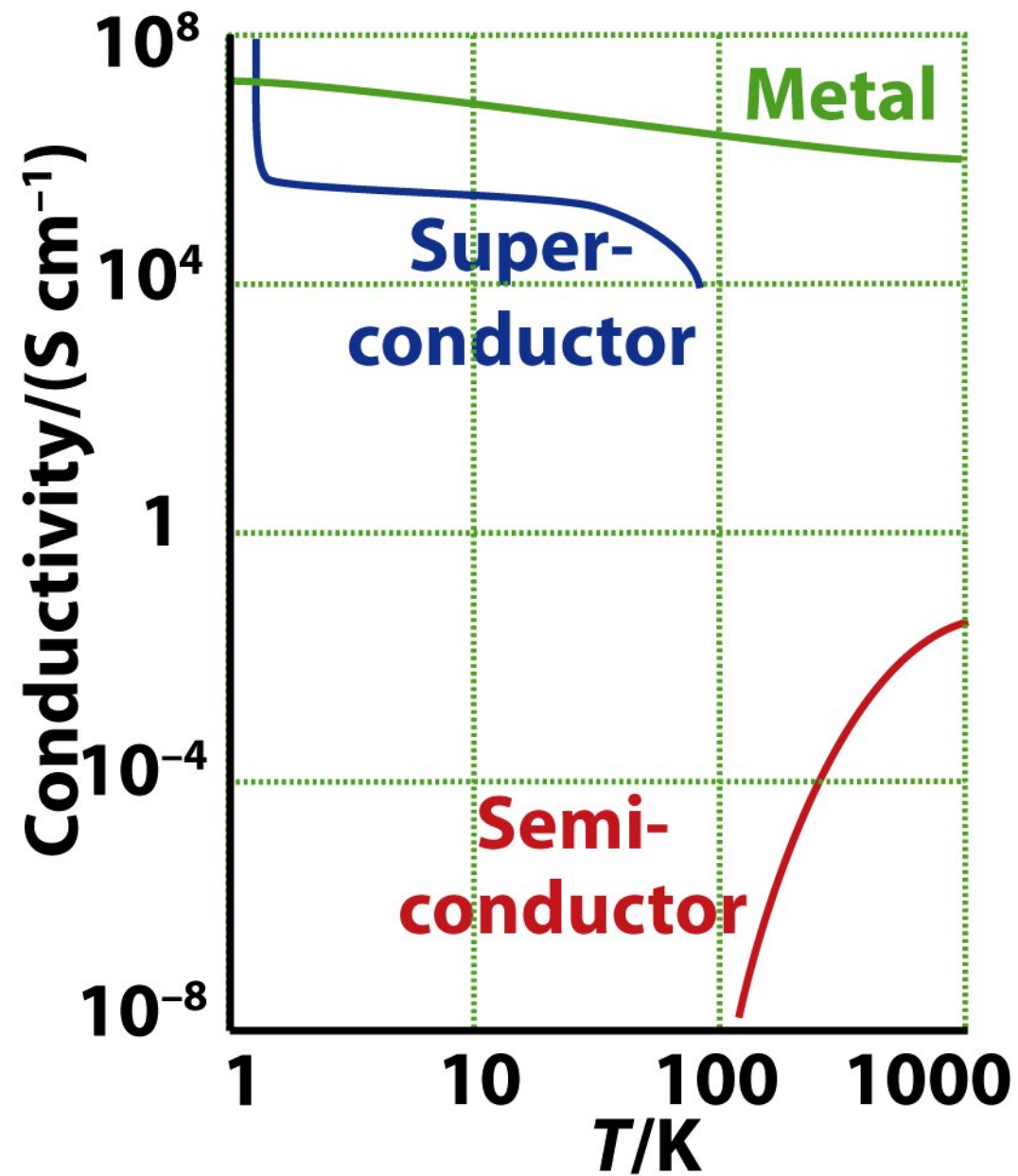


Figure 3-47

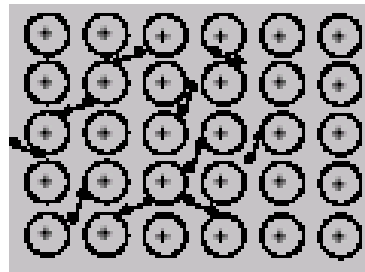
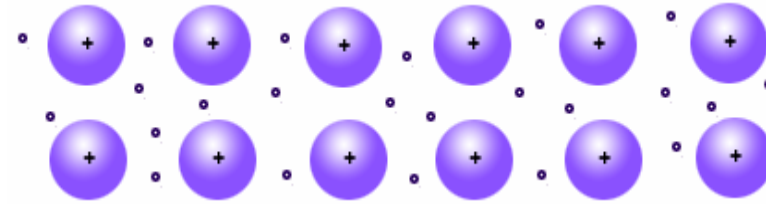
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition

© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

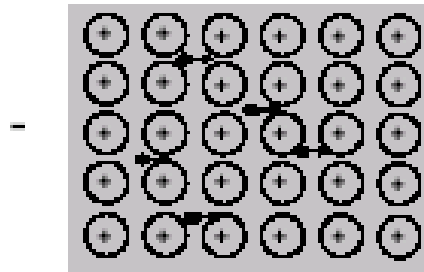
Legame metallico:

Cristallo metallico elettricamente neutro
descrivibile come:

cationi immersi in un "mare" di elettroni
(quelli di valenza - o parte di essi)



in assenza di campo elettrico,
il moto degli elettroni è caotico



+

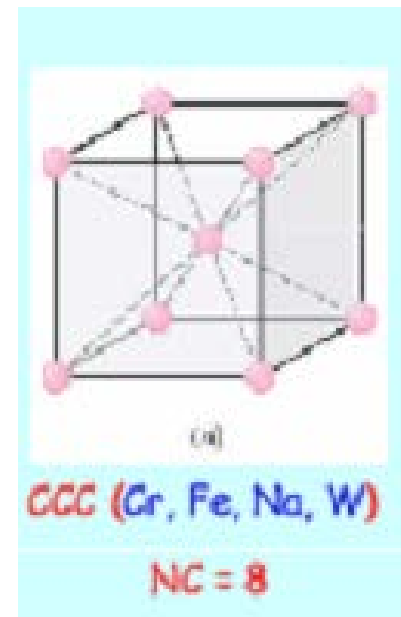
in presenza di campo elettrico,
il moto degli elettroni è unidirezionale
(conducibilità)

Es: Na metallico

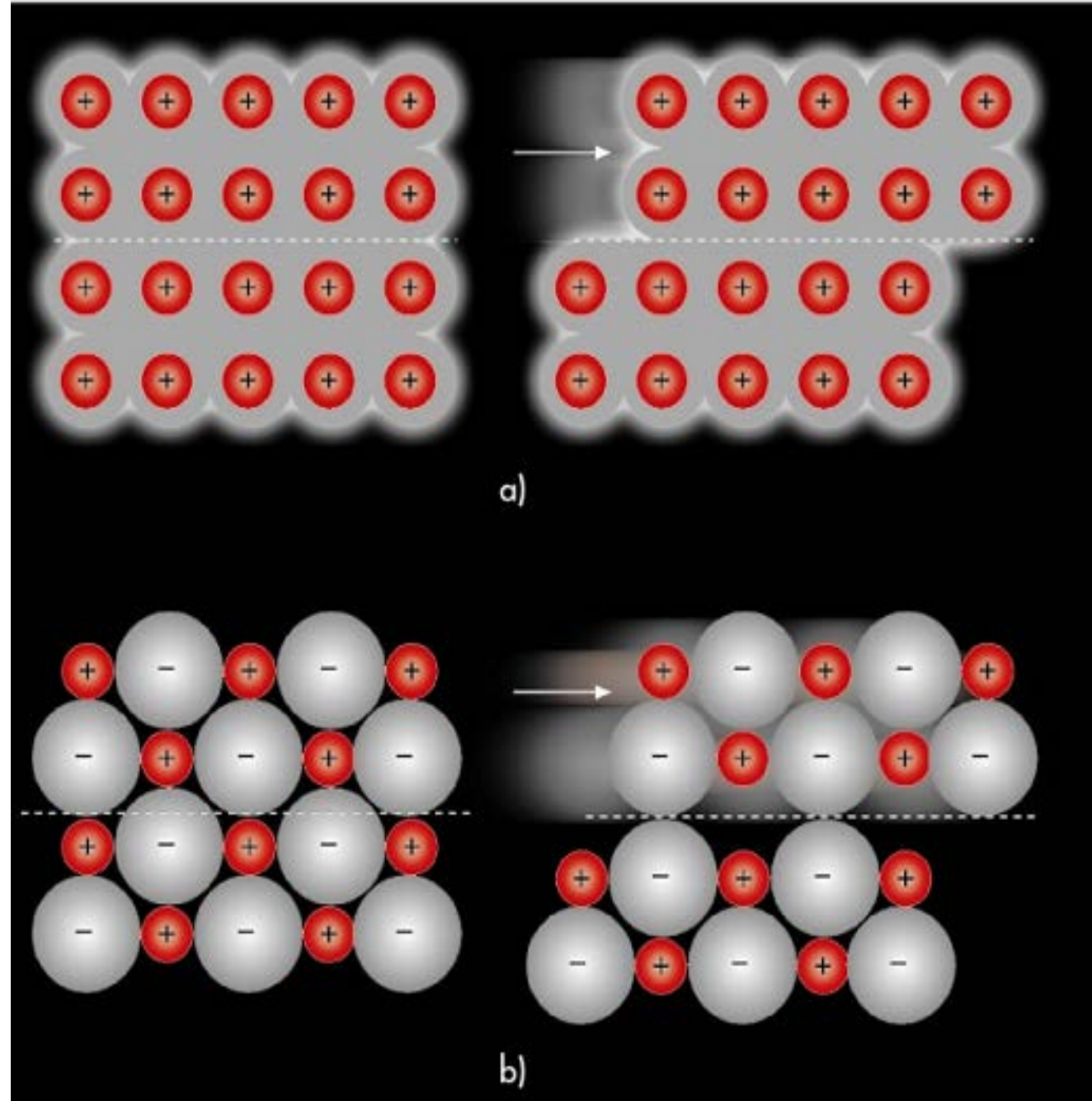
Ogni Na ha 8 atomi primi vicini

Ogni Na possiede 1 elettrone esterno $3s^1$

Gli elettroni in compartecipazione per ogni Na sono:
 $1e + 8 * 1/8 e = 2e$ ("completa" sottolivello $3s$)



Metallo: possibile
scorrimento piani adiacenti
⇒ malleabile, duttile



Solido ionico:
scorrimento piani adiacenti
causa situazioni repulsive
⇒ duro, fragile

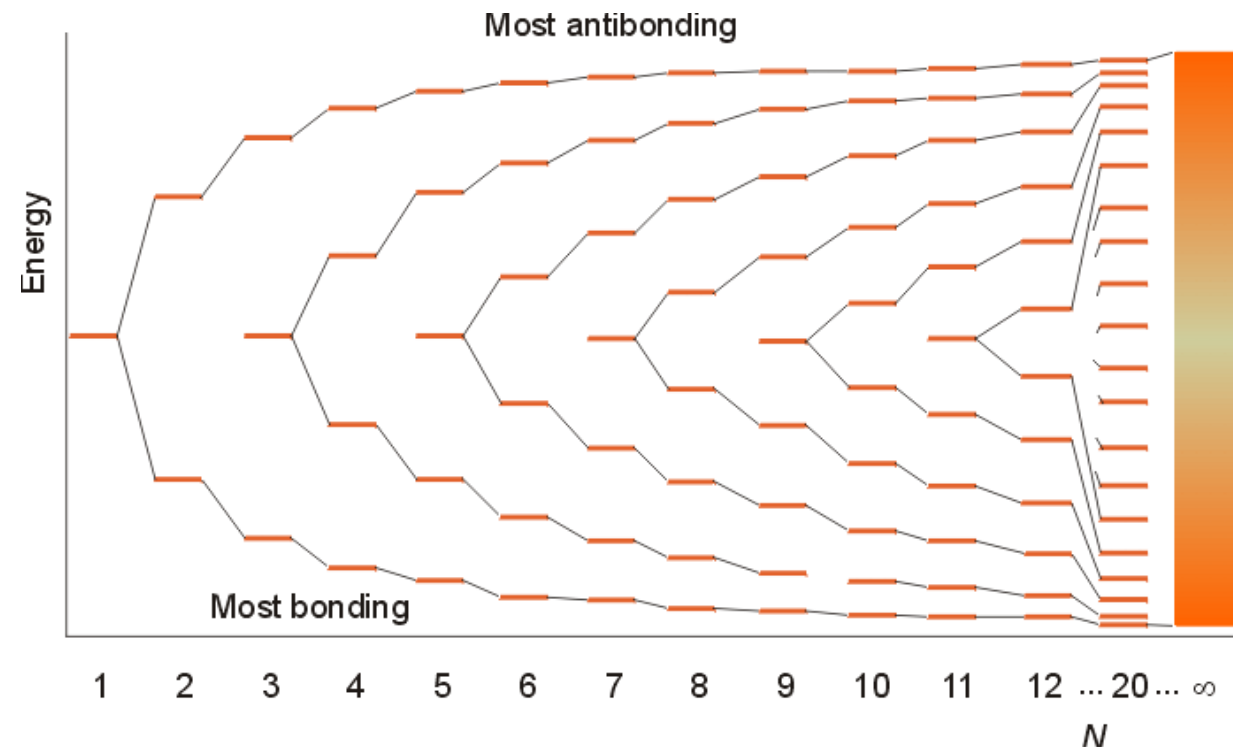
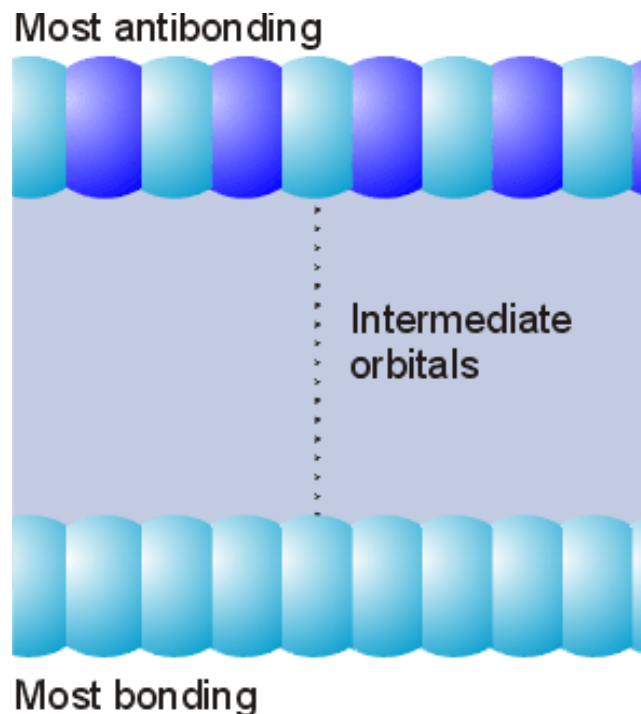
Elettroni nei solidi: bande di orbitali molecolari

Nella teoria LCAO-MO : *Gli elettroni di valenza in una molecola sono condivisi (+ o - !) dagli atomi di tutta la molecola*

Nell'approssimazione 'tight-binding' (metalli ma non solo) *solido intero \approx una molecola unica \Rightarrow elettroni di valenza diffondono su tutto il solido*

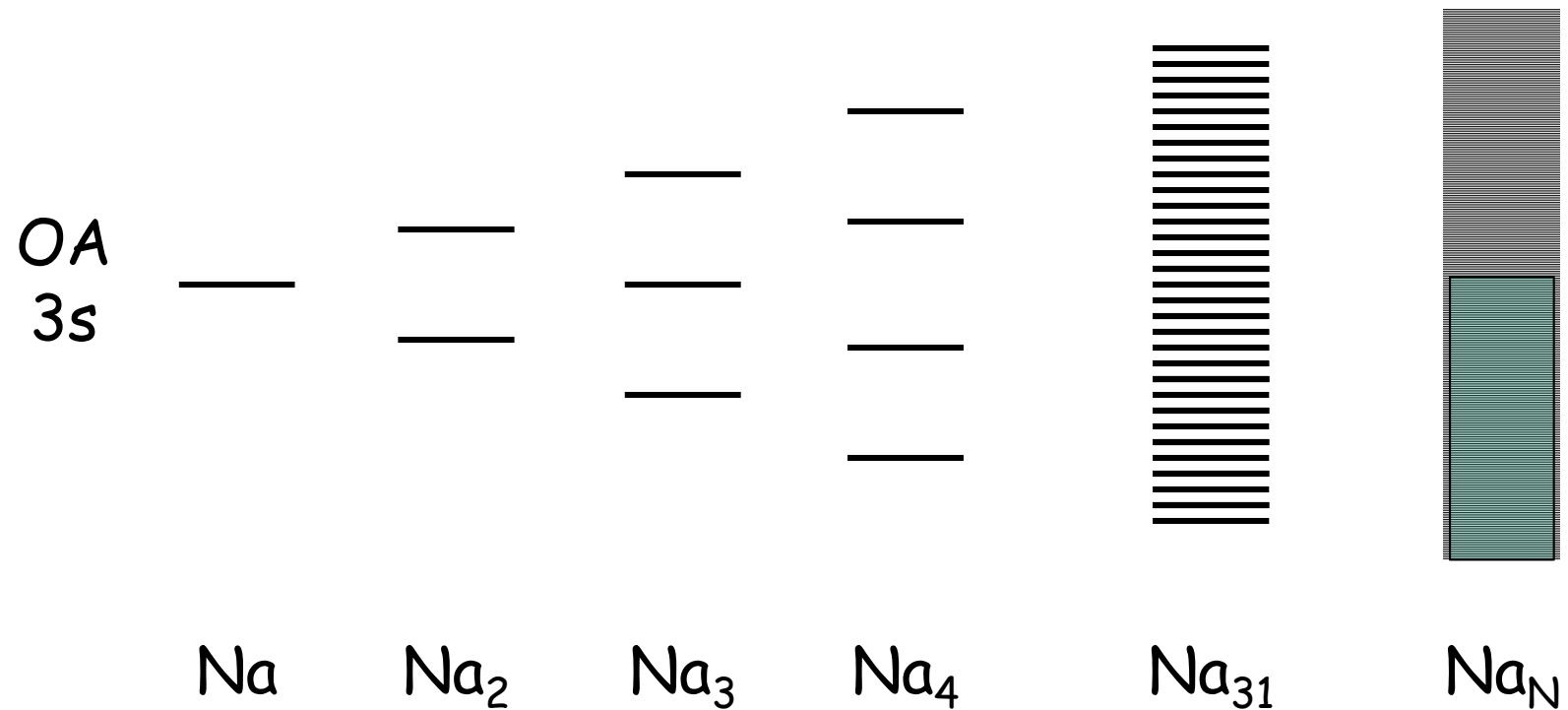
Il combinarsi di un gran numero di orbitali atomici porta a MO di energie molto simili: non più livelli discreti ma bande continue!

Esempio: cristallo di Na atomi allineati: N orbitali 3s \rightarrow N orbitali molecolari

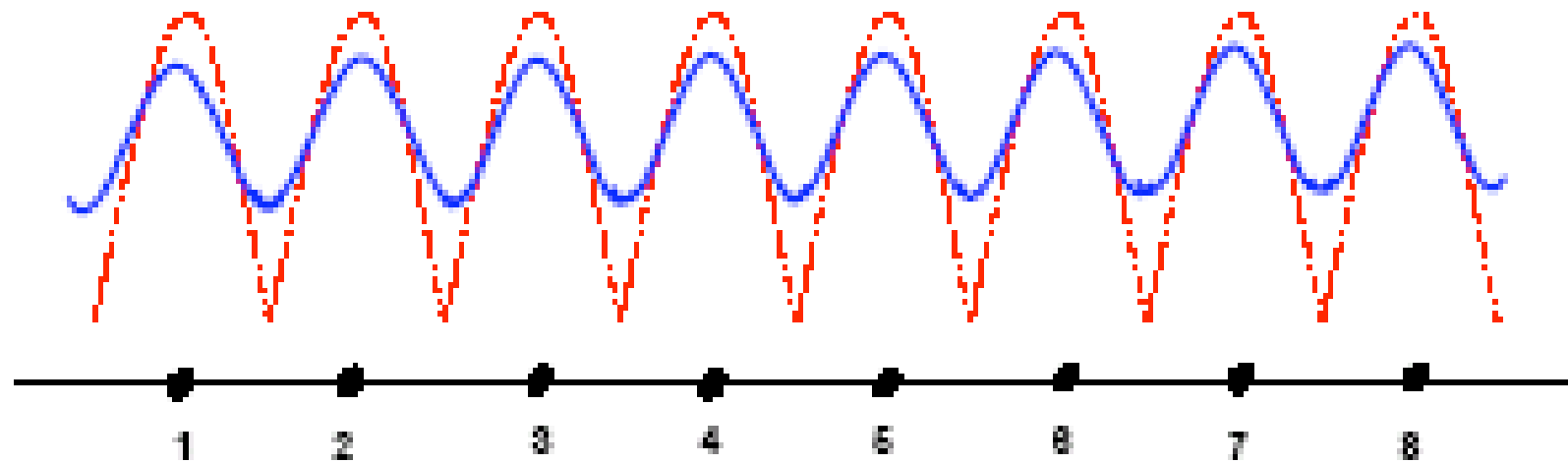


Legame metallico - le bande

Costruzione di un reticolo metallico (es. Na):
solo la zona inferiore della banda 3s sarebbe popolata.



Orbitali delocalizzati nei metalli

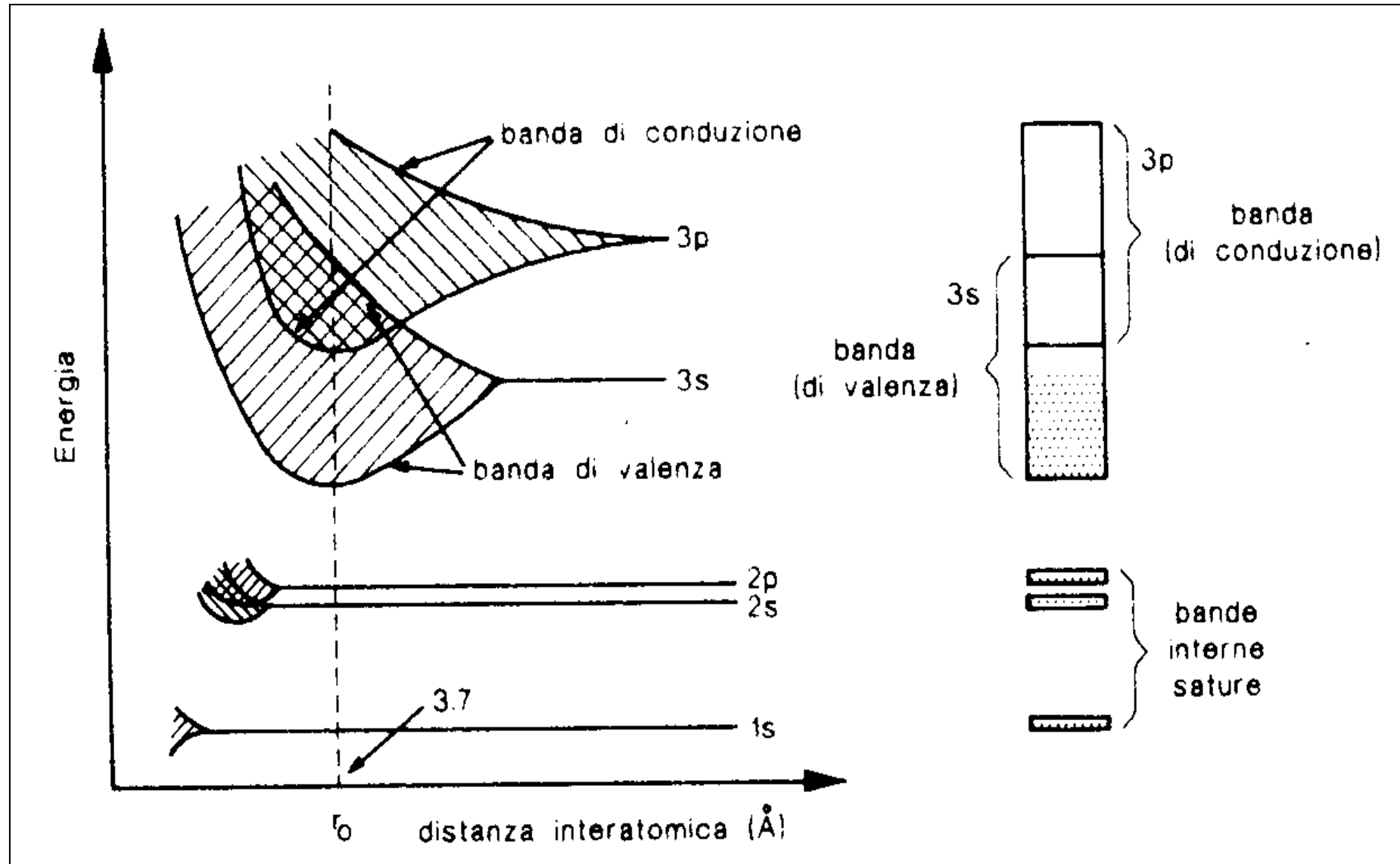


----- Orbitali atomici

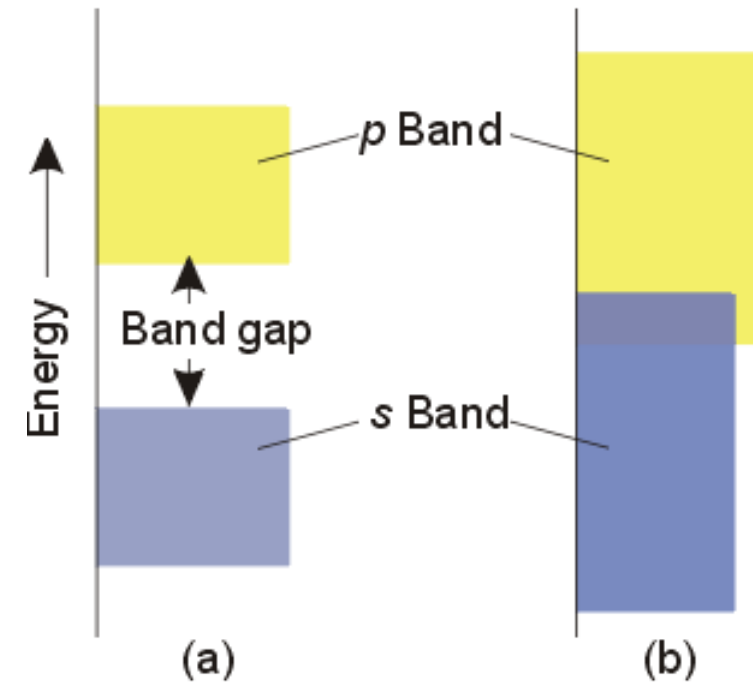
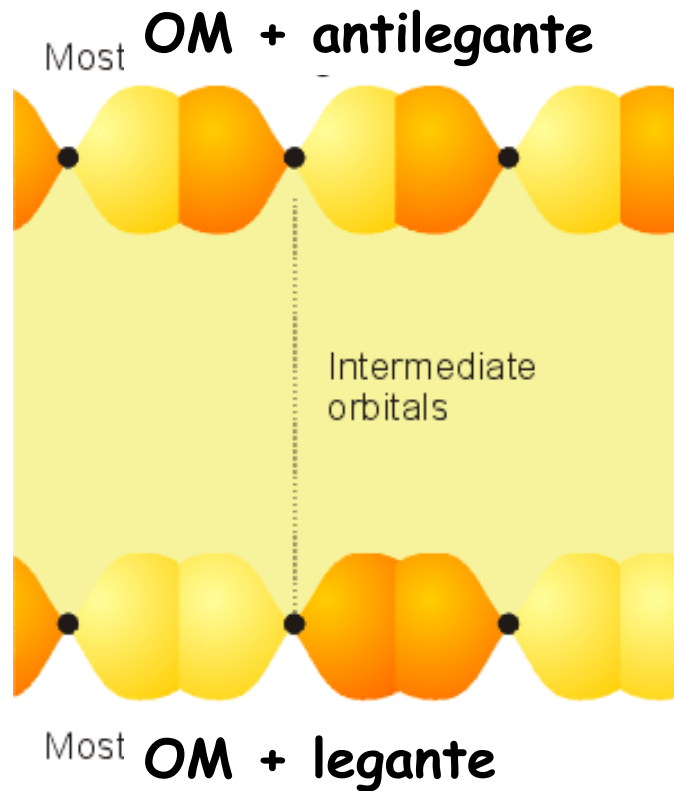
————— Orbitale molecolare

Legame metallico - La teoria delle bande

Formazione di bande avvicinando atomi di Na in un cristallo



Esempio: cristallo atomi
allineati (orbitali p) \rightarrow banda p

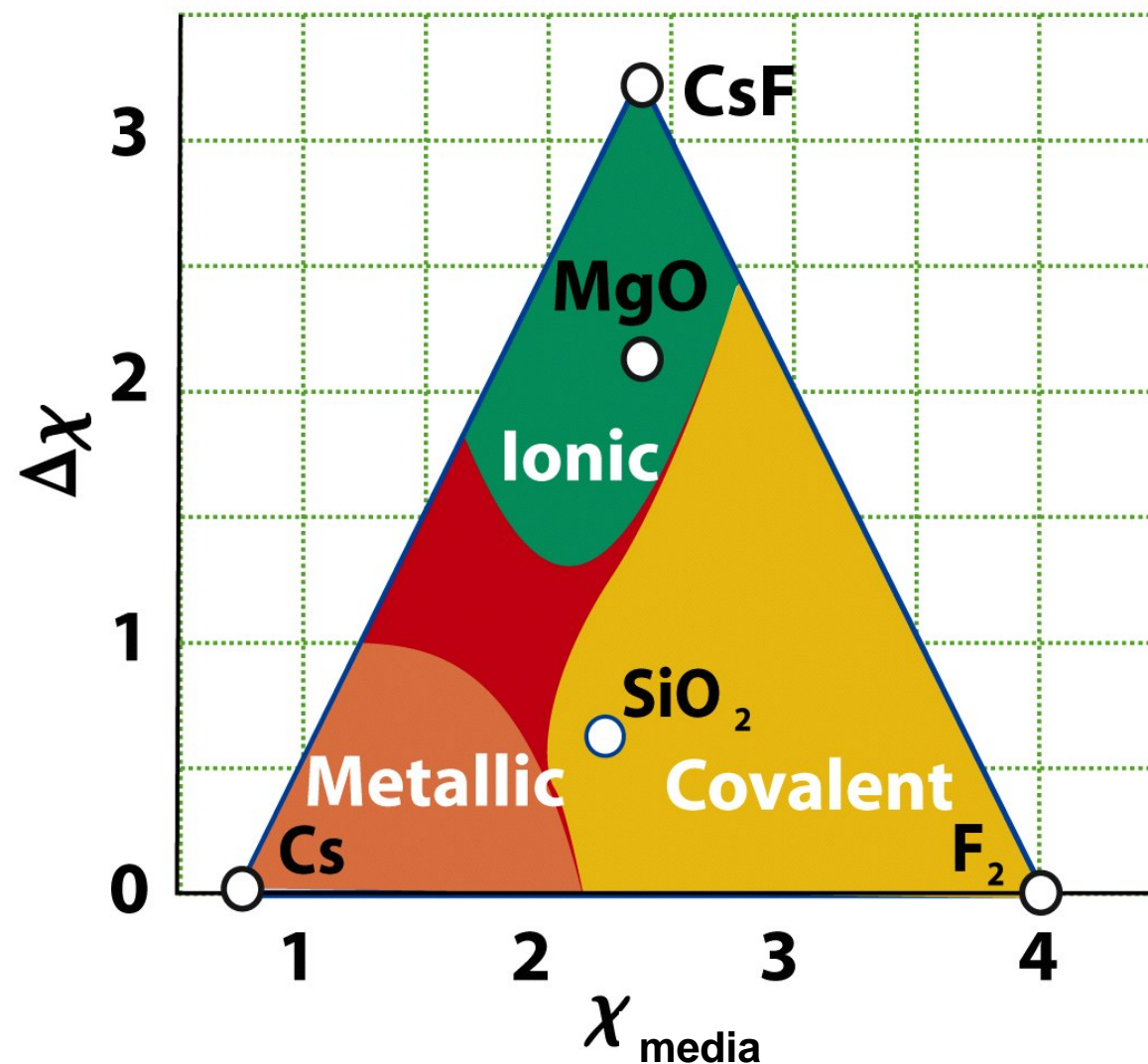


Il **band gap** (separazione tra bande) dipende dalla separazione dei livelli energetici s e p nell'atomo isolato ed è correlato alla **forza dei legami** nello specifico solido covalente (ad es. C, Si, P ...).

Caso (b) atomi vicini - interazioni forti - bande che si sovrappongono (ad es. Be, Mg ...).

Elettronegatività e tipo di legame chimico

Alta χ media \rightarrow banda legante più separata da antilegante;



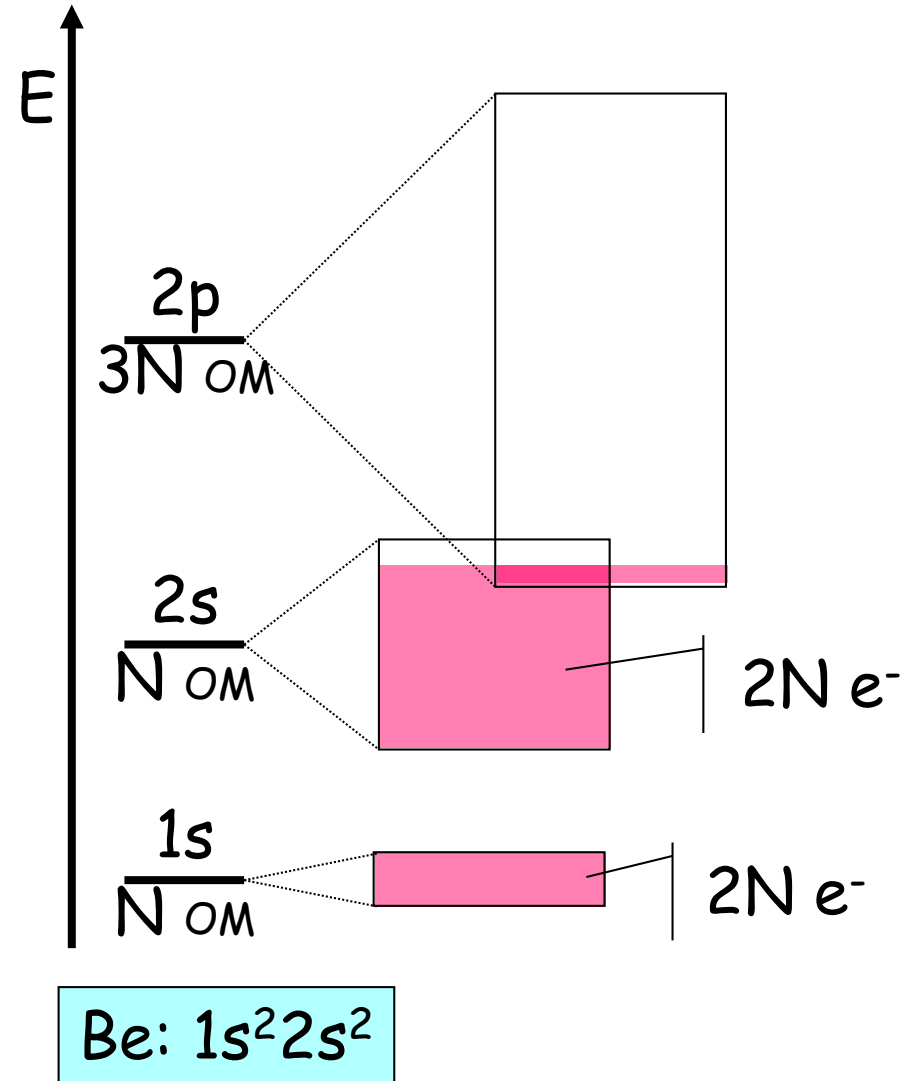
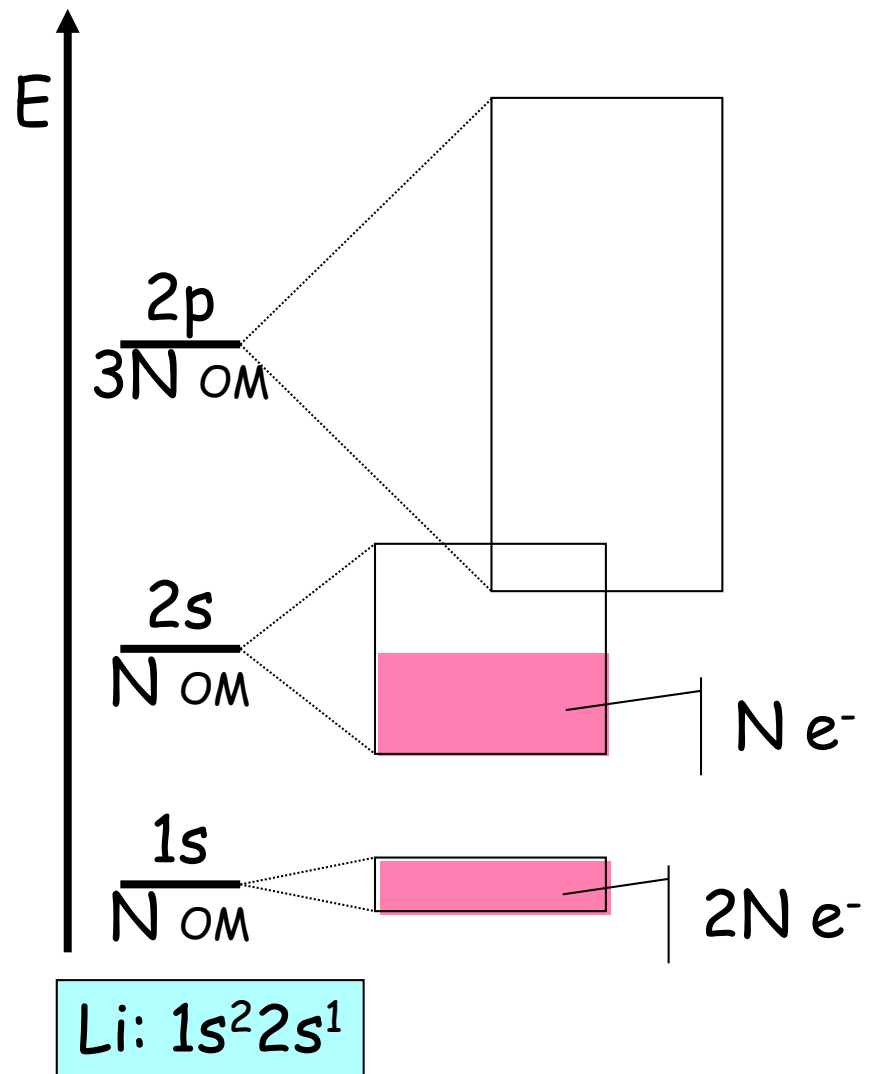
Triangolo di Ketelaar per composti binari A_nB_m

Elettronegatività di Pauling

<div>0.7<div></div>3.98</div>																		
1	H 2.20												13	14	15	16	17	18
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 2.10	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe
6	Cs 0.79	Ba 0.89	La 1.10	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	Rn
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup			
Lanthanides 6			Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm	Sm 1.17	Eu	Gd 1.20	Tb	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb	Lu 1.0		
Actinides 7			Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np 1.3	Pu 1.3	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

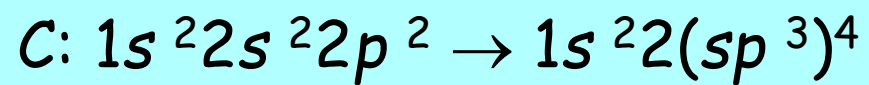
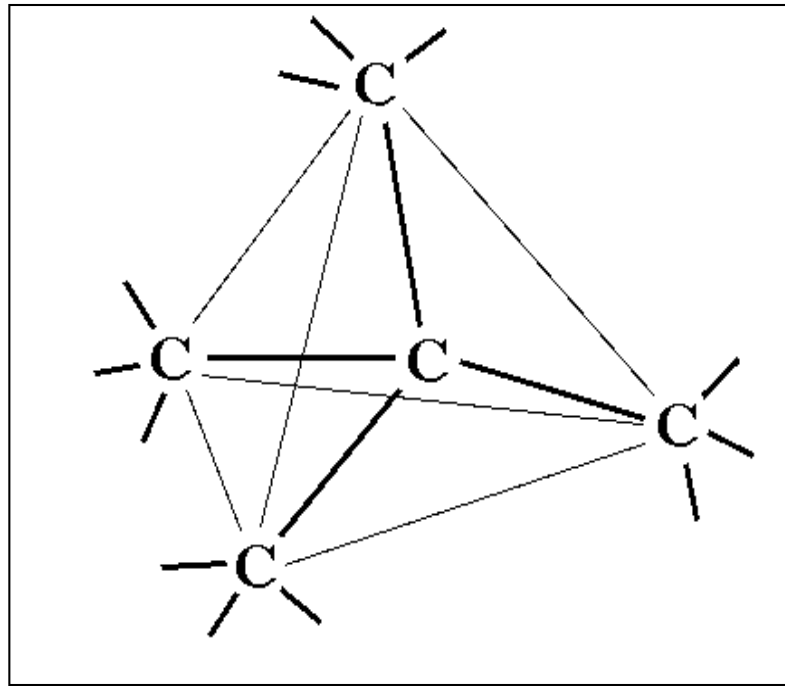
Conduttori, isolanti e semiconduttori

Conduttore: banda di valenza solo *parzialmente riempita* oppure banda di valenza *satura* ma *sovrapposta* con banda vuota.

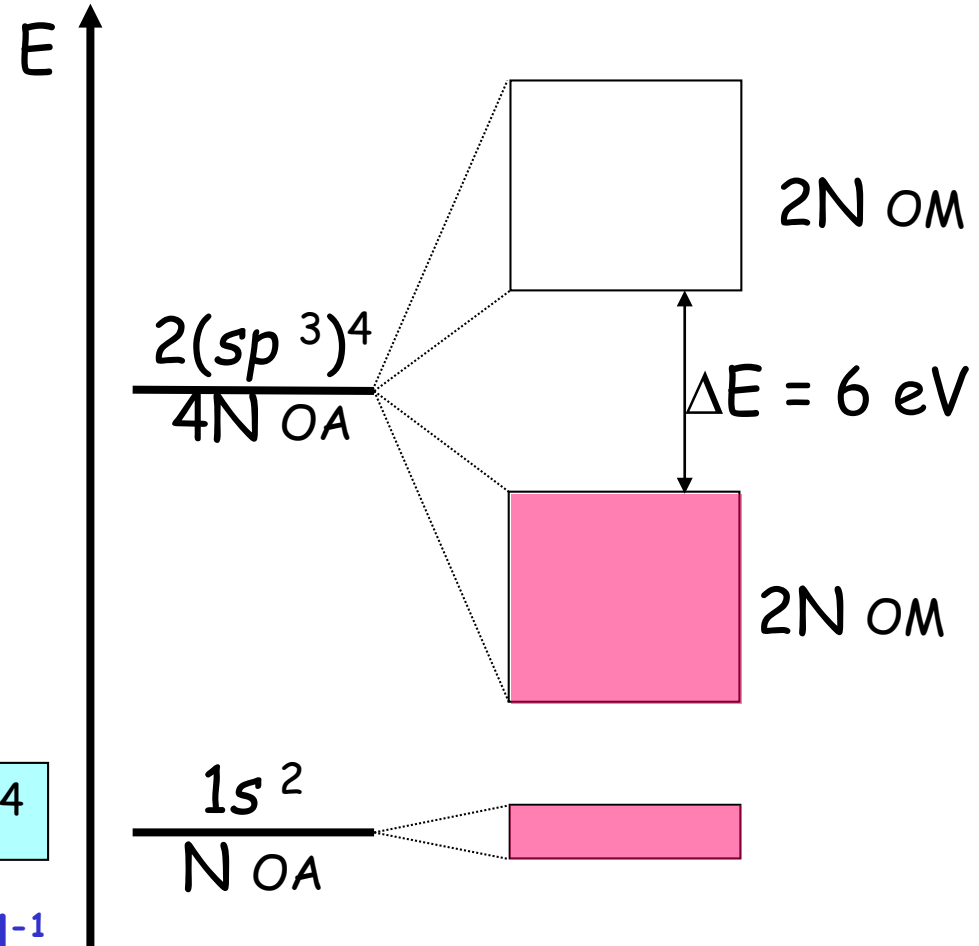


Conduttori, isolanti e semiconduttori

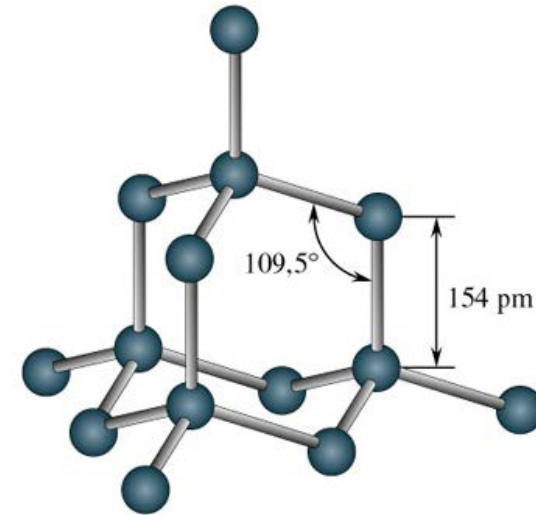
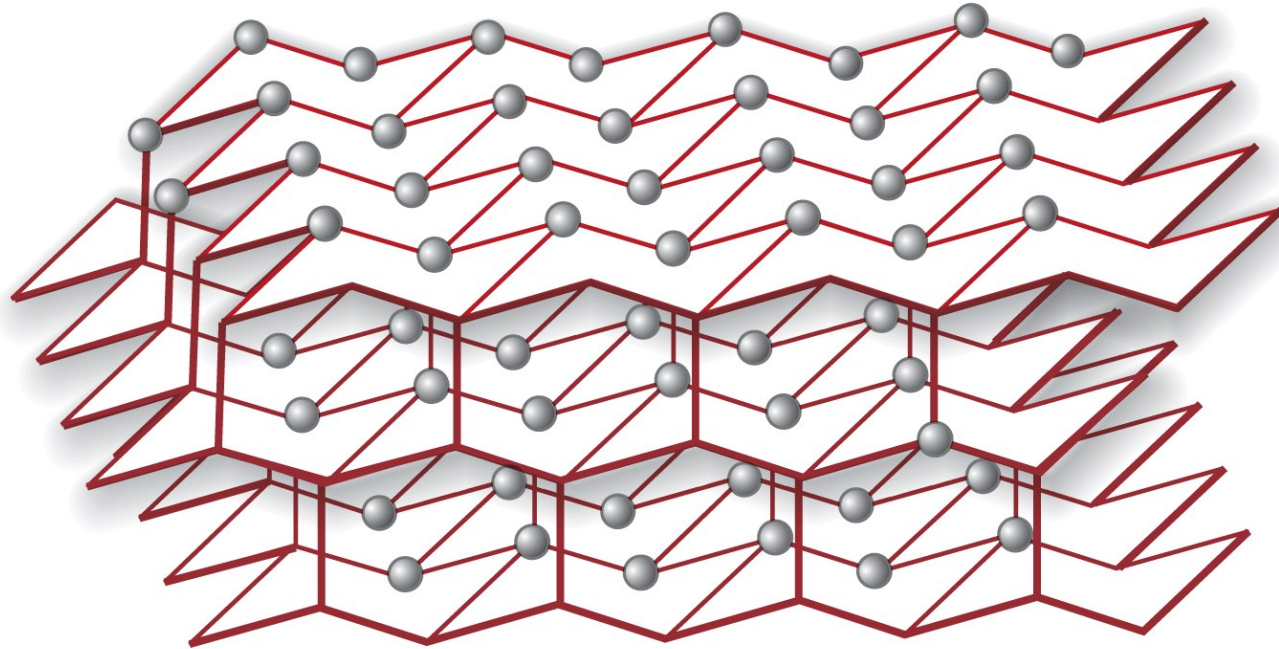
Isolante: banda di valenza *satura* e *separata* dalla banda di conduzione da un dislivello (GAP) energetico *molto elevato*. Bande in C_{diam} derivano ~ da OM σ_b e σ^* *localizzati* ($\chi = 2.6$). Costruiti dalla combinazione di 2 OA sp^3 di C adiacenti legati.



$$1\text{eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J} \Rightarrow 96.48 \text{ kJ mol}^{-1}$$



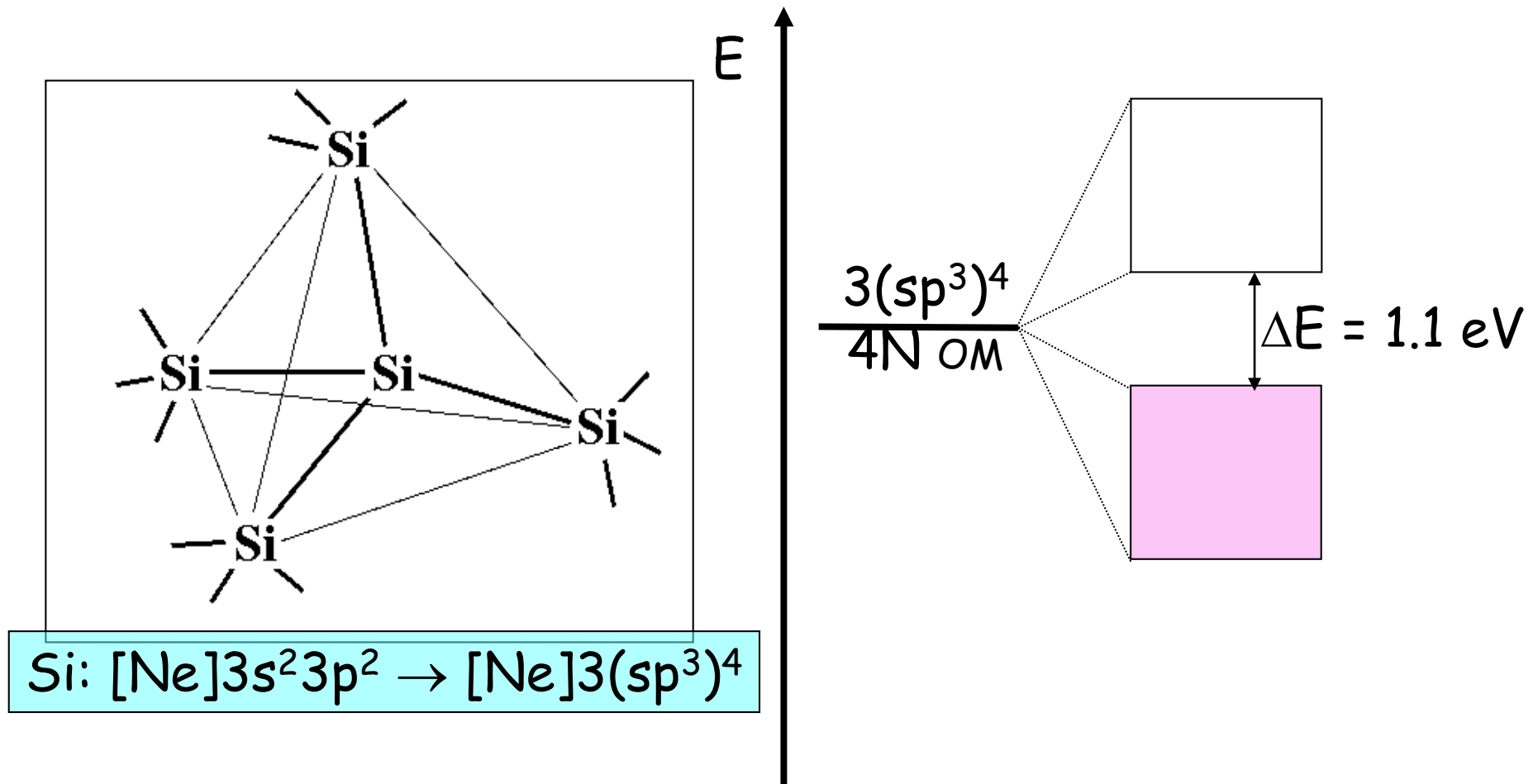
Solidi Covalenti: diamante



carboni ibridizzati sp^3 ,
cristallo unica grande "molecola"
altissima conducibilità termica - elettricamente isolante

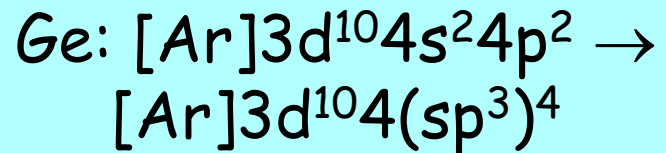
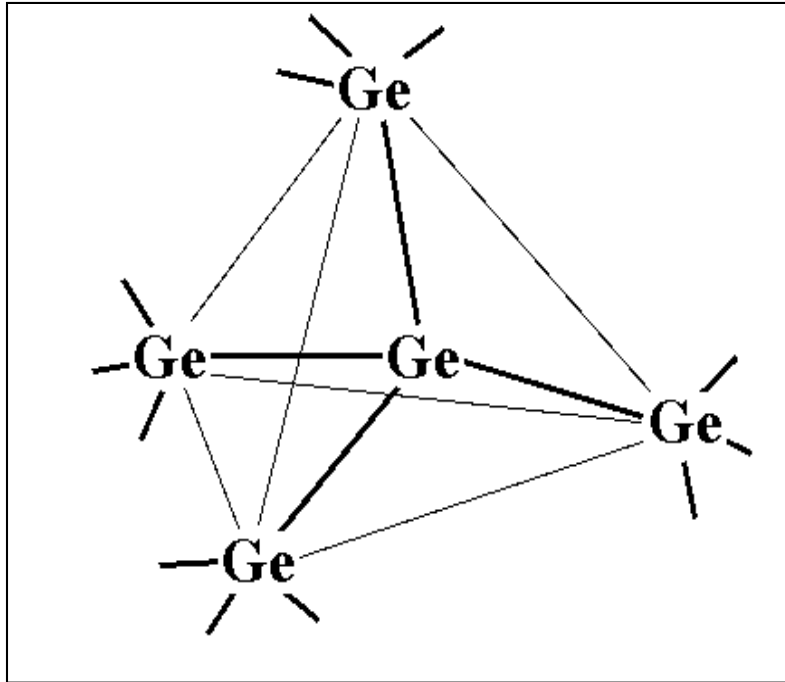
Conduttori, isolanti e semiconduttori

Semiconduttori: banda di valenza *satura* e *separata* dalla banda di conduzione da un dislivello (GAP) energetico *piccolo*. Scendendo lungo il gruppo diminuisce χ ($\chi = 2.0$), aumenta r , e aumenta il carattere metallico: elettroni meno localizzati

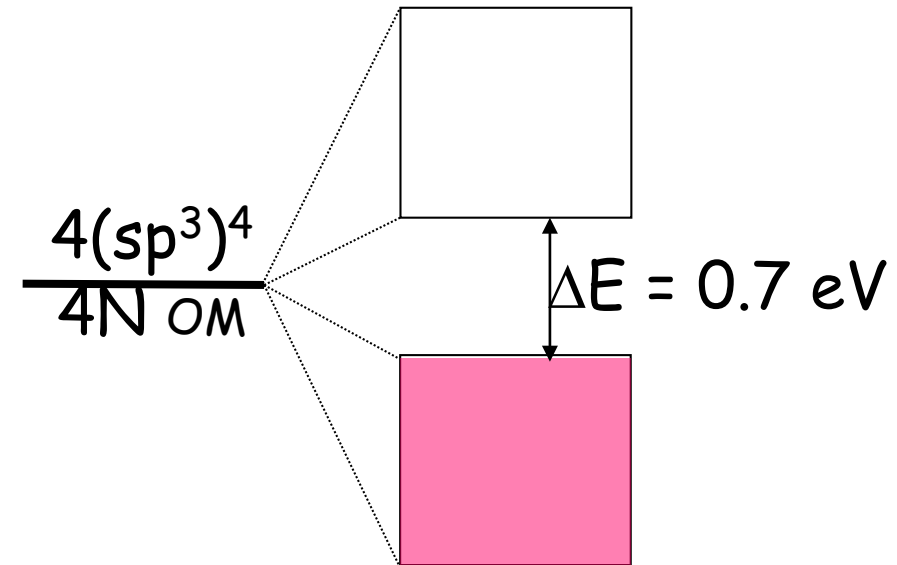


Semiconduttori intrinseci

Scendendo lungo il gruppo diminuisce χ ($\chi = 2.0$), aumenta r e il carattere metallico: elettroni meno localizzati

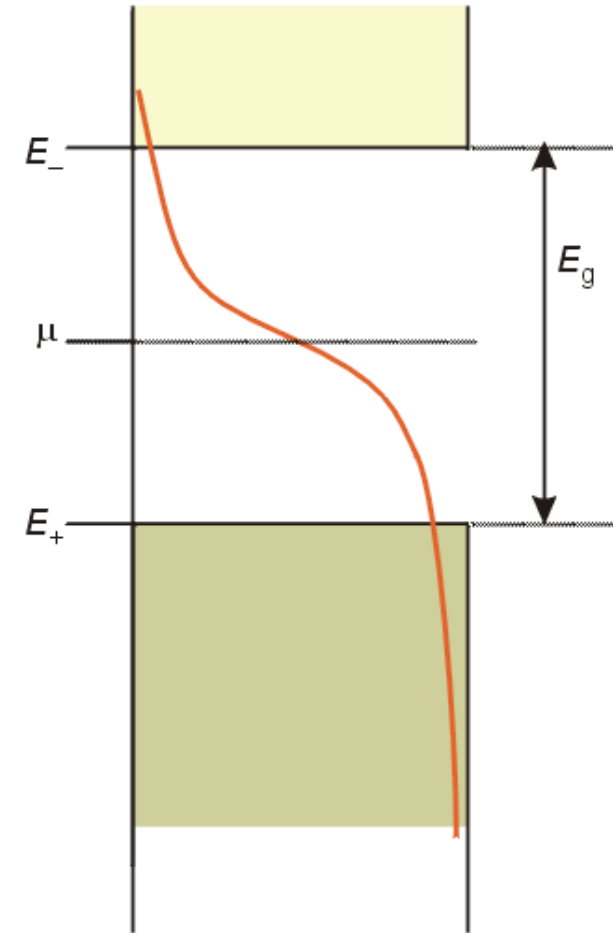


$E \uparrow$



Isolanti e semiconduttori intrinseci: E_{gap} basso

Materiale	E_{gap}	
	(eV)	kJ mol^{-1}
C (diamante)	5.47	527
Carburo di Silicio	3.0	290
Silicio	1.12	108
Germanio	0.66	64
Arseniuro di Ga (AsGa)	1.42	147
Arseniuro di Indio (AsIn)	0.36	34

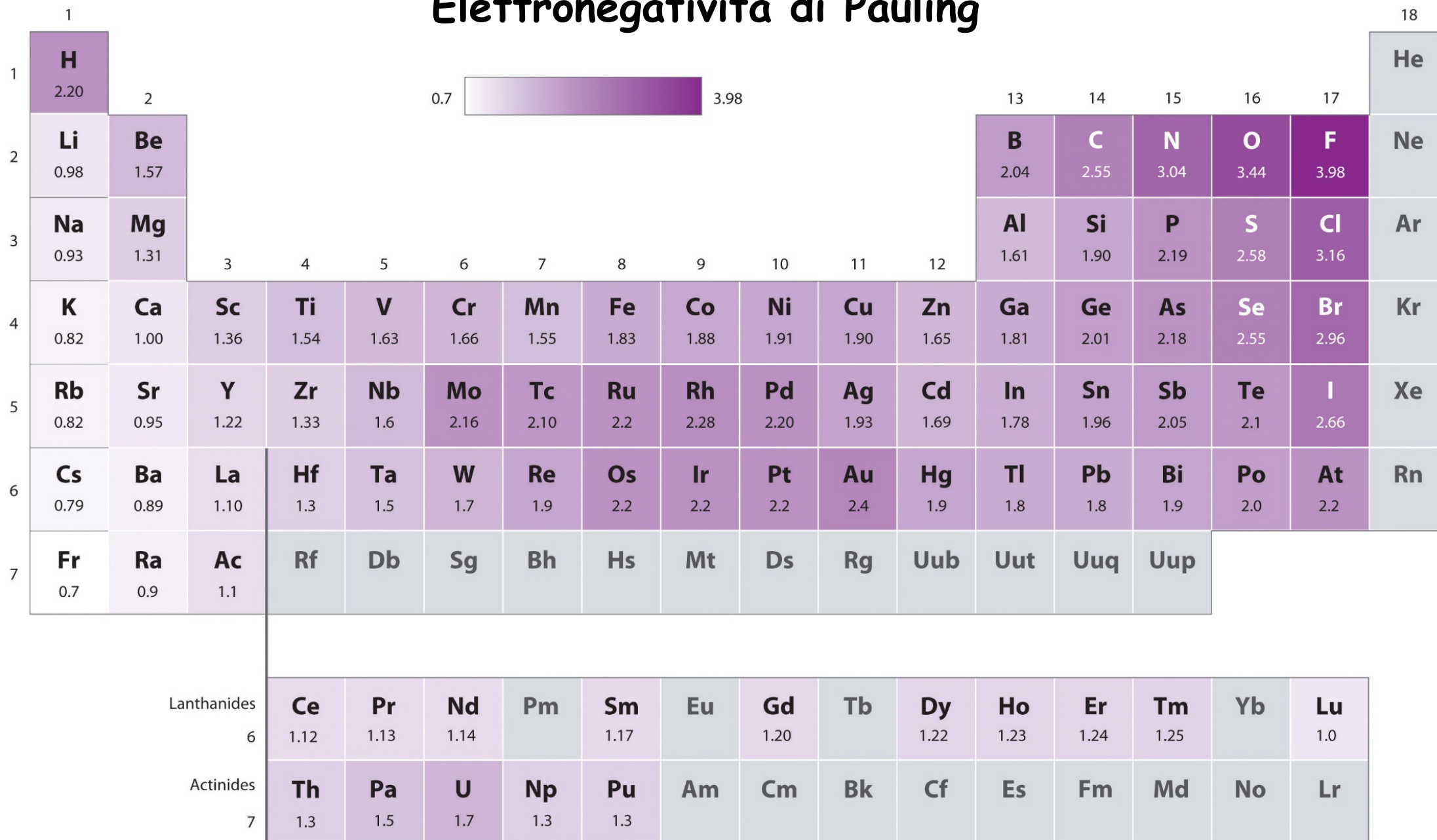


$1\text{eV atom}^{-1} = 96.5 \text{ kJ (mol di atomi)}^{-1}$

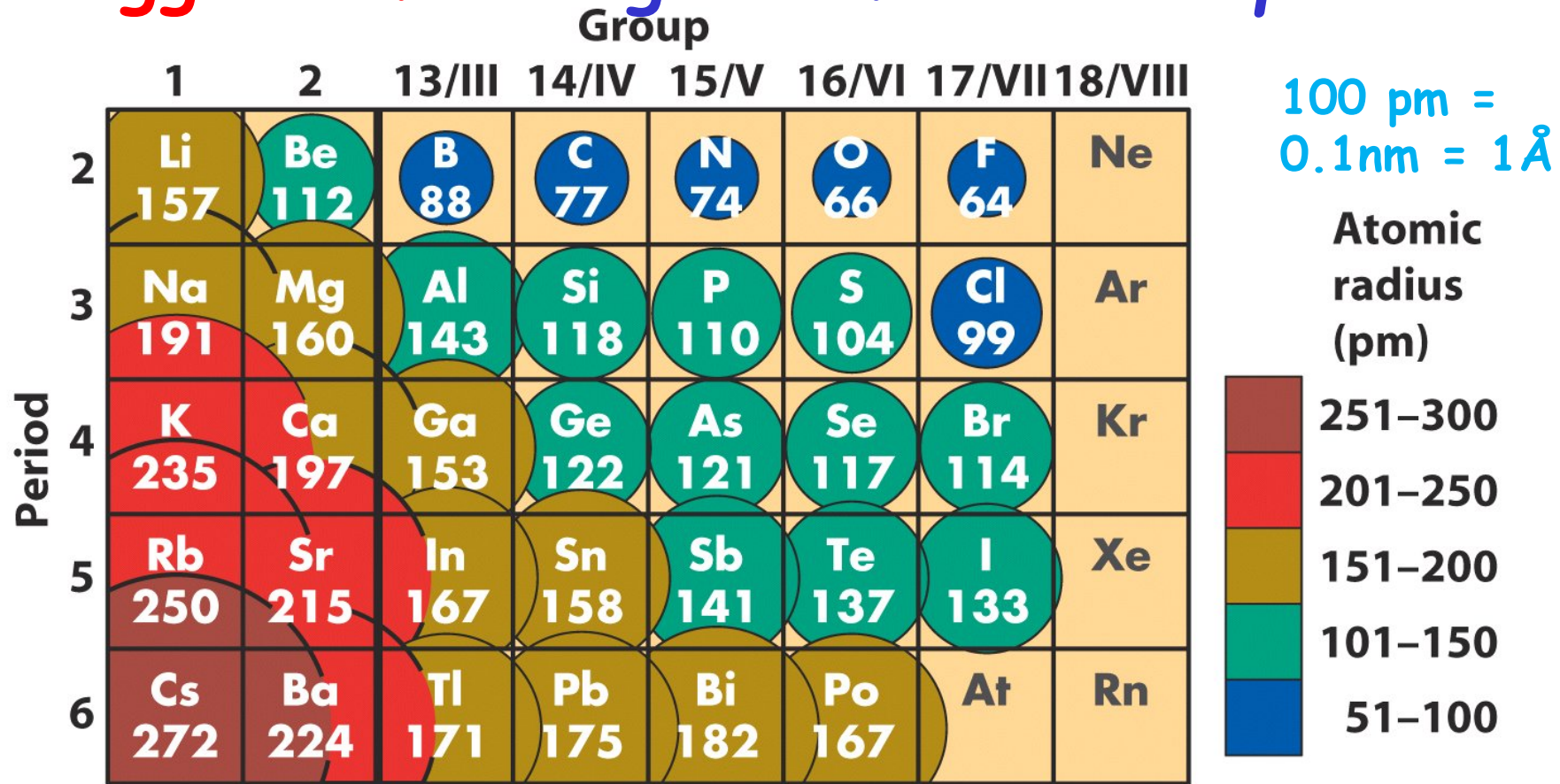
Band gap correlato a χ media e ad energia di legame:

$$E_{\text{C-C}} = 348; E_{\text{Si-Si}} = 326; E_{\text{Ge-Ge}} = 186 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Elettronegatività di Pauling



Raggi atomici negli elementi s e p

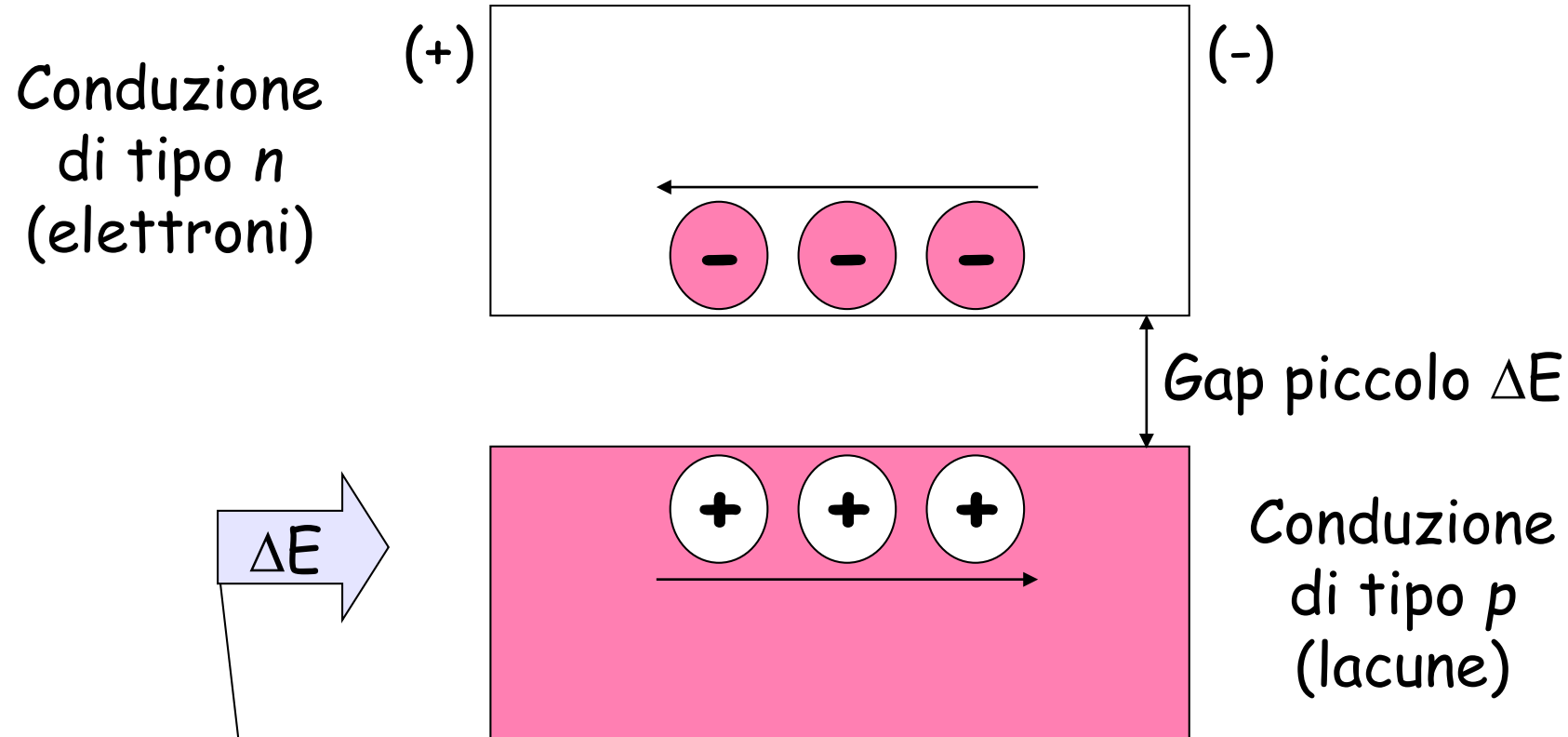


- r dovrebbe crescere all'aumentare del nr di e^- nell'atomo.
 Il forte aumento di Z^* lungo il periodo contrasta tale effetto:
- 1) lungo i periodi, r decresce da sinistra a destra
 - 2) scendendo in un gruppo, r cresce (Z^* aumenta, ma prevale effetto repulsivo dei molti elettroni aggiunti, Principio di Pauli)

Semiconduttori intrinseci

Meccanismo di conduzione elettrica nei semiconduttori puri (INTRINSECI)

Conducibilità $\propto T$



Irraggiamento $h\nu \Rightarrow \Delta E$ (FOTOCONDUZIONE)
Eccitazione termica (TERMOCONDUZIONE)

Semiconduttori estrinseci (semiconduttori drogati)

si ottengono da isolanti, o da semiconduttori ad E_{gap} alto, per **doping**

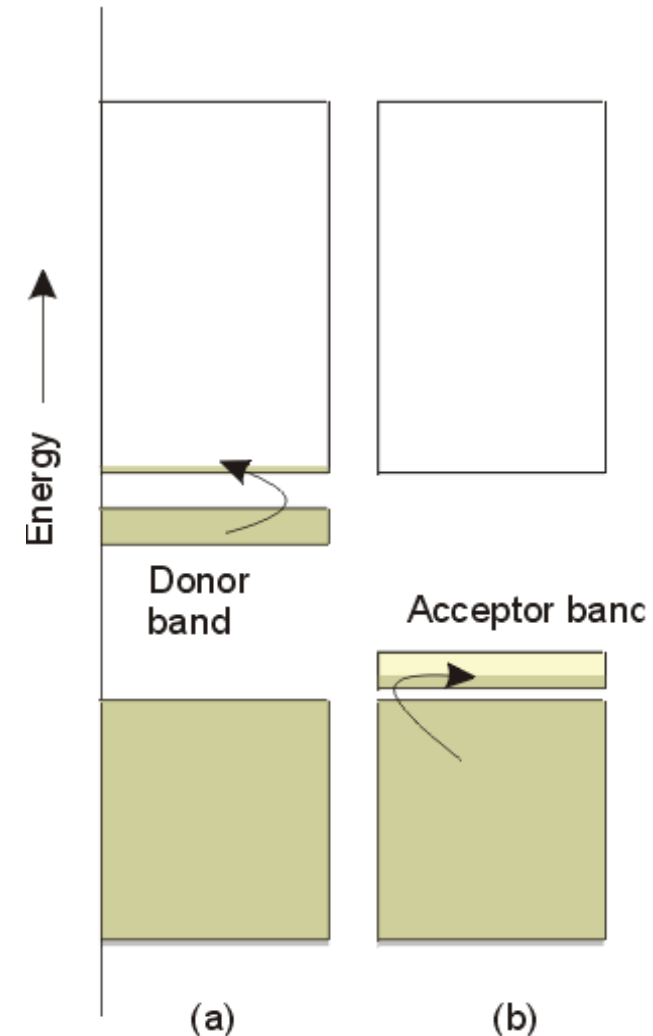
Se in un cristallo di Si ho alcuni atomi di As o P (15° gr) in sostituzione di atomi di Si, \Rightarrow **eccesso di e^- in una banda donatrice (semiconduttori drogati n)**

Diminuisce il gap, aumenta il nr di e^- di conduzione (a $T > 0\text{K}$!) e genero semiconduttori drogati n (portatori di carica negativi)

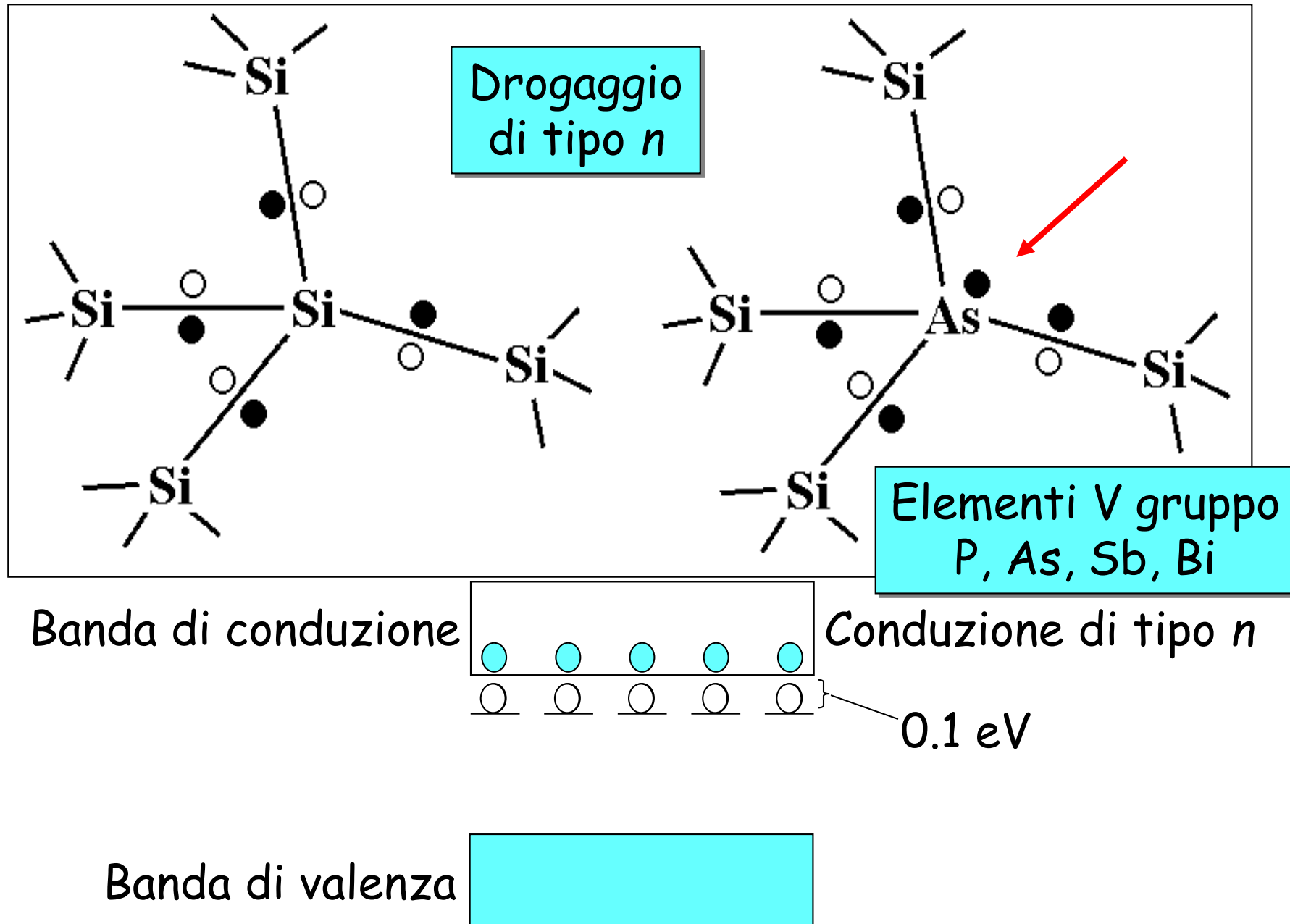
Se un cristallo di Si ho alcuni atomi di Ga (13° gr) in sostituzione di atomi di Si, \Rightarrow **difetto di elettroni in una banda accettrice (drogato p).**

Diminuisce il gap, aumenta il nr di e^- di conduzione (a $T > 0$!) e genero semiconduttori drogati p (portatori di carica positivi = vacanze = holes)

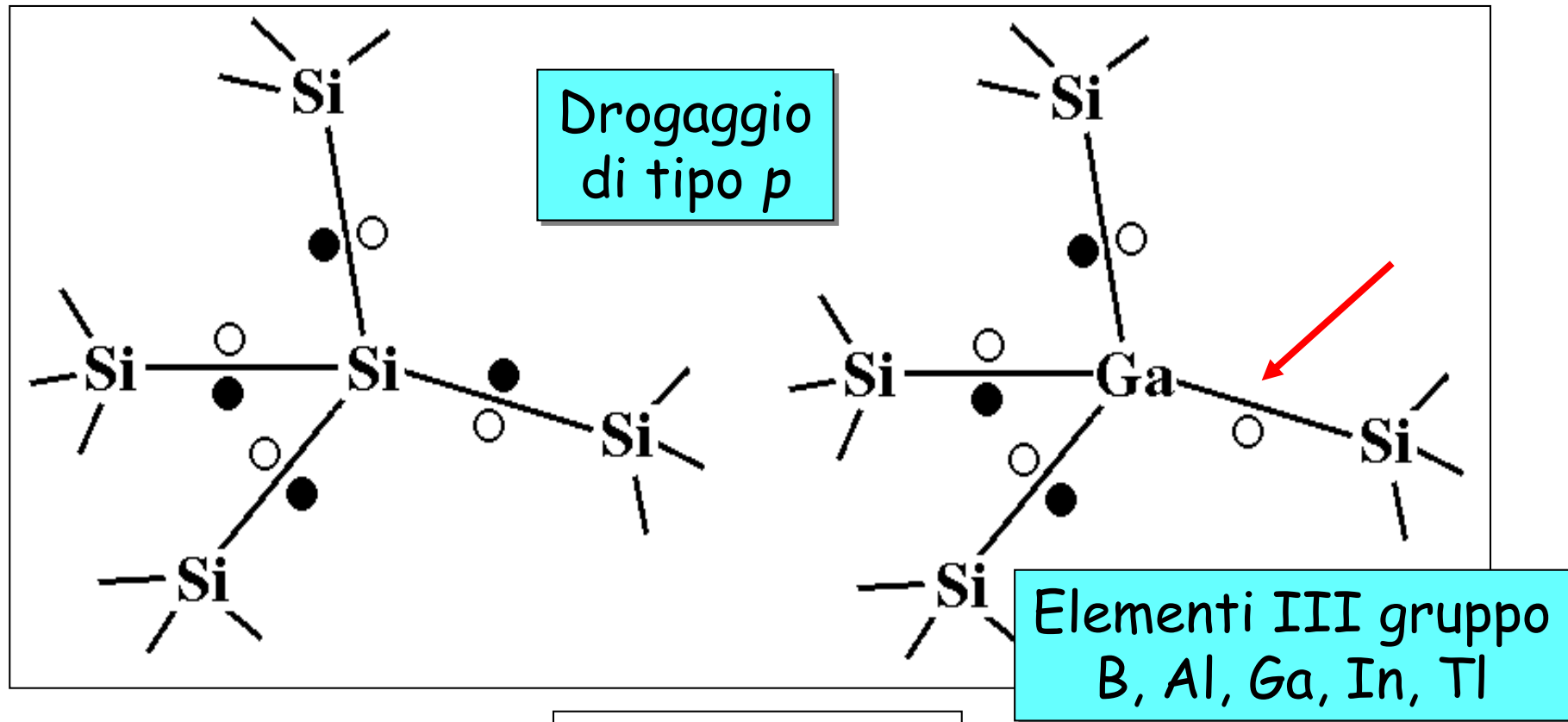
Bande donatrici ed accettrici definite rispetto a sistema non drogato



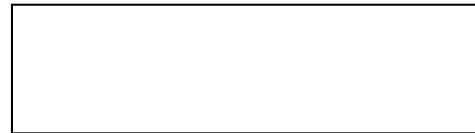
Drogaggio di semiconduttori



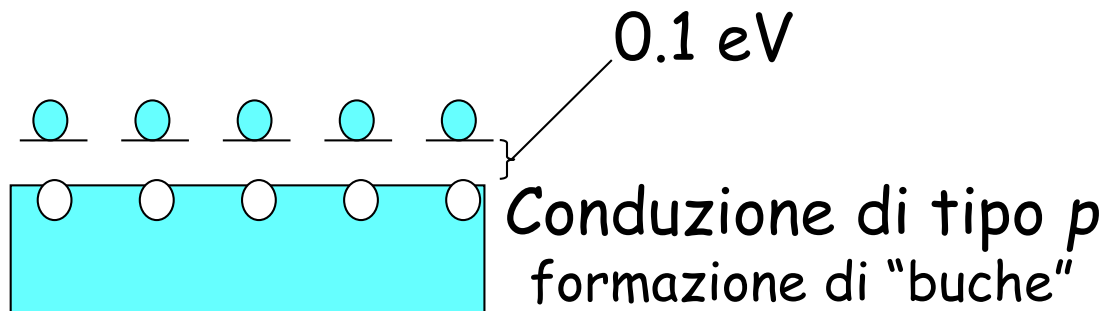
Drogaggio di semiconduttori



Banda di conduzione



Banda di valenza



Solidi Covalenti: grafite

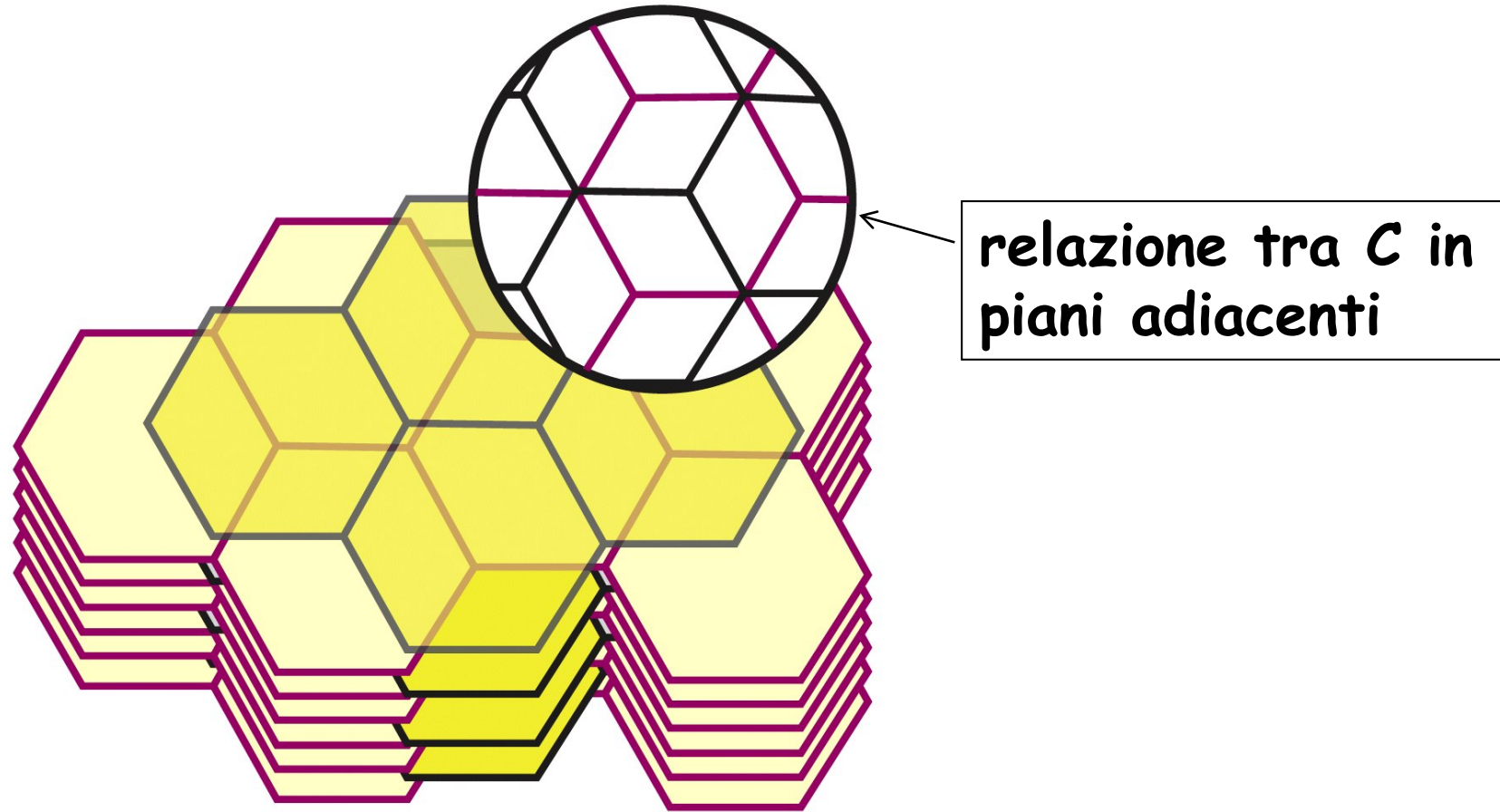


Figura 12.2

C ibridizzati sp^2 , come benzene - ma C anche al posto di H.

Piano: singola grande "molecola". Orbitali π delocalizzati estesi ai piani.

Interazioni tra piani: deboli forze dispersive. Conducibilità elettrica nei piani: semi-metallo banda di conduzione a separazione 0 da banda di valenza.

Entalpia di sublimazione di metalli (kJ mol⁻¹): "l'energia del legame" metallico

s		d										p		
Li	Be													
161	322													
Na	Mg											Al		
108	144											333		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		
90	179	381	470	515	397	285	415	423	422	339	131	272		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
80	165	420	593	753	659	661	650	558	373	285	112	237	301	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
79	185	431	619	782	851	778	790	669	565	368	61	181	195	209

Punti di fusione degli elementi (°C)

Li	Be											B	C	N	O	F
180	1280											2300	3730	-210	-218	-220
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
97.8	650											660	1410		113	-110
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
63.7	850	1540	1675	1900	1890	1240	1535	1492	1453	1083	420	29.8	937		217	-7.2
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
38.9	768	1500	1850	2470	2610	2200	2500	1970	1550	961	321	2000	232	630	450	114
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	
28.7	714	920	2220	3000	3410	3180	3000	2440	1769	1063	13.6	304	327	271	254	

Melting points correlate reasonably with sublimation enthalpy

