

La chimica studia le proprietà della materia...

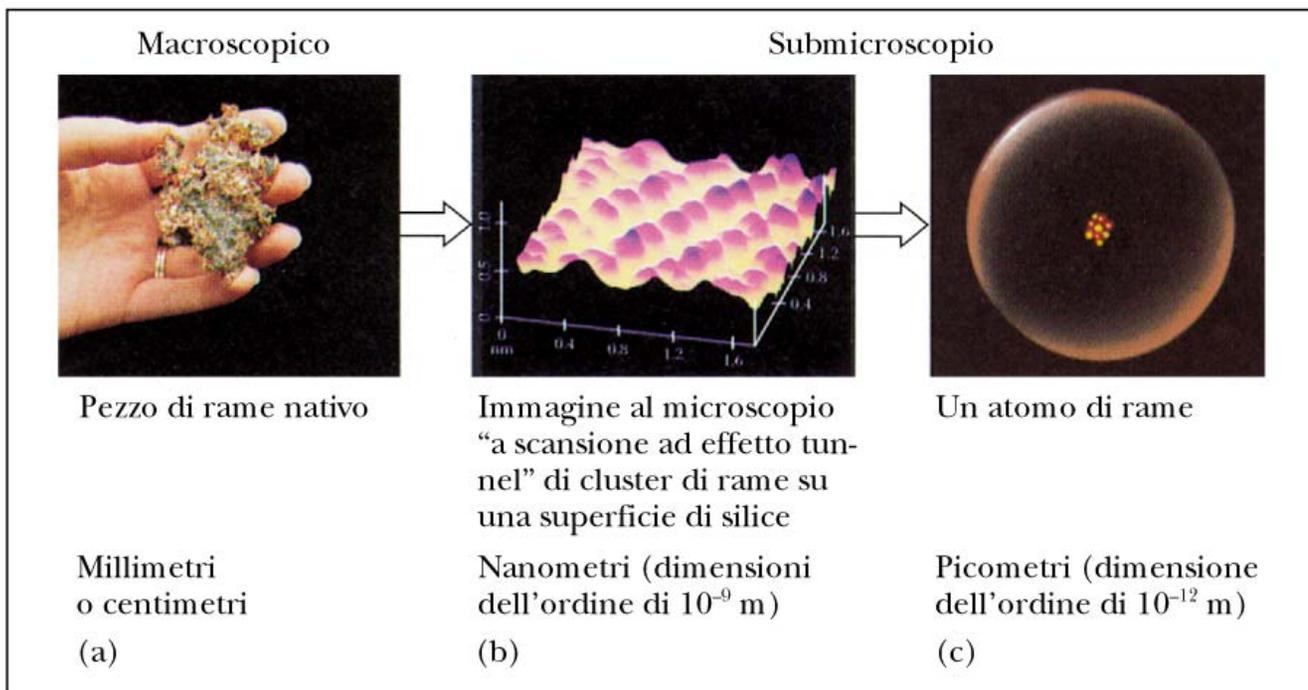


Figura 1.2 Il mondo macroscopico e submicroscopico della chimica. (a) Un pezzo di rame metallico. È rame nativo, rame elementare presente sulla Terra. (b) I microscopi "a scansione ad effetto tunnel" (STM) e "a forza atomica" (AFM) sono strumenti importanti per caratterizzare la superficie dei solidi con risoluzione a livello atomico. Sono in grado di rilevare il mondo submicroscopico degli atomi. Nella figura è riportata una immagine topografica di atomi di rame su una superficie di silice. L'immagine è di 1,70 nm quadrati e le file di atomi sono ad una distanza di circa 0,44 nm. (c) Rappresentazione di un atomo di rame. [(a) C.D. Winters. Parte (b) da X. Xu, S.M. Vesecky e D.W. Goodman, *Science*, Vol. 258, p. 788, 1992]

...ed i suoi cambiamenti

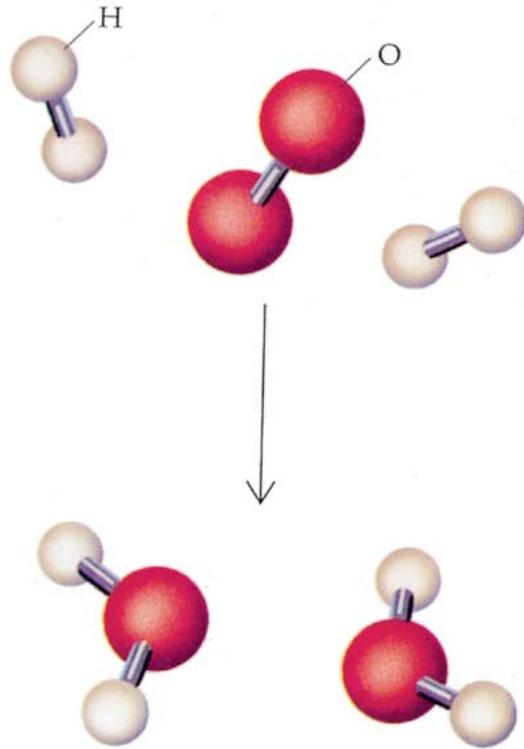


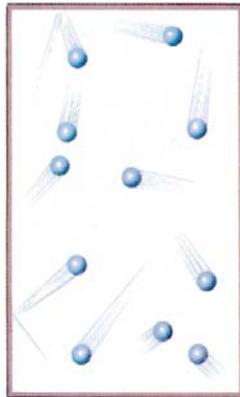
Figura 1.11 Molecole di idrogeno e di ossigeno reagiscono tra loro con formazione di molecole di acqua. I legami tra gli atomi di idrogeno e tra gli atomi di ossigeno sono stati rotti e nuovi legami si sono formati tra ossigeno e idrogeno. A livello molecolare la trasformazione chimica ha determinato una nuova disposizione degli atomi senza variazione del numero degli atomi.

La chimica nasce come disciplina del tutto empirica per classificare le sostanze, le loro proprietà e le loro trasformazioni durante le reazioni chimiche. Successivamente le conoscenze acquisite hanno permesso di poter comprendere e prevedere il comportamento e la reattività della materia.

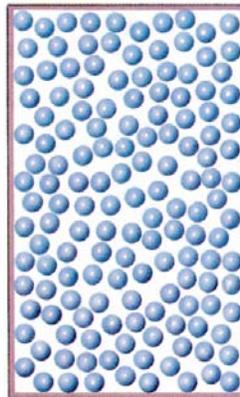
MATERIA: "è ciò che costituisce l'Universo: ogni cosa che occupa spazio ed ha massa"

Stati di aggregazione della materia:

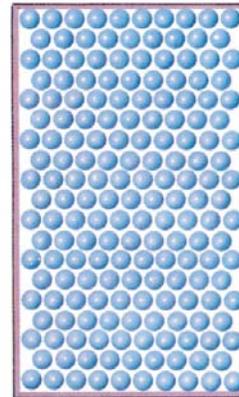
1. **gas o vapore:** le particelle che lo compongono si muovono casualmente nello spazio ed occupano un grande volume;
non ha volume e forma propria, ma assume volume e forma del suo contenitore;
può essere compresso o espanso per occupare un differente volume.
2. **liquido:** le particelle che lo compongono hanno minor libertà di movimento;
ha volume proprio, indipendente da quello del suo contenitore;
non ha forma specifica, ma assume quella del suo contenitore;
non può essere compresso in maniera apprezzabile.
3. **solido:** le particelle che lo compongono sono disposte nello spazio in maniera fissa e regolare;
ha volume e forma propria;
non può essere compresso in modo apprezzabile.



Gas



Liquido



Solido

Suddivisione della materia

SOSTANZE PURE

Sono sostanze con composizione fissa e proprietà ben definite

- Elementi chimici

Hanno nomi comuni che vengono abbreviati (simbolo chimico)

Non possono essere decomposti con mezzi chimici in sostanze più semplici

- Composti chimici

Sono costituiti dall'unione di due o più elementi in proporzioni definite

Possano essere decomposti negli elementi costituenti

Ogni sostanza pura ha un caratteristico set di proprietà che le permettono di essere distinguibile da altre sostanze:

- *proprietà fisiche*: possono essere modificate senza modificare l'identità della sostanza
- *proprietà chimiche*: descrivono la reattività della sostanza

MISCELE

Sono costituite da due più sostanze pure in cui ognuna mantiene la sua identità chimica e, di conseguenza, le sue proprietà.

- Miscele eterogenee

Hanno proprietà diverse all'interno del campione

- Miscele omogenee (Soluzioni)

Hanno proprietà uniformi in tutto il campione. Pertanto è possibile separare i componenti sulla base delle differenti proprietà fisiche (es. distillazione). Tipo più comune di soluzioni è costituito da un solido (il soluto) sciolto in un liquido (il solvente).

Tabella periodica degli elementi

1A (1)												7A (17)				8 (18)	
2A (2)												3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	Idrogeno 1 H	Elio 2 He
Idrogeno 1 H	Berillio 4 Be											Boro 5 B	Carbonio 6 C	Azoto 7 N	Ossigeno 8 O	Fluoro 9 F	Neone 10 Ne
Litio 3 Li	Magnesio 12 Mg											Alluminio 13 Al	Silicio 14 Si	Fosforo 15 P	Zolfo 16 S	Cloro 17 Cl	Argo 18 Ar
Sodio 11 Na		3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)		1B (11)	2B (12)		Gallio 31 Ga	Germanio 32 Ge	Arsenico 33 As	Selenio 34 Se	Bromo 35 Br	Criptone 36 Kr
Potassio 19 K	Calcio 20 Ca	Scandio 21 Sc	Titanio 22 Ti	Vanadio 23 V	Cromo 24 Cr	Manganese 25 Mn	Ferro 26 Fe	Cobalto 27 Co	Nichel 28 Ni	Rame 29 Cu	Zinco 30 Zn						
Rubidio 37 Rb	Stronzio 38 Sr	Ittrio 39 Y	Zirconio 40 Zr	Niobio 41 Nb	Molibdeno 42 Mo	Tecnecio 43 Tc	Rutenio 44 Ru	Rodio 45 Rh	Palladio 46 Pd	Argento 47 Ag	Cadmio 48 Cd	Indio 49 In	Stagno 50 Sn	Antimonio 51 Sb	Tellurio 52 Te	Iodio 53 I	Xenone 54 Xe
Cesio 55 Cs	Bario 56 Ba	Lantanio 57 *La	Afnio 72 Hf	Tantalio 73 Ta	Tungsteno 74 W	Renio 75 Re	Osmio 76 Os	Iridio 77 Ir	Platino 78 Pt	Oro 79 Au	Mercurio 80 Hg	Tallio 81 Tl	Piombo 82 Pb	Bismuto 83 Bi	Polonio 84 Po	Astatina 85 At	Radone 86 Rn
Francio 87 Fr	Radio 88 Ra	Attinio 89 **Ac	Rutherfordio 104 Rf	Hanio 105 Ha	Seaborgio 106 Sg	Nielsbohrio 107 Ns	Hassio 108 Hs	Meitnerio 109 Mt	Scofatio 110 Nov. 1994	Scoferio 111 Dic. 1994							

* Serie di lantanidi

Cerio 58 Ce	Praseodimio 59 Pr	Neodimio 60 Nd	Promezio 61 Pm	Samario 62 Sm	Europio 63 Eu	Gadolinio 64 Gd	Terbio 65 Tb	Disprosio 66 Dy	Olmio 67 Ho	Erbio 68 Er	Tulio 69 Tm	Itterbio 70 Yb	Lutezio 71 Lu
-------------------	-------------------------	----------------------	----------------------	---------------------	---------------------	-----------------------	--------------------	-----------------------	-------------------	-------------------	-------------------	----------------------	---------------------

** Serie degli attinidi

Torio 90 Th	Protoattinio 91 Pa	Uranio 92 U	Nettunio 93 Np	Plutonio 94 Pu	Americio 95 Am	Curio 96 Cm	Berkelio 97 Bk	Californio 98 Cf	Einsteinio 99 Es	Fermio 100 Fm	Mendelevio 101 Md	Nobelio 102 No	Laurenzio 103 Lr
-------------------	--------------------------	-------------------	----------------------	----------------------	----------------------	-------------------	----------------------	------------------------	------------------------	---------------------	-------------------------	----------------------	------------------------

Suddivisione della materia

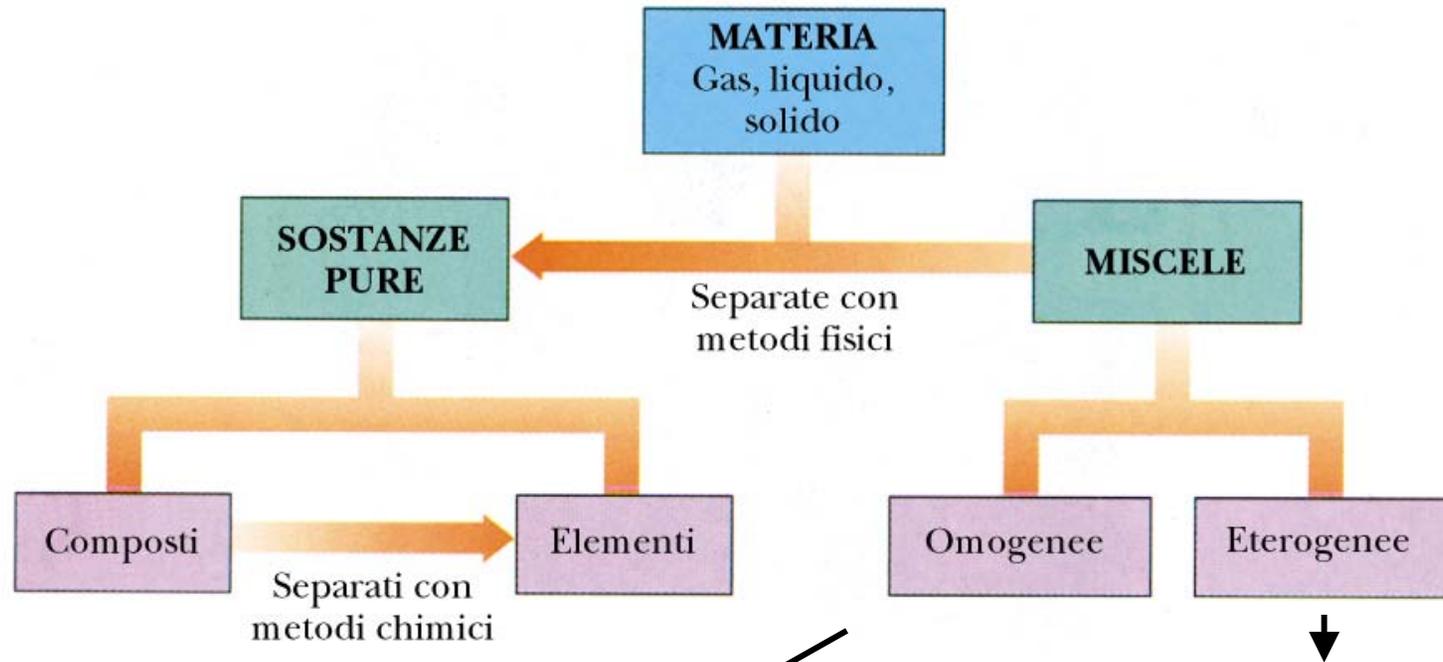


Figura 1.15 Una miscela omogenea o soluzione. Un composto solido giallo, il cromato di potassio, è versato in acqua: agitando, esso si scioglie formando una soluzione acquosa. (C.D. Winters)

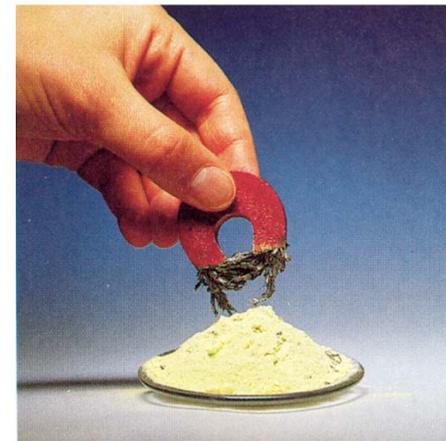


Figura 1.16 Le scaglie di ferro in una miscela di ferro e zolfo possono essere separate rimescolando la miscela eterogenea con un magnete. (C.D. Winters)

TEORIA ATOMICA DELLA MATERIA

E' possibile suddividere la materia in porzioni sempre più piccole, oppure essa è costituita da particelle non ulteriormente divisibili?

Platone e Aristotele: *la materia ha carattere continuo*

Democrito: *la materia è composta da particelle fondamentali indivisibili*

Nei 18 secoli successivi le persone considerarono le opinioni di Aristotele molto importanti e, siccome i suoi principi filosofici erano anti-atomisti, la visione atomica non avanzò di molto.



All'inizio dell'800 il chimico inglese **John Dalton** eseguì degli esperimenti che lo portarono ad affermare che *la materia è formata da piccole particelle elementari.*

Teoria atomica di Dalton (1803)

1. Ogni elemento è formato da particelle molto piccole chiamate "atomi"
2. Tutti gli atomi di un dato elemento sono identici; atomi di differenti elementi sono differenti ed hanno differenti proprietà (comprese differenti masse)
3. Gli atomi di un elemento non possono essere trasformati in atomi di un altro elemento per reazione chimica
4. I composti si formano quando atomi di più di un elemento si combinano; un dato composto ha lo stesso numero relativo e tipo di atomi.

Gli atomi sono i "mattoni" di base della materia, cioè le unità più piccole di un elemento.

Riassumendo:

- *elemento*: composto da un solo tipo di atomo
- *composti*: atomi di 2 o più elementi si combinano in proporzioni definite.
- .. In un dato composto il numero ed il tipo relativo di atomi sono costanti
(legge delle proporzioni definite)
- .. Se due elementi possono combinarsi per formare più di un composto, il rapporto tra le loro masse relative può essere rappresentato da numeri interi caratteristici (formule chimiche) *(legge delle proporzioni multiple)*

Queste leggi non valgono per le miscele

Legge della conservazione di massa (Legge di Lavoisier): la massa totale della materia dopo una reazione chimica è uguale alla massa totale prima della reazione

Secondo la teoria di Dalton l'atomo è una piccola pallina indivisibile ed indistruttibile, ma cosa distingue i diversi atomi?



1897

Joseph John Thomson (Premio Nobel per la Fisica 1906) scopre che nell'atomo sono presenti delle particelle, dotate di massa, cariche negativamente \Rightarrow elettroni.

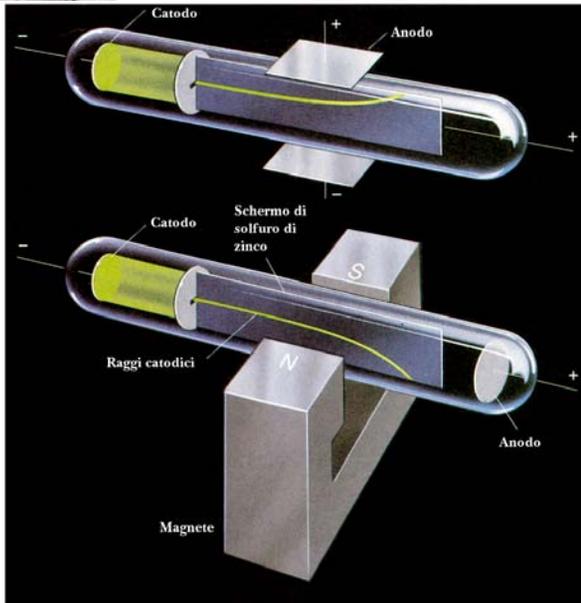


Figura 2.4 Deflessione di un raggio catodico ad opera di un campo elettrico (in alto) e di un campo magnetico (in basso). Quando si applica un campo elettrico esterno, il raggio catodico è deviato verso la lastra carica positivamente. Per azione di un campo magnetico, il raggio catodico devia dal suo cammino rettilineo e si curva. In entrambi i casi la curvatura dipende dalla massa e dalla velocità delle particelle del raggio catodico e dalla forza del campo.

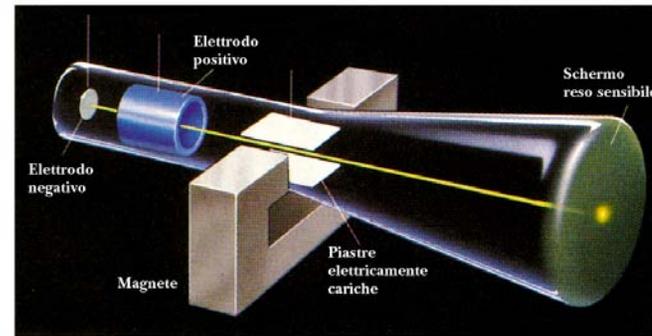


Figura 2.5 L'esperimento di Thomson per misurare il rapporto carica/massa dell'elettrone. Un fascio di elettroni (raggi catodici) passa attraverso un campo elettrico e un campo magnetico. L'esperimento è condotto in modo che il campo elettrico provochi la flessione del fascio in una direzione, il campo magnetico in direzione opposta. Bilanciando gli effetti dei due campi, si può determinare il rapporto tra la carica e la massa dell'elettrone.



1909

Robert Millikan (Premio Nobel per la Fisica 1923) misura la carica di un singolo elettrone = 1.60×10^{-19} coulomb.

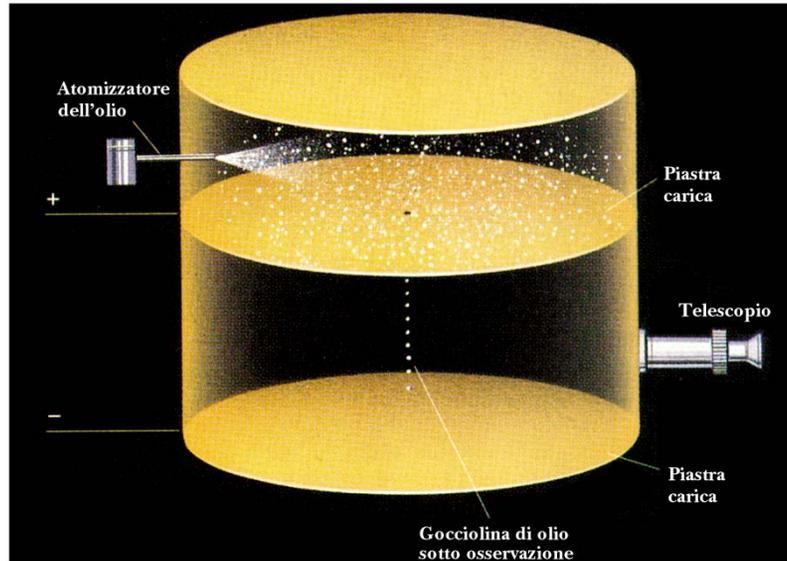


Figura 2.6 Esperimento di Millikan delle gocce di olio. Una nebbia di goccioline di olio è introdotta nella camera. Le molecole di gas entro la camera vengono ionizzate (cioè sono scisse in elettroni e ioni positivi) mediante un fascio di raggi X. Gli elettroni aderiscono alle goccioline di olio; alcune goccioline assorbono un elettrone, altre due e così via. Queste goccioline d'olio che sono ora cariche negativamente cadono per forza di gravità nella regione tra le due piastre recanti carica elettrica opposta. Regolando con molta attenzione il voltaggio tra le due lastre si riesce a controbilanciare esattamente la forza di gravità con l'attrazione della gocciolina d'olio carica negativamente verso la piastra superiore carica positivamente. L'analisi di queste forze permette di calcolare il valore della carica dell'elettrone.

Noto il rapporto carica/massa di un elettrone (esperimento di Thompson) e nota la sua carica (esperimento di Millikan) è stato possibile determinare la sua massa

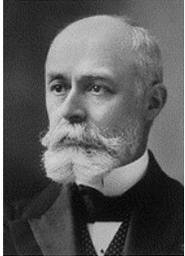


massa di un elettrone: 9.11×10^{-28} g



1895

Wilhelm Roentgen (Premio Nobel per la Fisica 1901) scopre che quando degli elettroni colpiscono certi materiali vengono emesse delle radiazioni elettromagnetiche estremamente energetiche, dette "raggi X".



1896

Henri Becquerel (Premio Nobel per la Fisica 1903) scopre che minerali contenenti uranio producono radiazioni X.



1898

Pierre e Marie Curie (Premi Nobel per la Fisica 1903) riuscirono ad isolare le componenti radioattive nei minerali a base di uranio.

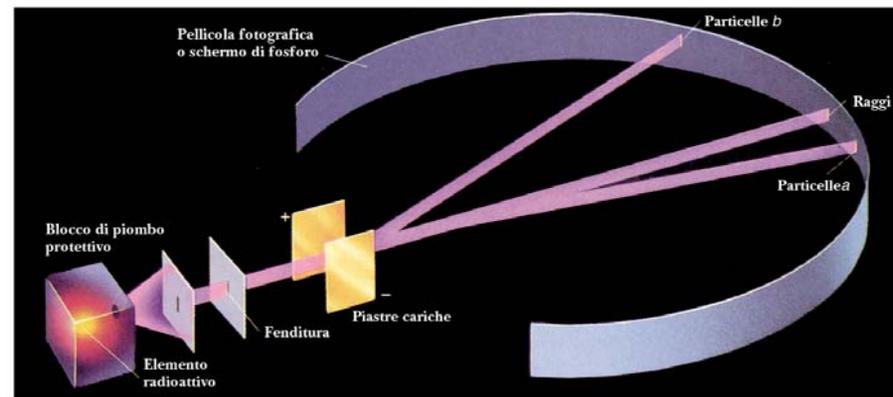
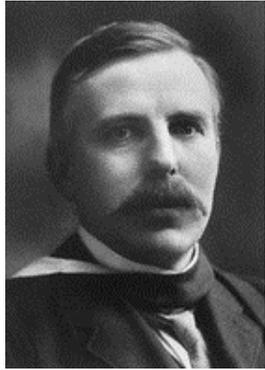


Figura 2.3 I raggi *a*, *b*, *g*, provenienti da un elemento radioattivo si possono separare facendoli passare attraverso lamine cariche elettricamente. Le particelle *a* cariche positivamente sono attratte dalla lamina negativa e le particelle *b* negative dalla lamina positiva. (Le particelle *a* più pesanti subiscono una deviazione minore rispetto alle particelle *b*). I raggi *g* non hanno carica elettrica e non sono deviati dalle lamine cariche.



1898

Ernest Rutherford (Premio Nobel per la Chimica 1908) scopre che le sorgenti radioattive possono emettere tre tipi di radiazioni:

- raggi α : particelle cariche positivamente
- raggi β : elettroni ad alta velocità
- raggi γ : radiazioni elettromagnetiche

1919

Ernest Rutherford scopre la particella positiva del nucleo, il protone

La presenza nell'atomo neutro di particelle cariche negativamente presupponeva la contemporanea presenza di particelle cariche positivamente.

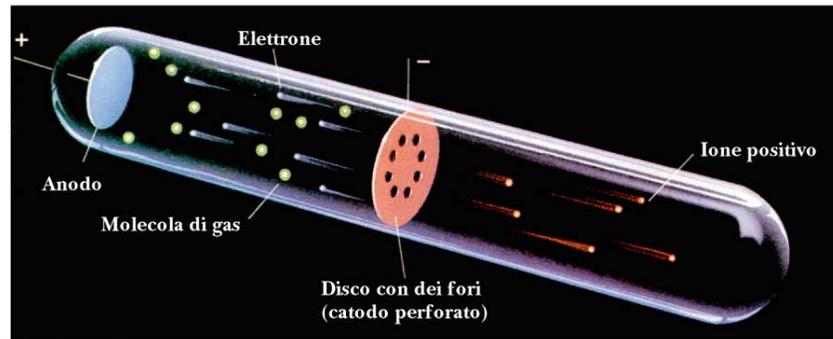


Figura 2.7 Tubo a raggio catodico con catodo perforato. Gli elettroni urtano le molecole del gas e formano ioni positivi che sono attratti dal catodo negativo. Alcuni degli ioni positivi passano attraverso i fori e formano un raggio positivo. Come i raggi catodici, i raggi positivi (o "raggi canale") sono deviati da un campo elettrico e da un campo magnetico ma a parità del campo, molto meno perché le particelle positive sono più pesanti.



1932

James Chadwick (Premio Nobel per la Fisica 1935)
scopre la particella neutra del nucleo, il neutrone

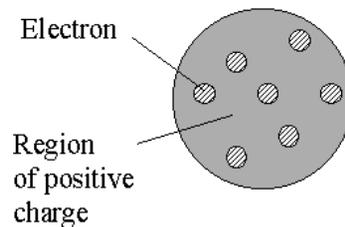
L'atomo nucleare

Modello atomico di Thompson (1900)

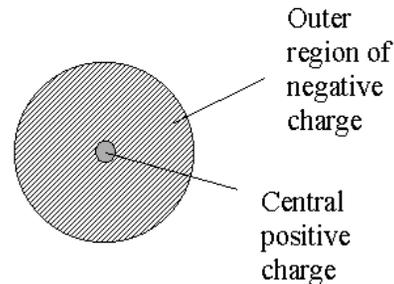
l'atomo è una sfera di carica positiva all'interno della quale sono "sepolti" elettroni di carica (-).

Modello atomico di Rutherford (1910)

la maggior parte della massa dell'atomo, e tutta la sua carica positiva, risiede in una piccolissima e densa regione centrale dell'atomo (*nucleo*), la maggior parte del volume è uno spazio vuoto dentro il quale gli elettroni si muovono attorno al nucleo.



J.J. Thomson
"plum pudding"
atomic model



Rutherford
atomic model

Esperimento di Rutherford

Figura 2.8 Il dispositivo sperimentale dell'esperienza di Rutherford. Un fascio di particelle α cariche positivamente era diretto contro una sottile lamina d'oro. Uno schermo luminescente rivestito di solfuro di zinco (ZnS) serviva per rilevare le particelle che passavano attraverso il foglio. La maggior parte delle particelle passava attraverso la lamina senza deviare. Alcune erano più o meno deviate e altre, in minor numero, erano respinte. (Per semplicità è rappresentato uno schermo circolare luminescente; in realtà fu usato uno schermo mobile più piccolo).

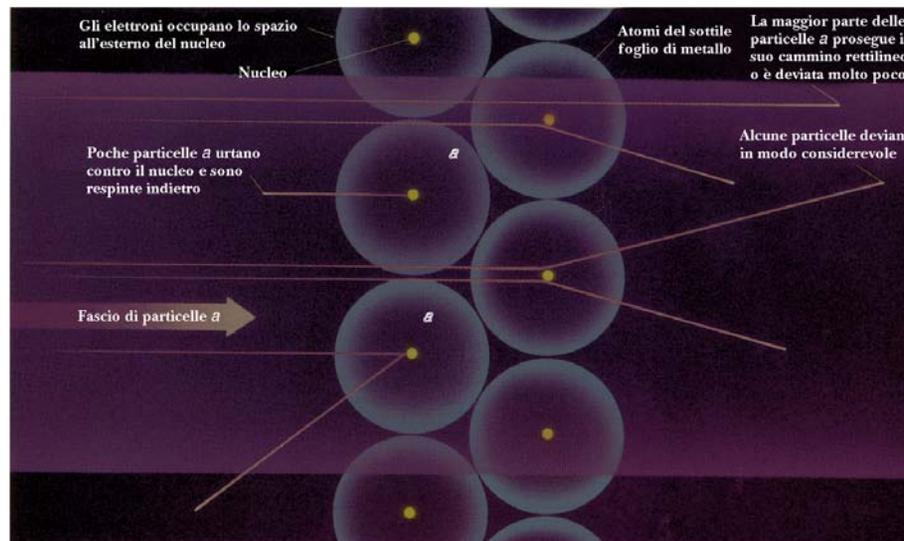
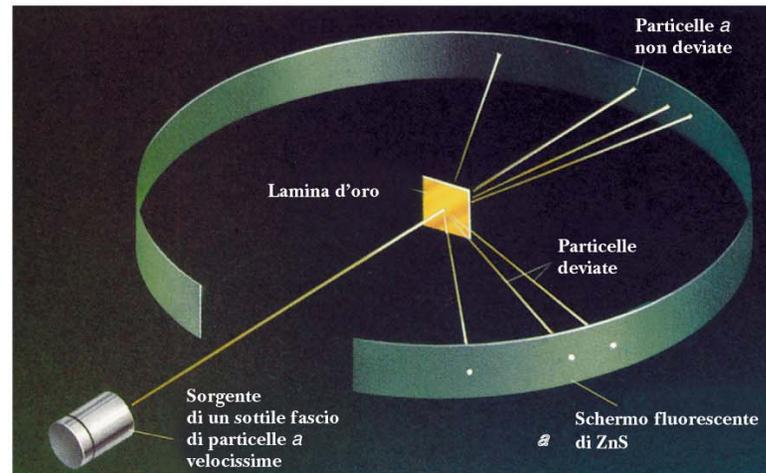


Figura 2.9 L'interpretazione di Rutherford dei risultati dell'esperimento compiuto da Geiger e Marsden.

Riassumendo: Le principali particelle subatomiche sono

- **elettrone**: carica (-) (-1.602×10^{-19} C) e massa: 9.11×10^{-28} g. Per convenienza, la carica di particelle atomiche e subatomiche è espressa come multiplo di questo valore (*carica elettronica*) \Rightarrow carica = -1.
- **protone**: ha carica +1 e massa: 1.67×10^{-24} g.
- **neutrone**: è la particella neutra del nucleo con massa: 1.67×10^{-24} g.

Protoni e neutroni sono sistemati nel centro dell'atomo (nucleo). Le dimensioni del nucleo ($\approx 10^{-14}$ m) sono piccole rispetto alle dimensioni dell'atomo ($\approx 10^{-10}$ m). La maggior parte dello spazio atomico è lo spazio vuoto in cui gli elettroni ruotano, trattenuti vicino al nucleo dalle forze di attrazione tra particelle di carica opposta.

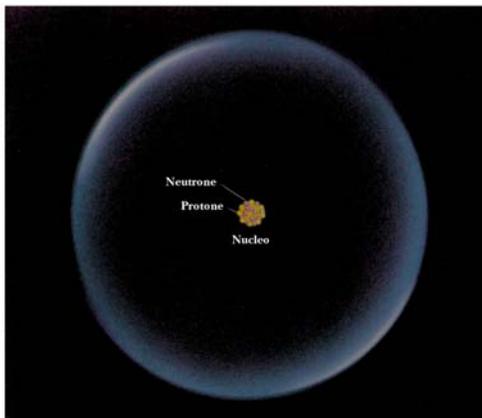
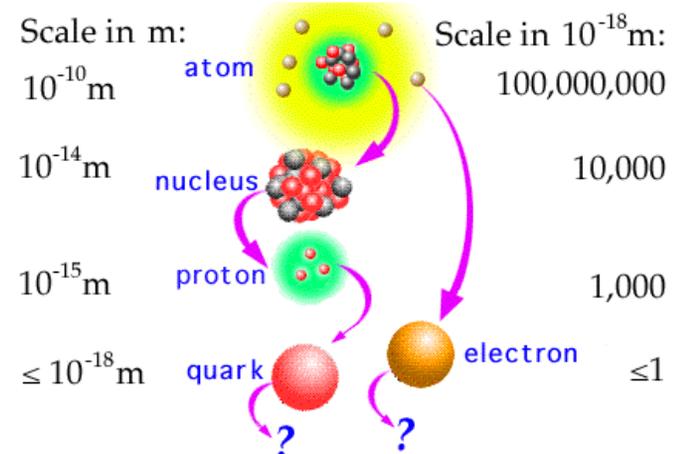


Figura 2.10 Tutti gli atomi sono formati da uno o più protoni (carichi positivamente) e generalmente da almeno altrettanti neutroni (privi di carica) impaccati in un nucleo estremamente piccolo. Gli elettroni (carichi negativamente) sono sistemati nello spazio intorno al nucleo come una nuvola. In un atomo elettricamente neutro il numero di elettroni è uguale al numero di protoni.

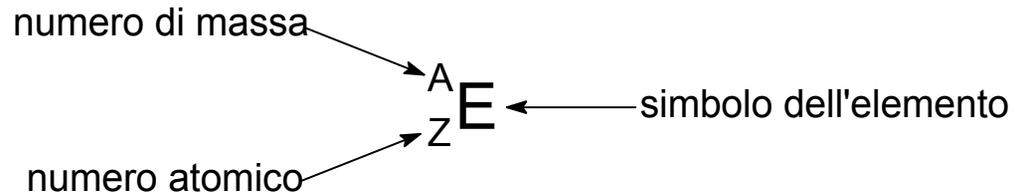


Quali caratteristiche delle particelle subatomiche distinguono i diversi elementi?

numero atomico Z = numero di protoni nel nucleo

numero di massa A = numero di protoni + numero di neutroni nel nucleo

protoni + neutroni = nucleoni

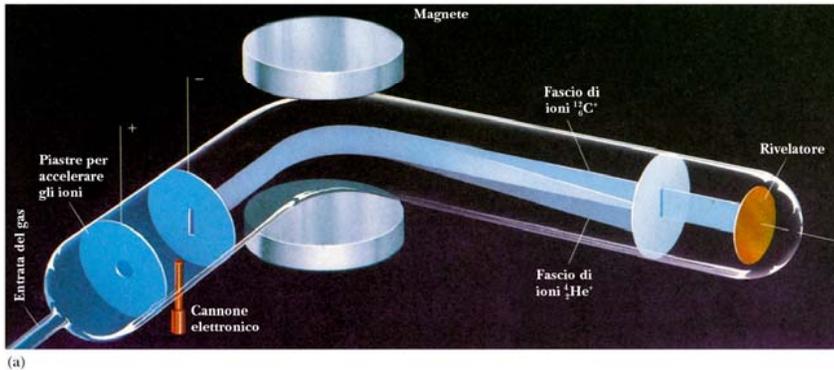


Es: Carbonio, $Z = 6$, $A = 12$ \longrightarrow $^{12}_6\text{C}$

atomo = è la porzione più piccola di un elemento

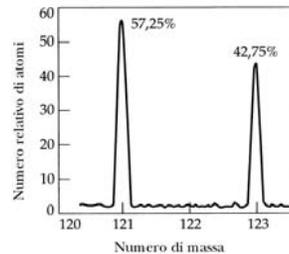
- tutti gli atomi di un elemento hanno lo stesso numero atomico
- carica elettrica atomica netta è 0 \Rightarrow numero protoni = numero elettroni.
- spesso numero protoni = numero neutroni, ma non è una regola generale.

Isotopi = atomi dello stesso elemento con numero differente di neutroni



Poichè il neutrone ha una massa quasi uguale a quella del protone, gli isotopi hanno masse differenti. I diversi isotopi sono presenti in natura in percentuali diverse. Un atomo di uno specifico isotopo è chiamato *nuclide*.

Figura 2.11 Spettrometro di massa e spettro. (a) Il gas è iniettato in un tubo in cui è stato fatto il vuoto. Un fascio di elettroni ionizza una parte del campione strappando elettroni dagli atomi neutri e dalle molecole. Piastrine cariche sono disposte in modo da accelerare gli ioni positivi verso la prima fenditura e dentro la parte rimanente dell'apparato sperimentale. Gli ioni positivi che hanno attraversato la fenditura si muovono in un campo magnetico perpendicolare alla loro direzione, compiendo una curva la cui angolarità dipende dal rapporto carica/massa dello ione. Un rivelatore, al di là della seconda fenditura, rileva le particelle cariche che hanno attraversato la fenditura. (In questo caso il campo magnetico è regolato in modo che gli ioni di carbonio-12 possano attraversare la seconda fenditura, mentre il fascio degli ioni di elio-4 meno pesanti è decisamente troppo curvato per attraversare la fenditura). (b) Il risultato della separazione degli ioni ottenuti da diversi isotopi dell'antimonio in uno spettrometro di massa. Il picco principale corrisponde all'isotopo più abbondante, l'antimonio-121. Lo spettro mostra le abbondanze relative in percentuale degli isotopi dell'antimonio.



Gli isotopi prendono il nome dell'atomo che ha il loro stesso numero atomico, tranne l'idrogeno.

prozio	^1H	99.984 %
deuterio	^2H	0.0156 %
trizio	^3H	<1 su 10^{17} atomi

Unità di massa atomica (u.m.a.) = 1/12 massa dell'isotopo ^{12}C = 1.66×10^{-24} g

massa protone (1.0073 u.m.a.) \approx massa neutrone (1.0087 u.m.a.)

il nucleo (protoni + neutroni) contiene in pratica tutta la massa dell'atomo

gli elettroni hanno solo lo 0.05% della massa protonica (5.486×10^{-4} u.m.a.)

La massa atomica riportata nelle tabelle è la massa atomica media:

^6Li massa atomica= 6.015126 u.m.a. abbondanza naturale= 7.50%

^7Li massa atomica= 7.016005 u.m.a. abbondanza naturale= 92.50%

$$1000 \text{ atomi} = 75 \text{ } ^6\text{Li} + 925 \text{ } ^7\text{Li}$$

$$\overline{\text{MA}} = \frac{75 \times 6.015126 + 925 \times 7.016005}{1000} = 6.94 \text{ u.m.a.}$$

Quando il numero degli elettroni è superiore o inferiore al numero dei protoni la carica netta non sarà più 0 \Rightarrow ioni

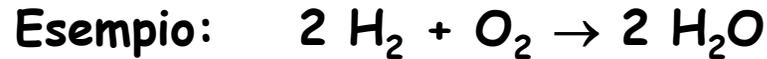
Idrogeno ^1_1H

catione idrogeno $^1_1\text{H}^+$

Cloro $^{35}_{17}\text{Cl}$

anione cloruro $^{35}_{17}\text{Cl}^-$

Una reazione chimica indica il numero degli atomi/molecole che reagiscono e si formano durante il processo di trasformazione chimica:



La legge della conservazione della materia sancisce che la massa dei reagenti corrisponde a quella dei prodotti

Che relazione esiste tra la scala macroscopica della massa della materia ed il numero degli atomi/molecole che la compongono?

La relazione è rappresentata dal **Numero di Avogadro**:

$$N_0 = 6.02 \cdot 10^{23}$$

Quale significato ha il Numero di Avogadro?

Massa atomica relativa dell'isotopo ^{12}C : 12 u.m.a.

Massa atomica assoluta dell'isotopo: $2.004 \cdot 10^{-23}$ g

Domanda: Quanti atomi sono contenuti in 12 g dell'isotopo ^{12}C ?

$$12 \text{ g} / 2.004 \cdot 10^{-23} \text{ g/atomo} = 6.0 \cdot 10^{23} \text{ atomi}$$

in altre parole:

“la massa in grammi di un numero di Avogadro di atomi di qualsiasi elemento è numericamente uguale alla massa atomica relativa di quell'elemento”.

Le reazioni chimiche coinvolgono di norma un numero elevatissimo di atomi e molecole, per cui è conveniente considerare un'unità di misura che identifichi la "quantità chimica" di una sostanza.

Questa unità è la **mole**

Una mole di sostanza è la quantità che contiene un numero di Avogadro di atomi, di molecole o di altre entità

La massa di una mole corrisponde alla massa atomica relativa di un particolare composto.

Esercizi:

1) Calcolare la massa di Titanio (Ti) e di Ossigeno (O) in 912 g di biossido di titanio.

Il biossido di titanio ha formula TiO_2 .

In una molecola di TiO_2 ci sono un atomo di Ti e 2 atomi di O.

A quante moli di TiO_2 corrispondono 912 g di TiO_2 ?

$$\text{moli } \text{TiO}_2 = \frac{g_{\text{TiO}_2}}{PM_{\text{TiO}_2}} = \frac{912}{(PA_{\text{Ti}} + 2 \times PA_{\text{O}})} = \frac{912}{(47.9 + 2 \times 16)} = \frac{912}{79.9} = 11.41$$

Quante moli di Ti sono contenute in una molecola di TiO_2 ? 1

$$g \text{ Ti} = \text{moli}_{\text{Ti}} \times PA_{\text{Ti}} = 11.41 \times 47.9 = 546.5$$

Quante moli di O sono contenute in una molecola di TiO_2 ? 2

$$g \text{ O} = \text{moli}_{\text{O}} \times PA_{\text{O}} = 2 \times 11.41 \times 16 = 365.1$$

546.5 g di Ti + 365.1 g di O ~ 912 g di prodotto

Esercizi:

2) Sistemare le seguenti quantità in ordine di massa crescente:

1.06 moli di SF_4 ; 117 g di CH_4 ; $8.7 \cdot 10^{23}$ molecole di Cl_2O_7 ; $4.17 \cdot 10^{23}$ atomi di Ar

1.06 moli di SF_4 corrispondono a

$$g \text{ SF}_4 = \text{moli}_{\text{SF}_4} \times \text{PM}_{\text{SF}_4} = 1.06 \times (32 + 4 \times 19) = 114.5$$

8.7×10^{23} molecole di Cl_2O_7 corrispondono a

$$\text{moli Cl}_2\text{O}_7 = \frac{\text{numero molecole}}{\text{N. Avogadro}} = \frac{8.7 \times 10^{23}}{6.02 \times 10^{23}} = 1.44$$

$$g \text{ Cl}_2\text{O}_7 = \text{moli}_{\text{Cl}_2\text{O}_7} \times \text{PM}_{\text{Cl}_2\text{O}_7} = 1.44 \times (2 \times 35.45 + 7 \times 16) = 263.4$$

4.17×10^{23} atomi di Ar

$$\text{moli Ar} = \frac{\text{numero atomi}}{\text{N. Avogadro}} = \frac{4.17 \times 10^{23}}{6.02 \times 10^{23}} = 0.693$$

$$g \text{ Ar} = \text{moli}_{\text{Ar}} \times \text{PA}_{\text{Ar}} = 0.693 \times 39.95 = 27.7$$



Esercizi:

3) Un campione di un elemento pesa 112.77 g e contiene $4.515 \cdot 10^{23}$ atomi.

Di che elemento si tratta ?

4.515×10^{23} atomi corrispondono a

$$\text{moli}_x = \frac{\text{numero molecole} \times}{\text{N. Avogadro}} = \frac{4.515 \times 10^{23}}{6.02 \times 10^{23}} = 0.75$$

$$PA_x = \frac{g_x}{\text{moli}_x} = \frac{112.77}{0.75} = 150.4$$

Questo peso atomico corrisponde all'elemento Sm (samario)

Formula chimica

Identifica il numero e il tipo di atomi che costituiscono un composto chimico.

Possiamo riconoscere:

- **Formula molecolare**: è la formula esatta del composto. Vale solo per i composti molecolari. (Es: acqua ossigenata H_2O_2)
- **Formula empirica** (detta anche formula minima): Indica il rapporto minimo di atomi che costituiscono un composto chimico (Es: acqua ossigenata HO , oppure le formule dei sali o dei metalli)

La formula chimica può essere determinata dalla composizione percentuale degli elementi che costituiscono la sostanza in esame.

Esercizi:

1) 60 g di un composto furono analizzati e risultarono contenere 10.8 g di C, 1.36 g di H e 47.84 g di Cl. Calcolare la formula minima del composto.

In un altro esperimento si determinò che nei 60 g di composto erano contenute 1.354×10^{23} molecole. Determinare la formula molecolare del composto.

La formula minima incognita è $C_xH_yCl_z$ con x , y e z che sono numeri interi

I tre coefficienti possono essere calcolati conoscendo i rapporti molari degli elementi che compongono la molecola

$$\text{moli C} = \frac{10.8}{12} = 0.9 \quad \text{moli H} = \frac{1.36}{1} = 1.36 \quad \text{moli Cl} = \frac{47.84}{35.45} = 1.35$$

I coefficienti si possono calcolare dividendo le moli ottenute per il valore più piccolo:

$$x = \frac{0.9}{0.9} = 1 \quad y, z = \frac{1.36}{0.9} = 1.51 \rightarrow C_1H_{1.5}Cl_{1.5} \rightarrow C_2H_3Cl_3$$

Continuazione...

- In un altro esperimento si determinò che nei 60 g di composto erano contenute 1.354×10^{23} molecole. Determinare la formula molecolare del composto.

Il numero di moli del composto incognito è:

$$\text{moli} = \frac{\text{numero molecole}}{\text{N. Avogadro}} = \frac{1.354 \times 10^{23}}{6.02 \times 10^{23}} = 0.225$$

Queste moli corrispondono a 60 g di composto, quindi:

$$PM_{\text{molecolare}} = \frac{g}{\text{moli}} = \frac{60}{0.225} = 266.7$$

Che relazione c'è tra il $PM_{\text{molecolare}}$ e il PM_{minima} ?:

$$PM_{\text{molecolare}} = 266.7 \quad PM_{\text{minima}} \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 = (2 \times PA_{\text{C}} + 3 \times PA_{\text{H}} + 3 \times PA_{\text{Cl}}) = 133.35$$

$$\frac{PM_{\text{molecolare}}}{PM_{\text{minima}}} = \frac{266.7}{133.35} = 2$$

$PM_{\text{molecolare}}$ è il doppio di PM_{minima} , quindi la formula molecolare è $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_6$

Esercizi:

2) Calcolare la formula empirica di un composto contenente il 40.04% di S ed il 59.96% di O.

La formula minima incognita è S_xO_y con x e y che sono numeri interi

I due coefficienti possono essere calcolati conoscendo i rapporti molari degli elementi che compongono la molecola.

Le percentuali indicano i grammi dei due elementi in 100 g di composto

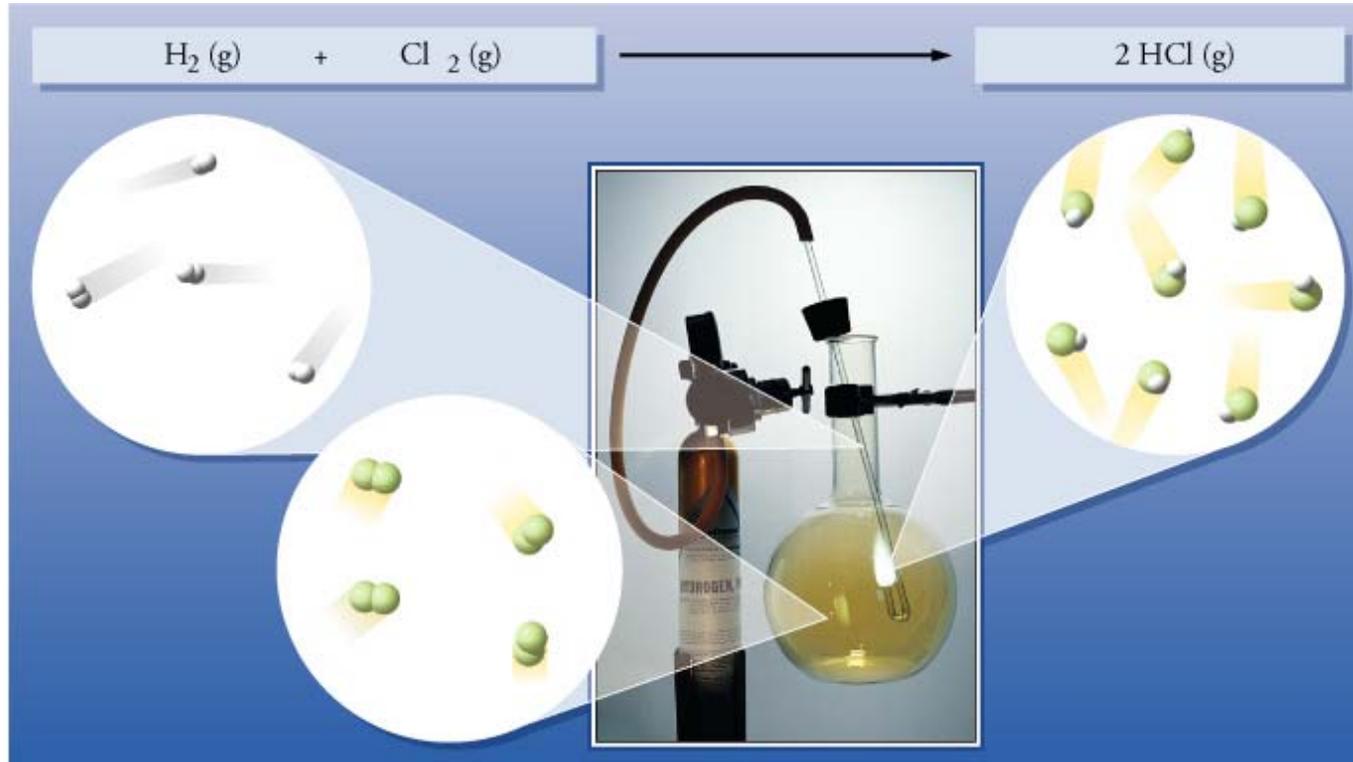
$$\text{moli S} = \frac{40.04}{32} = 1.25 \quad \text{moli O} = \frac{59.96}{16} = 3.75$$

I coefficienti si possono calcolare dividendo le moli ottenute per il valore più piccolo:

$$x = \frac{1.25}{1.25} = 1 \quad y = \frac{3.75}{1.25} = 3 \quad \rightarrow \quad \mathbf{SO_3}$$

Reazioni Chimiche

Sono eventi in cui gli elementi e/o i composti si combinano trasformandosi in altri composti.



Per la legge di conservazione della massa gli atomi non si distruggono e rimangono inalterati durante la reazione

Per questo motivo le reazioni chimiche devono essere bilanciate !

Bilanciamento di una reazione chimica

(non valido per reazioni redox)

1) Assegnare il coefficiente 1 ad uno dei reagenti o dei prodotti.

È preferibile scegliere il composto con il maggior numero di elementi diversi.

2) Identificare, in sequenza, gli elementi che compaiono in una sola specie chimica per la quale il coefficiente non sia già noto.

Bilanciare quell'elemento nella due parti della reazione. Ripetere questa operazione per gli altri elementi.

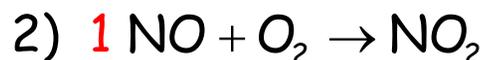
3) Eliminare eventuali coefficienti frazionari.

Esercizi di bilanciamento:



Assegnare il coefficiente 1 ad uno dei reagenti o dei prodotti.

È preferibile scegliere il composto con il maggior numero di elementi diversi.



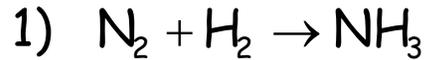
In questo modo l'azoto è bilanciato, ma l'ossigeno no...per bilanciarlo bisogna considerare che a reagire sia mezza molecola di ossigeno...



Così la reazione è bilanciata, ma bisogna evitare di usare coefficienti stechiometrici frazionari...

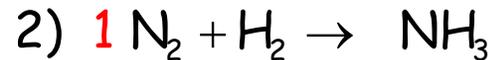


Esercizi di bilanciamento:

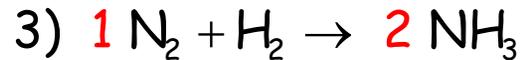


Assegnare il coefficiente 1 ad uno dei reagenti o dei prodotti.

È preferibile scegliere il composto con il maggior numero di elementi diversi.



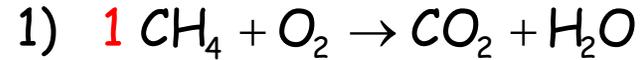
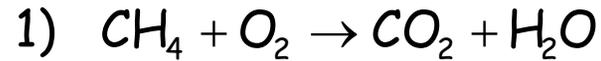
Poi bilanciamo l'azoto nell'ammoniaca...



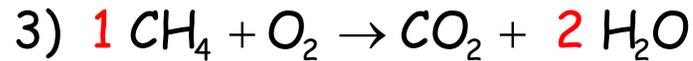
..poi si bilancia l'idrogeno molecolare



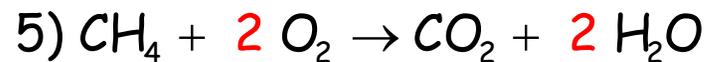
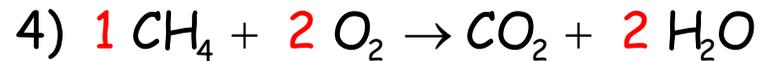
Esercizi di bilanciamento:



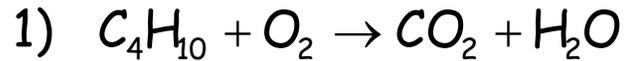
Poi bilanciamo l'idrogeno...



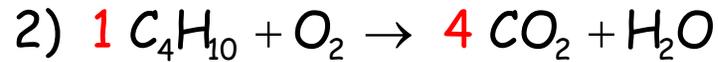
...e poi l'ossigeno...



Esercizi di bilanciamento:



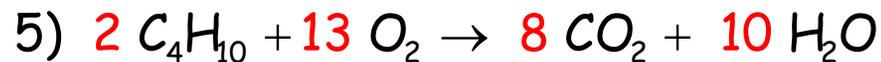
Si inizia con il carbonio...



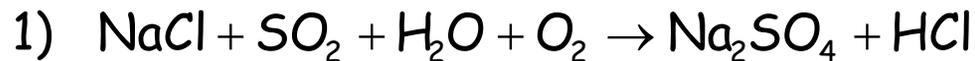
Poi bilanciamo l'idrogeno...



...e poi l'ossigeno...



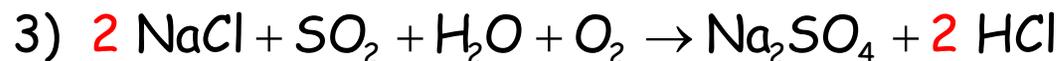
Esercizi di bilanciamento:



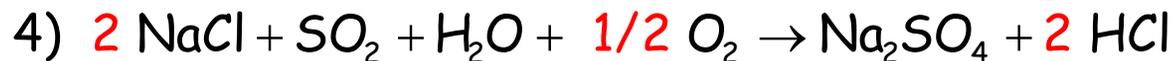
Iniziamo dal sodio...



...poi il cloro...



...lo zolfo è già bilanciato...anche l'idrogeno...rimane l'ossigeno...

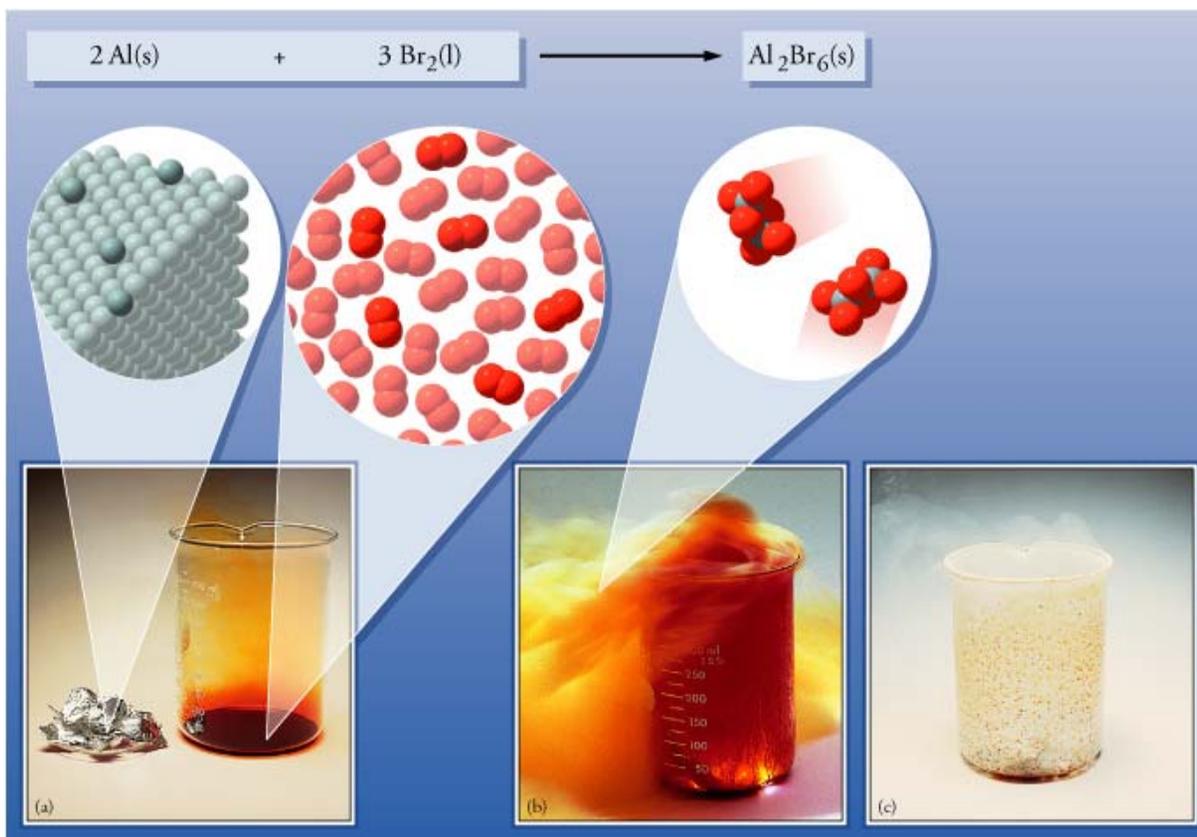


Stechiometria delle reazioni chimiche

È la relazione tra le masse dei reagenti e dei prodotti in una reazione chimica.

I numeri che precedono le formule chimiche delle sostanze coinvolte sono detti **coefficienti stechiometrici**.

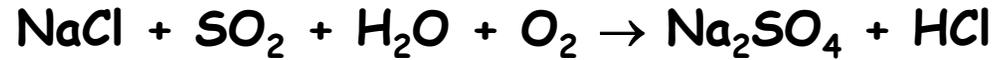
Per esempio nella reazione:



i coefficienti stechiometrici indicano gli atomi, le molecole o le moli dei reagenti e dei prodotti coinvolti

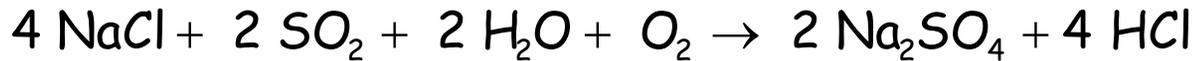
Esercizio:

1) Data la seguente reazione:



- a) Dimostrare la validità del principio di conservazione di massa.**
- b) Calcolare i grammi di H_2O che reagiscono con 1.5 g di NaCl , i grammi di Na_2SO_4 che si formano ed il numero di molecole di O_2 che partecipano alla reazione.**

La reazione è già stata bilanciata nell'esercizio precedente:



a) Immaginiamo di far reagire i reagenti in quantità stechiometrica:

$$g \text{NaCl} = \text{moli}_{\text{NaCl}} \times \text{PM}_{\text{NaCl}} = 4 \times (23 + 35.45) = 233.8$$

$$g \text{SO}_2 = \text{moli}_{\text{SO}_2} \times \text{PM}_{\text{SO}_2} = 2 \times (32 + 2 \times 16) = 128$$

$$g \text{H}_2\text{O} = \text{moli}_{\text{H}_2\text{O}} \times \text{PM}_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times (2 \times 1 + 16) = 36$$

$$g \text{O}_2 = \text{moli}_{\text{O}_2} \times \text{PM}_{\text{O}_2} = 1 \times (2 \times 16) = 32$$

La quantità di prodotti ottenuta corrisponde a:

$$g \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{moli}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \times \text{PM}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 2 \times (2 \times 23 + 32 + 4 \times 16) = 284$$

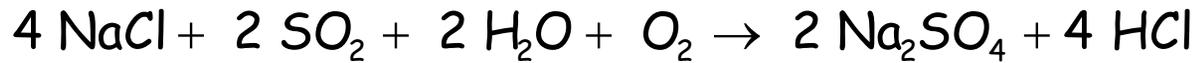
$$g \text{HCl} = \text{moli}_{\text{HCl}} \times \text{PM}_{\text{HCl}} = 4 \times (1 + 35.45) = 145.8$$

Quindi...

$$g \text{ reagenti} = 233.8 + 128 + 36 + 32 = 429.8$$

$$g \text{ prodotti} = 284 + 145.8 = 429.8$$

b) Calcolare i grammi di H₂O che reagiscono con 1.5 g di NaCl, i grammi di Na₂SO₄ che si formano ed il numero di molecole di O₂ che partecipano alla reazione.



4 "molecole" di NaCl reagiscono con 2 molecole di H₂O



n "molecole" di NaCl reagiscono con n/2 molecole di H₂O

1.5 g di NaCl corrispondono a:

$$\text{moli NaCl} = \frac{g_{\text{NaCl}}}{PM_{\text{NaCl}}} = \frac{1.5}{(23 + 35.45)} = 0.0257 = 2.57 \times 10^{-2}$$

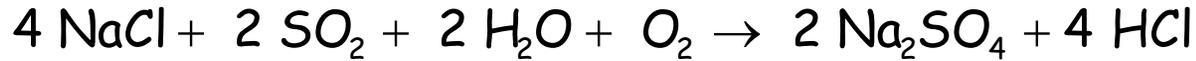
Quindi le moli di acqua che reagiranno con questa quantità di NaCl saranno:

$$\text{moli H}_2\text{O} = \frac{2.57 \times 10^{-2}}{2} = 1.285 \times 10^{-2}$$

Che corrispondono a:

$$g \text{ H}_2\text{O} = \text{moli}_{\text{H}_2\text{O}} \times PM_{\text{H}_2\text{O}} = 1.285 \times 10^{-2} \times 18 = 0.231$$

b) Calcolare i grammi di H_2O che reagiscono con 1.5 g di NaCl, i grammi di Na_2SO_4 che si formano ed il numero di molecole di O_2 che partecipano alla reazione.



4 "molecole" di NaCl formano 2 "molecole" di Na_2SO_4



n "molecole" di NaCl formano n/2 molecole di Na_2SO_4

1.5 g di NaCl corrispondono a:

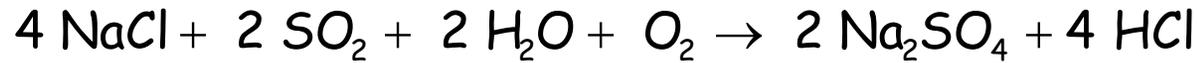
$$\text{moli NaCl} = \frac{g_{NaCl}}{PM_{NaCl}} = \frac{1.5}{(23 + 35.45)} = 0.0257 = 2.57 \times 10^{-2}$$

Quindi le moli di solfato di sodio che si formeranno sono:

$$\text{moli } Na_2SO_4 = \frac{2.57 \times 10^{-2}}{2} = 1.285 \times 10^{-2}$$

Che corrispondono a:

$$g Na_2SO_4 = \text{moli}_{Na_2SO_4} \times PM_{Na_2SO_4} = 1.285 \times 10^{-2} \times 142 = 1.825$$



Allo stesso risultato si sarebbe arrivati partendo dalle molecole di acqua:

2 molecole di H_2O formano 2 "molecole" di Na_2SO_4



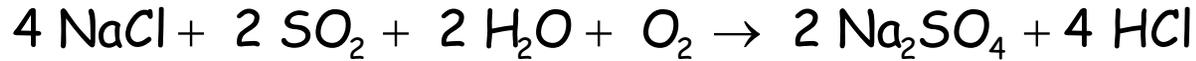
n "molecole" di H_2O formano n molecole di Na_2SO_4

Quindi le moli di solfato di sodio che si formeranno sono 1.285×10^{-2}

e quindi:

$$g \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{moli}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} \times \text{PM}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1.285 \times 10^{-2} \times 142 = 1.825$$

b) Calcolare i grammi di H_2O che reagiscono con 1.5 g di NaCl , i grammi di Na_2SO_4 che si formano ed il numero di molecole di O_2 che partecipano alla reazione.



4 "molecole" di NaCl fanno reagire 1 molecola di O_2



n "molecole" di NaCl fanno reagire $n/4$ molecole di O_2

1.5 g di NaCl corrispondono a:

$$\text{moli NaCl} = \frac{g_{\text{NaCl}}}{PM_{\text{NaCl}}} = \frac{1.5}{(23 + 35.45)} = 0.0257 = 2.57 \times 10^{-2}$$

Quindi le moli di ossigeno che reagiranno sono:

$$\text{moli O}_2 = \frac{2.57 \times 10^{-2}}{4} = 6.425 \times 10^{-3}$$

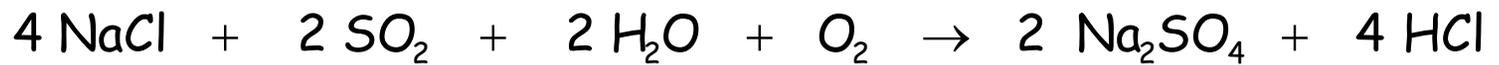
Che corrispondono a:

$$\text{molecole O}_2 = \text{moli O}_2 \times N_{\text{AV}} = 6.425 \times 10^{-3} \times 6.02 \times 10^{23} = 3.87 \times 10^{21}$$

Schema di Reazione

E' fondamentale per lo studio quantitativo di una reazione chimica

Indica le moli dei reagenti e dei prodotti coinvolti nella reazione



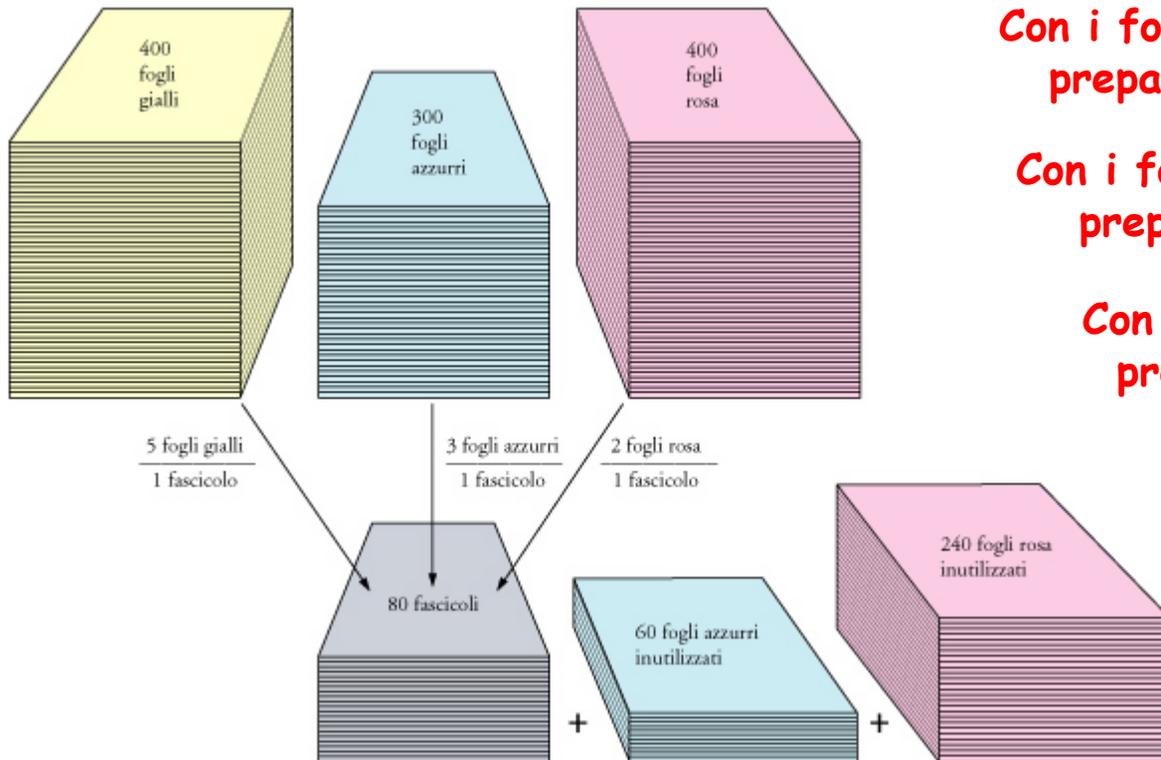
Inizio	2.57×10^{-2}	1.285×10^{-2}	1.285×10^{-2}	6.425×10^{-3}	/	/
Reazione	-2.57×10^{-2}	-1.285×10^{-2}	-1.285×10^{-2}	-6.425×10^{-3}	$+1.285 \times 10^{-2}$	$+2.57 \times 10^{-2}$
Fine	/	/	/	/	1.285×10^{-2}	2.57×10^{-2}

Questo è un esempio di reazione chimica in cui le quantità dei reagenti sono stechiometriche

Reagente limitante in una reazione chimica

Spesso le quantità dei reagenti in una reazione chimica non sono stechiometriche e il reagente che si consuma completamente nella reazione viene detto **reagente limitante**.

Esempio: Immaginiamo di dover preparare il maggior numero di fascicoli contenenti 5 fogli gialli, 3 azzurri e 2 rosa



Con i fogli gialli a disposizione posso preparare $400/5 = 80$ fascicoli

Con i fogli azzurri a disposizione posso preparare $300/3 = 100$ fascicoli

Con i fogli rosa a disposizione posso preparare $400/2 = 200$ fascicoli



Il colore limitante sarà il giallo

Il reagente limitante determina la quantità dei prodotti che si ottengono dalla reazione.

Resa di una reazione chimica

Indica il rapporto fra la quantità teorica di prodotto previsto e la quantità reale ottenuta:

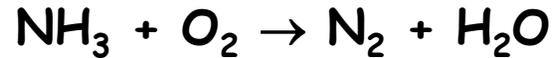
$$\text{RESA \%} = \frac{\text{quantità reale di prodotto}}{\text{quantità teorica di prodotto}} \times 100$$

RESA % è nella pratica inferiore a 100 % per:

- non perfetta completezza della reazione
- reazioni competitive secondarie
- perdita di prodotto durante separazione e purificazione

Esercizio:

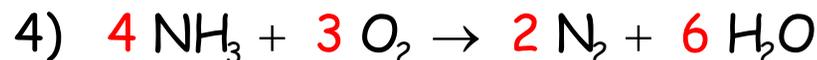
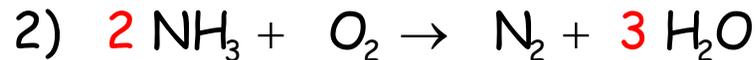
1) 34 g di NH_3 e 50 g di O_2 vengono fatti reagire:



si ottengono 25.2 g di N_2 .

Calcolare la resa percentuale della reazione.

Per prima cosa bisogna bilanciare la reazione



Esercizio:

1) 34 g di NH_3 e 50 g di O_2 vengono fatti reagire. Si ottengono 25.2 g di N_2 . Calcolare la resa percentuale della reazione.

Prepariamo lo schema di reazione:

per prima cosa bisogna calcolare le moli dei due reagenti

$$\text{moli NH}_3 = \frac{g_{\text{NH}_3}}{PM_{\text{NH}_3}} = \frac{34}{17} = 2 \qquad \text{moli O}_2 = \frac{g_{\text{O}_2}}{PM_{\text{O}_2}} = \frac{50}{32} = 1.56$$



Inizio 2 1.56 / /

In questo caso le quantità di reagenti non sono stechiometriche...quale sarà il reagente limitante?

Lo si può dedurre assumendo per esempio che lo sia l' NH_3 ...se così fosse la quantità necessaria di O_2 sarebbe $2 \times \frac{3}{4} = 1.5$ moli ...visto che sono a disposizione un numero superiore di moli (1.56 moli) di O_2 , l'assunzione è valida...il reagente limitante è l' NH_3 .

Esercizio:

- 1) 34 g di NH_3 e 50 g di O_2 vengono fatti reagire. Si ottengono 25.2 g di N_2 . Calcolare la resa percentuale della reazione.

	4 NH_3	+	3 O_2	\rightarrow	2 N_2	+	$6 \text{ H}_2\text{O}$
Inizio	2		1.56		/		/
Reazione	-2		-1.5		+1		+3
Fine	/		0.06		1		3

Dallo schema di reazione si può calcolare la quantità teorica di N_2 che corrisponde ad 1 mole...cioè 28 g (il PM di N_2 è 28)...

...ma la quantità realmente ottenuta è stata di 25.2 g...quindi la resa percentuale della reazione è:

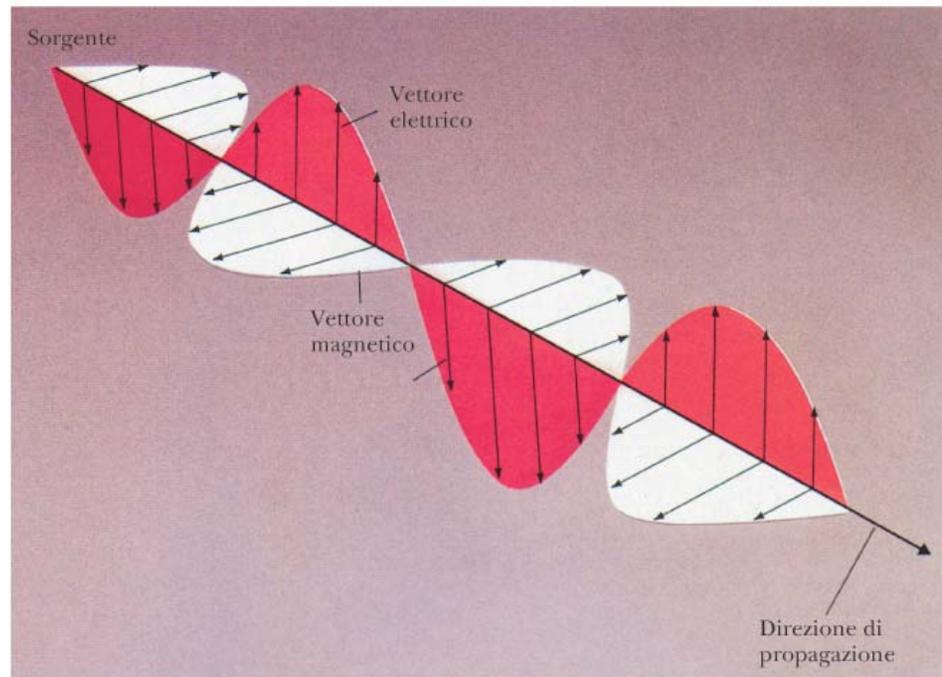
$$\text{resa \%} = \frac{25.2}{28} \times 100 = 91.1 \%$$

STRUTTURA DELL'ATOMO

Il modello che attualmente descrive l'energia e la disposizione degli elettroni all'interno degli atomi si basa sugli studi sperimentali dell'interazione della materia con le radiazioni elettromagnetiche

Una radiazione elettromagnetica è costituita dalla propagazione lungo una determinata direzione di un campo elettrico e di un campo magnetico, entrambi oscillanti, ortogonali tra di loro.

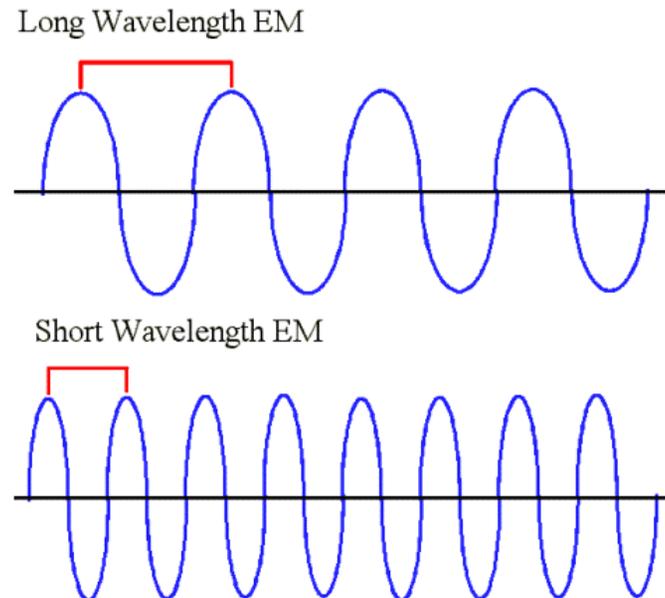
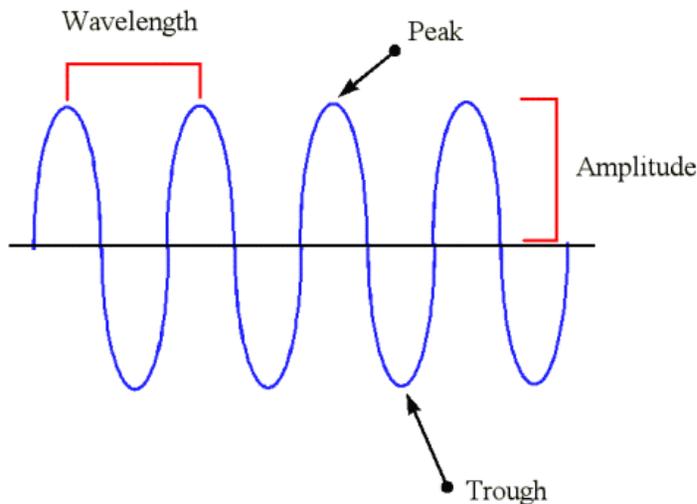
Figura 7.1 La radiazione elettromagnetica. Intorno al 1860 James Clerk Maxwell sviluppò la teoria, oggi da tutti accettata, che tutte le radiazioni si propagano attraverso lo spazio nella forma di campi elettrici e magnetici oscillanti; i due campi sono mutuamente perpendicolari. Ciascuno dei campi è descritto da un'onda sinusoidale, data la natura della funzione matematica che la rappresenta. Campi oscillanti di questo tipo sono emessi da cariche che vibrano in una sorgente, come accade nei bulbi delle lampade o in un'antenna radio.



Tutte le radiazioni elettromagnetiche possiedono proprietà ondulatorie e si muovono (nel vuoto) a 3.0×10^8 m/s (*velocità della luce*).

I parametri principali che caratterizzano una radiazione elettromagnetica sono:

- **lunghezza d'onda** (λ): la distanza tra punti identici di due onde contigue
- **frequenza** (ν): il numero di volte per secondo che la radiazione compie un ciclo completo
- **ampiezza**: indica la massima "altezza" del picco di propagazione



Se λ è grande, i cicli per unità di tempo sono pochi e la frequenza è bassa

Se λ è piccola, i cicli per unità di tempo sono tanti e la frequenza è elevata

Le radiazioni elettromagnetiche possono avere lunghezze d'onda molto diverse tra di loro

Unità	Simbolo	Lunghezza (m)	Tipo di radiazione
Angstrom	Å	10^{-10}	raggi X
Nanometro	nm	10^{-9}	UV, visibile
Micrometro	μm	10^{-6}	Infrarosso
Millimetro	mm	10^{-3}	Infrarosso
Centimetro	cm	10^{-2}	Micronde
Metro	m	1	TV, radio

La frequenza si esprime in cicli per secondo, meglio conosciuti come *hertz* (Hz).
L'espressione "cicli" normalmente si omette e le frequenze hanno la dimensione di s^{-1} .

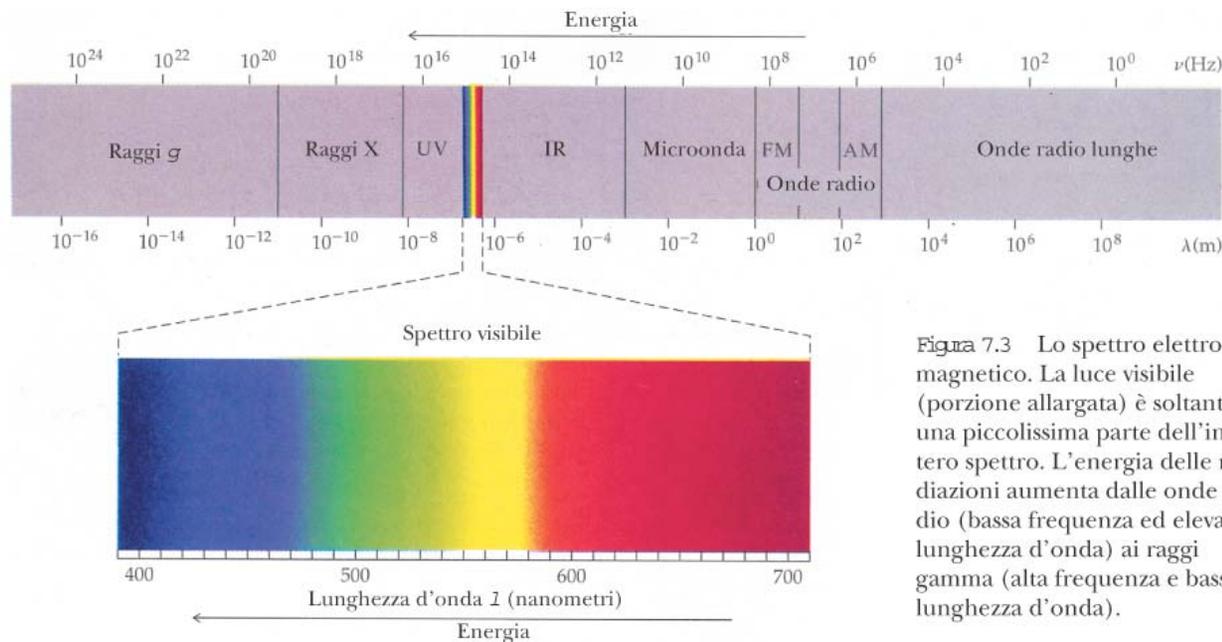
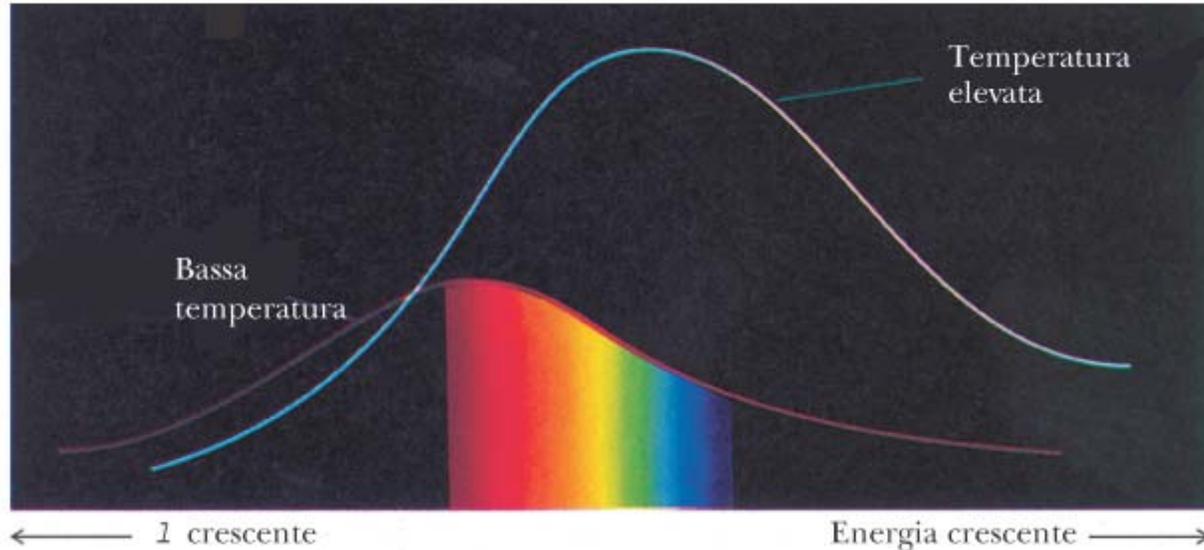


Figura 7.3 Lo spettro elettromagnetico. La luce visibile (porzione allargata) è soltanto una piccolissima parte dell'intero spettro. L'energia delle radiazioni aumenta dalle onde radio (bassa frequenza ed elevata lunghezza d'onda) ai raggi gamma (alta frequenza e bassa lunghezza d'onda).

L'equazione di Planck

Un pezzo di metallo riscaldato emette radiazioni elettromagnetiche le cui lunghezze d'onda dipendono dalla temperatura. Esempio: colore rosso della brace ardente (ca. 800 °C), colore arancio delle spire di una stufa elettrica (ca. 1200 °C), colore bianco di un filamento incandescente di una lampadina (> 1700 °C)



Questo comportamento non poteva essere spiegato secondo i dettami della fisica classica per la quale all'aumentare della temperatura l'energia emessa avrebbe dovuto aumentare all'infinito...

...agli inizi del '900 il fisico tedesco Max Planck (Nobel per la Fisica nel 1918) propose una spiegazione rivoluzionaria: un corpo riscaldato può emettere ad ogni dato istante solo una certa quantità di energia, multipla di una quantità minima definita **quanto**.

L'energia posseduta da un quanto è data dalla seguente relazione:

$$E = h\nu$$

ν = frequenza della radiazione elettromagnetica

h = costante di Planck (6.626×10^{-34} J·s)

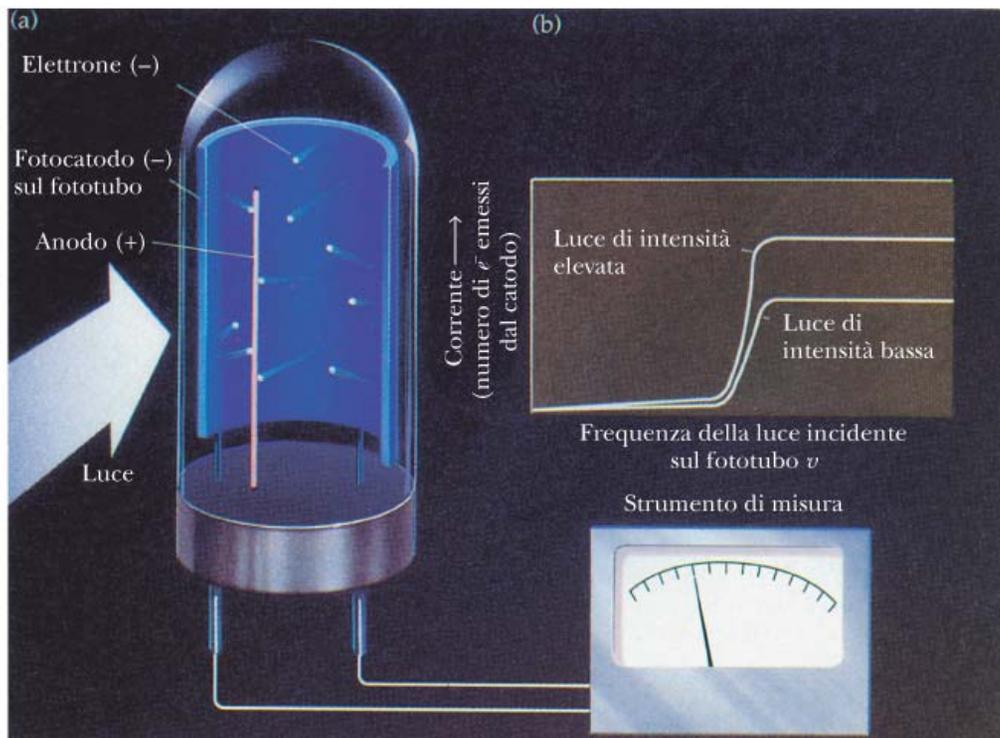
La teoria di Planck è nota come **teoria quantistica** e la sua applicazione permise di calcolare il numero di quanta di ciascuna frequenza emessa da un corpo riscaldato.

Il numero di quanta che vengono emessi nell'unità di tempo determina l'intensità della radiazione.

Planck riuscì in questo modo a prevedere con notevole accuratezza gli spettri emessi da un corpo riscaldato.

L'effetto fotoelettrico

La **teoria quantistica** di Planck venne utilizzata da Albert Einstein (Nobel per la Fisica nel 1921) per interpretare l'effetto fotoelettrico, un interessante fenomeno legato all'interazione della luce sulla superficie di un metallo:



Gli elettroni vengono emessi dal metallo solo se la radiazione possiede una frequenza superiore ad un valore soglia (non conta la sua intensità). Solo quando la radiazione ha superato la frequenza soglia il numero di elettroni emessi dipende dalla sua intensità.

Einstein propose che una radiazione elettromagnetica fosse costituita da particelle prive di massa, definite **fotoni**, ognuna delle quali possiede un valore di energia definito dall'equazione di Planck ($E = h\nu$)

Spettri atomici di emissione a righe

La luce bianca è policromatica, cioè è la combinazione di tutte le radiazioni monocromatiche che costituiscono lo spettro continuo della regione visibile:

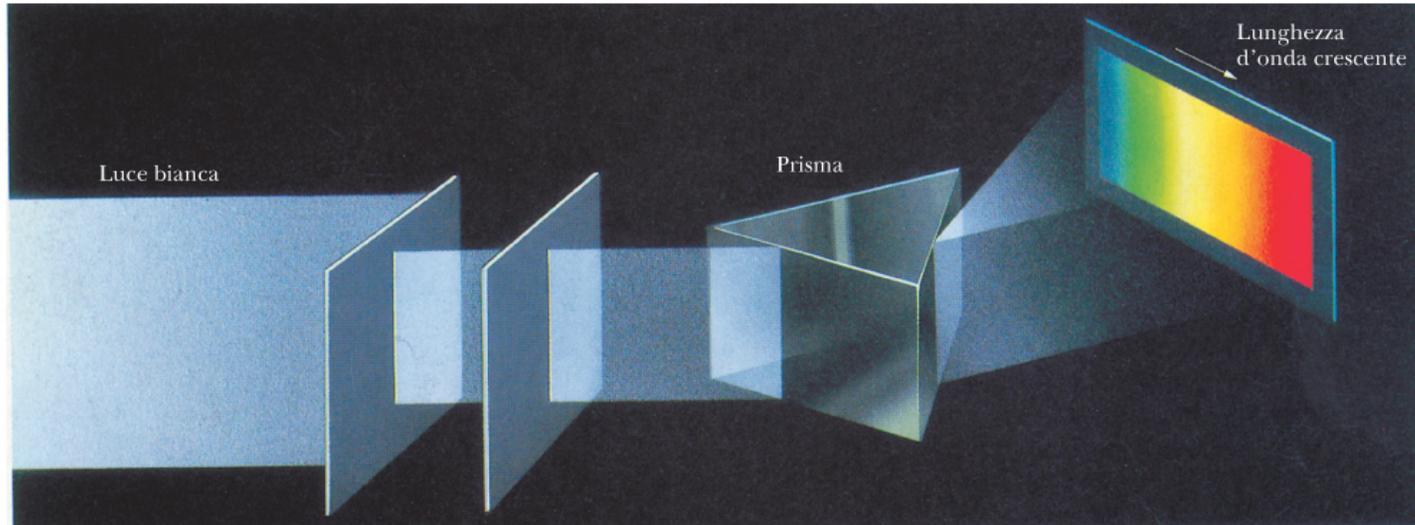
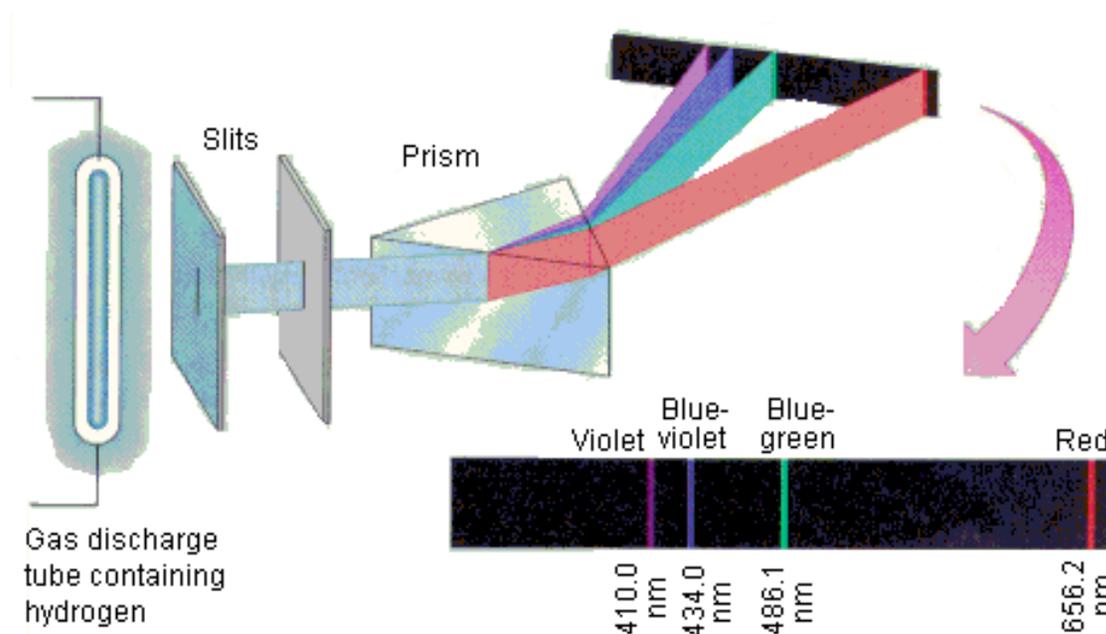


Figura 7.7 Lo spettro della luce bianca ottenuta a seguito della rifrazione attraverso un prisma. La luce viene osservata con uno spettroscopio o spettrometro facendo passare la luce attraverso una fenditura sottile per isolare un fascio ristretto di luce. Questo fascio di luce viene fatto successivamente passare attraverso un dispositivo (un prisma, oppure, negli strumenti più moderni, un reticolo di diffrazione) che separa la luce nelle sue componenti monocromatiche (di lunghezza d'onda definita). Vedi anche la Figura 7.3.

Tutte le radiazioni monocromatiche possono essere risolte utilizzando un mezzo disperdente come il prisma di rifrazione.

Se ad un tubo che contiene idrogeno a bassa pressione viene applicata una tensione piuttosto elevata si produce una emissione di luce che può essere scomposta con un prisma nelle sue componenti spettrali. Nel caso dell'atomo di idrogeno:



Questo fenomeno suggeriva che gli elettroni non potevano possedere un qualunque valore di energia poiché in tal caso si sarebbe dovuto ottenere uno spettro continuo, cioè uno spettro caratterizzato dalla presenza di TUTTE le frequenze del visibile.

Lo spettro di emissione a righe costituisce una sorta di impronta digitale di ogni elemento:

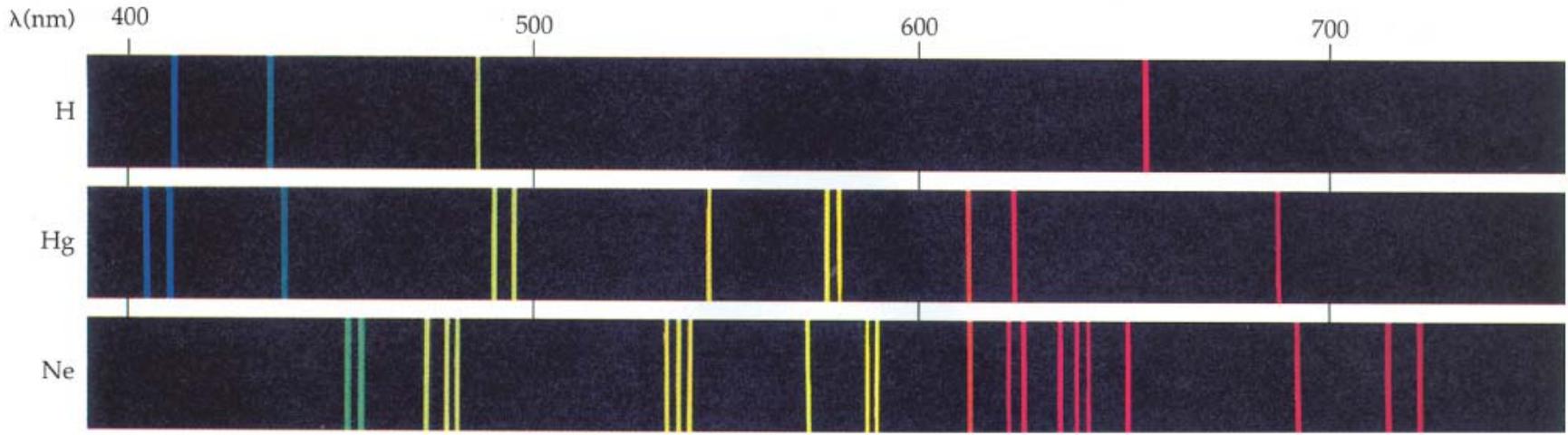


Figura 7.10 Gli spettri di righe dell'idrogeno, del mercurio e del neo. Gli elementi allo stato gassoso, quando vengono eccitati, danno luogo ad uno spettro di emissione caratteristico che può essere usato per identificarli ed anche per stabilire la quantità di un certo elemento presente in un campione.

Le frequenze di emissione dell'atomo di idrogeno obbediscono alla seguente relazione sviluppata da J. Balmer e successivamente raffinata da J. Rydberg.

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

R = costante di Rydberg

n = numero intero > 2

L'atomo di Bohr

Niels Bohr (Nobel per Fisica nel 1922) fu il primo che cercò di fornire una visione della struttura atomica che si conciliasse con la teoria quantistica e che giustificasse gli spettri di emissione a righe degli elementi.

- l'elettrone si muove intorno al protone centrale in un'orbita circolare; sono consentite solamente orbite di un determinato raggio ed energia. Quando l'elettrone si trova sull'orbita a minore energia (E_0) si trova nel suo *stato fondamentale*

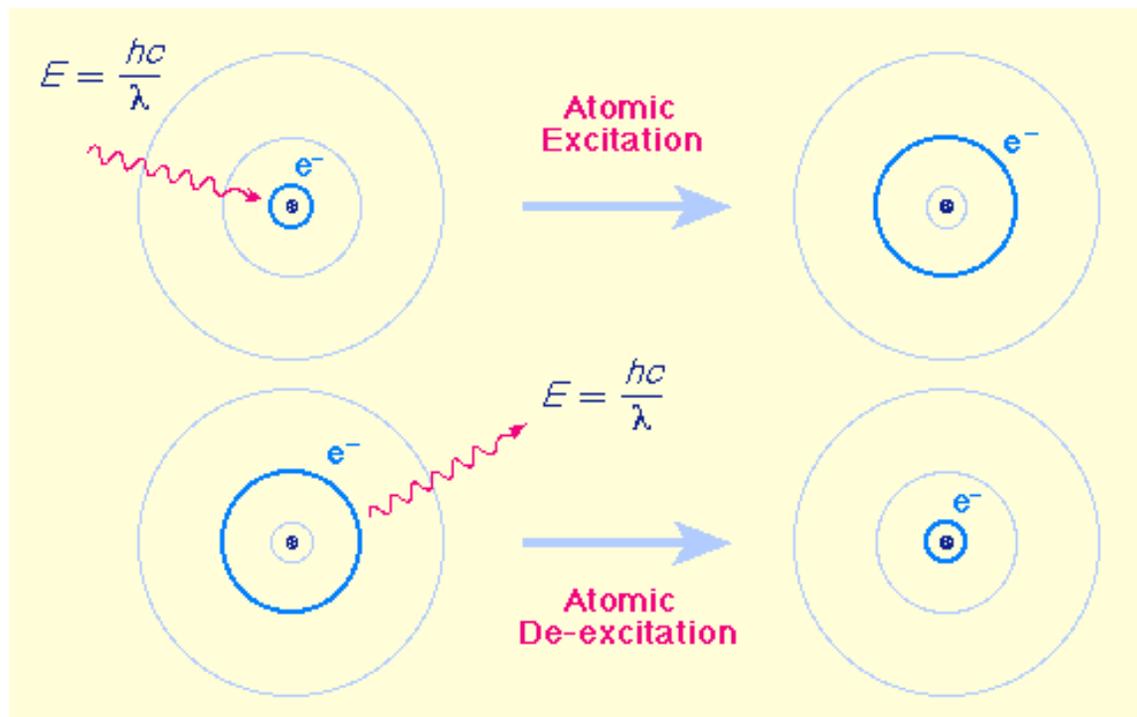
$$E_0 = -Rhc$$

$$E_n = -\frac{Rhc}{n^2}$$

- in assenza di energia radiante l'elettrone può restare indefinitamente nel suo stato fondamentale (ad energia E_0), ma l'interazione con la radiazione può determinare un assorbimento di energia ed il conseguente passaggio dell'elettrone ad un altro stato energetico permesso ad energia superiore (E_1) detto *stato eccitato*

- la frequenza (ν) della radiazione elettromagnetica assorbita dall'elettrone corrisponde esattamente alla differenza di energia (ΔE) esistente tra i due stati energetici:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \nu$$



L'assorbimento o emissione osservabili negli spettri a righe corrisponde ad altrettante *transizioni dell'elettrone da un'orbita ad un'altra*. La permanenza dell'elettrone in uno stato elettronicamente eccitato è estremamente breve, dopo di che l'elettrone passa ad uno stato permesso di energia inferiore *emettendo la relativa differenza di energia sotto forma di radiazione elettromagnetica*.

Il fatto che lo spettro di emissione di un atomo presenti solamente determinate frequenze confermava che erano possibili soltanto determinate variazioni di energia.

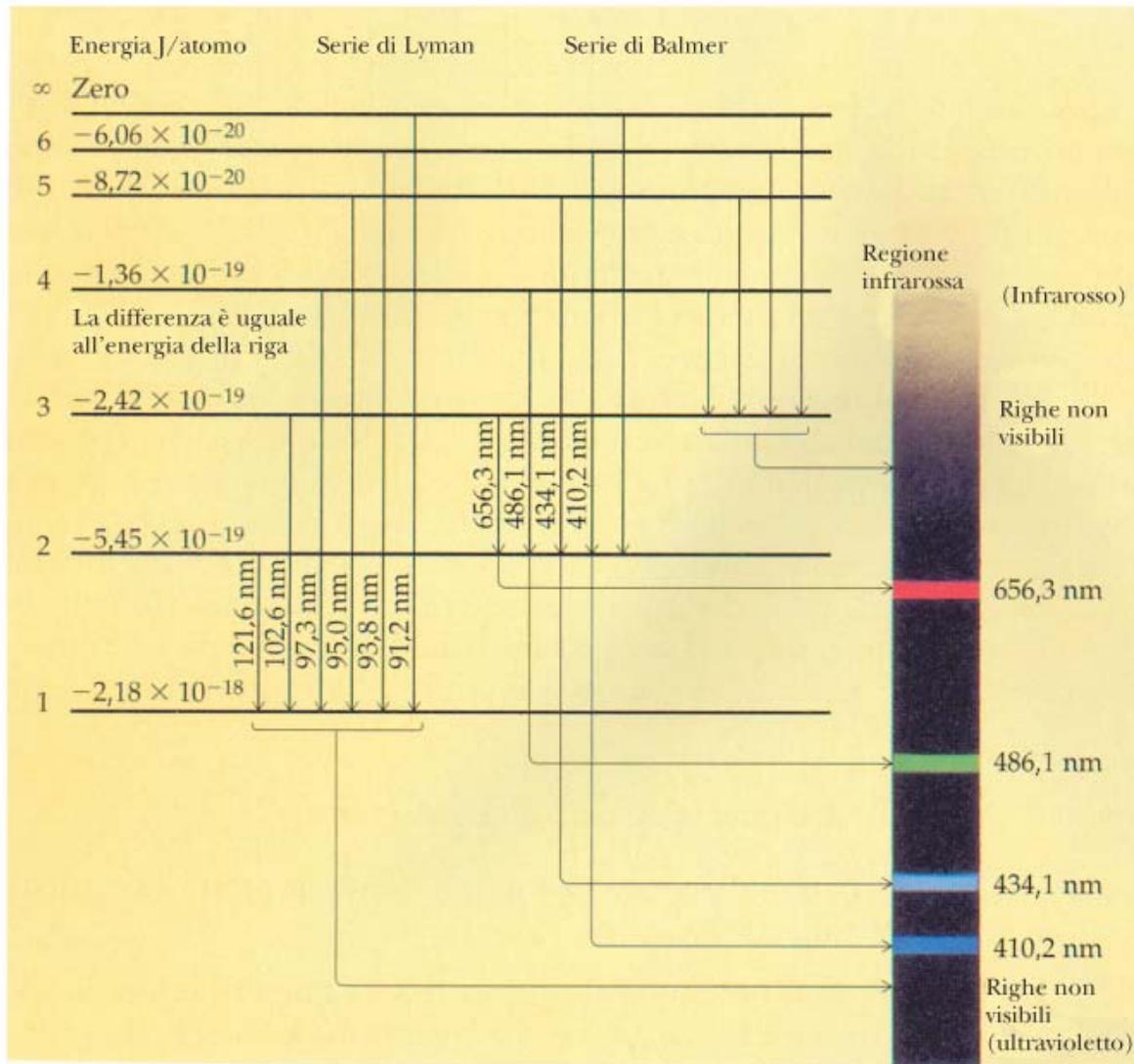


Figura 7.13 Alcune delle transizioni elettroniche che possono verificarsi nell'atomo H eccitato. Le righe nella regione dell'ultravioletto derivano dalle transizioni al livello con $n = 1$ (questa serie è nota come serie di Lyman). Le transizioni da livelli con n maggiore di 2 a $n = 2$ si manifestano nella regione del visibile (serie di Balmer: vedere anche la Figura 7.9). Le righe nella regione infrarossa derivano dalle transizioni dai livelli con n maggiore di 3 o 4 al livello con $n = 3$ o 4. (È illustrata solamente la serie che termina al livello con $n = 3$).

Il modello atomico di Bohr ebbe una enorme importanza perché dimostrò l'inadeguatezza della meccanica classica nell'investigare le proprietà delle Particelle subatomiche.

Introdusse il principio della quantizzazione che portò allo sviluppo della meccanica quantistica.

Purtroppo il modello di Bohr si dimostrò inadeguato:

- 1) per interpretare gli spettri di emissione di atomi e ioni multielettronici (funziona solo con l'idrogeno e atomi idrogenoidi come He^+ , Li^{2+} , ...)**
- 2) per giustificare il mantenimento dell'orbita da parte dell'elettrone.**

Le proprietà ondulatorie dell'elettrone

Einstein per interpretare l'effetto fotoelettrico aveva proposto che la luce (una radiazione elettromagnetica) potesse essere immaginata come costituita da particelle prive di massa: i fotoni.

Questa proposta venne generalizzata da L.V. de Broglie: se la luce mostra proprietà ondulatorie e corpuscolari perchè anche la materia non può comportarsi da onda ?

Equazione di de Broglie (1925):

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

h = costante di Planck

m = massa

v = velocità

Solo particelle piccole e veloci possiedono valori di λ misurabili.

Per esempio, per un elettrone ($m = 9.11 \times 10^{-28}$ g) che si muova ad una velocità di circa 1.2×10^8 m/s (40 % di quella della luce), λ vale 6.06×10^{-12} m.

L'intuizione di de Broglie venne confermata da alcuni esperimenti nei quali si mise in evidenza che un fascio di elettroni inviato su una lamina metallica dava origine ad una figura di diffrazione del tutto analoga a quanto osservato per radiazioni elettromagnetiche (cioè onde).

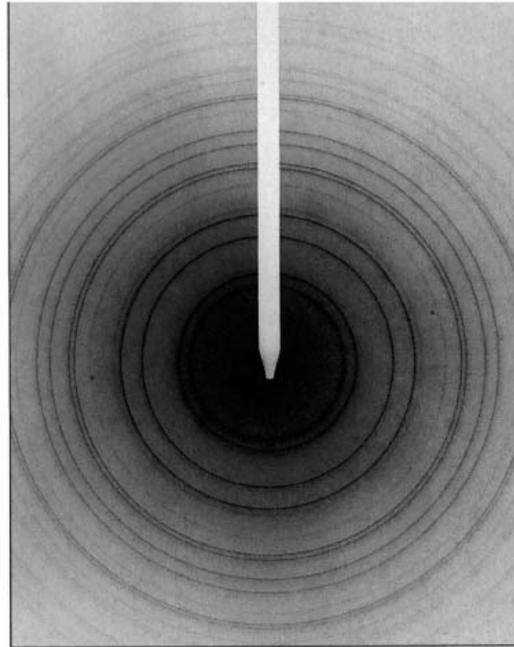


Figura 7.14 La figura di diffrazione di un fascio di elettroni ottenuta con un foglio di alluminio. (Donald Potter, Department of Metallurgy, University of Connecticut)

Le proprietà ondulatorie degli elettroni sono alla base del funzionamento dei microscopi elettronici, strumenti fondamentali per lo studio della materia (risoluzione di circa 10^{-10} m)

Ma come può l'elettrone essere una particella ed allo stesso tempo un'onda?

In realtà, l'elettrone non può comportarsi simultaneamente da particella e da onda...in alcuni esperimenti si comporta da particella (es.: esperimenti di Thompson, effetto fotoelettrico), in altri si comporta da onda (es. figure di diffrazione)

In che modo la duplice natura dell'elettrone si riflette nel suo comportamento nell'atomo ?

A questa domanda cercarono di rispondere W. Heisenberg (Nobel per la Fisica nel 1932) e M. Born: non è possibile conoscere con accuratezza posizione ed energia di un elettrone in un atomo (principio di indeterminazione di Heisenberg)

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) > h$$

h = costante di Planck
(mv) = quantità di moto (prop. all'energia)
x = posizione

Se si decide di conoscere l'energia di un elettrone in un atomo con una piccola incertezza, si deve accettare un'incertezza molto elevata nel determinare la sua posizione. In altre parole, quello che si può fare è calcolare la probabilità di trovare l'elettrone con un ben definito contenuto energetico in una regione dello spazio intorno al nucleo.

Esempio dell'applicazione del principio di indeterminazione di Heisenberg

$$\Delta x \cdot \Delta(mv) > h$$

Quale è l'incertezza sulla posizione di un elettrone che si muova alla velocità di 1.2×10^8 m/s assumendo un'incertezza sulla velocità dello 0.1 %

Il risultato è $\Delta x > 6.06 \times 10^{-9}$ m, valore dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni atomiche !

Se si ripete lo stesso calcolo per un corpo macroscopico, per esempio un'automobile di 1000 kg che si muova a 26.7 m/s (circa 100 km/h) con un'incertezza dell'1 %, si ottiene un'incertezza sulla posizione $> 1.5 \times 10^{-35}$ m, del tutto insignificante e neanche misurabile...ne consegue per un oggetto macroscopico è possibile conoscere con accuratezza posizione ed energia.

La meccanica quantistica

Negli anni '20 i gruppi di ricerca di Niels Bohr ed Erwin Schrodinger (Nobel per la Fisica nel 1933) cercarono indipendentemente di ricavare una teoria generale che descrivesse il comportamento degli elettroni negli atomi tenendo conto anche delle loro proprietà ondulatorie. Le loro teorie hanno costituito la base della **meccanica quantistica** o **meccanica ondulatoria**.

L'approccio di Schrodinger, più completo, si basa sulla premessa che l'elettrone può essere descritto come un'onda di materia più che come una particella che percorre un'orbita intorno al nucleo (modello di Bohr). Le soluzioni dell'equazione di Schrodinger sono chiamate **funzioni d'onda** e vengono indicate con la lettera greca ψ :

- gli elettroni negli atomi possono essere descritti come onde stazionarie
- ad ogni funzione d'onda è associato un valore di energia ben definito
- quindi l'energia dell'elettrone è quantizzata
- il quadrato della funzione d'onda ψ definisce la probabilità di trovare l'elettrone in una definita regione di spazio
- le onde di materia vengono chiamate **orbitali**
- la risoluzione dell'equazione di Schrodinger richiede l'introduzione di alcuni numeri interi, chiamati **numeri quantici**, i cui valori obbediscono a regole ben precise

Equazione di Schrodinger

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} + \frac{8\pi m_e}{h^2} [E - V(x,y,z)] \Psi(x,y,z) = 0$$

Ψ : funzione d'onda

h : costante di Planck

m_e : massa dell'elettrone

V : energia potenziale

x, y, z : coordinate cartesiane

L'equazione ha diverse soluzioni, ognuna delle quali identifica una funzione d'onda che descrive la materia-onda associata all'elettrone.

Ad ogni funzione d'onda, detta anche **orbitale atomico**, è associato un preciso contenuto energetico.

Ogni orbitale atomico è caratterizzato da tre **numeri quantici**.

I numeri quantici

Sono necessari per individuare l'energia e la probabilità di trovare l'elettrone nello spazio intorno al nucleo:

- **n** (numero quantico principale)

Può assumere tutti i valori interi da 1 all'infinito. E' il fattore principale nel determinare l'energia dell'elettrone. Fornisce anche un'indicazione della distanza più probabile dell'elettrone dal nucleo.

- **l** (numero quantico secondario, angolare o azimutale)

Può assumere valori interi da 0 a (**n** -1). Identifica la forma e il sottoguscio di appartenenza dell'orbitale. I valori possibili di **l** corrispondono al valore di **n**:

n = 1 → **l** = 0 ; **n** = 2 → **l** = 0,1 ; **n** = 3 → **l** = 0,1,2 e così via... Gli orbitali vengono identificati con una lettera a seconda del valore di **l**:

l = 0 → orbitali **s**

l = 1 → orbitali **p**

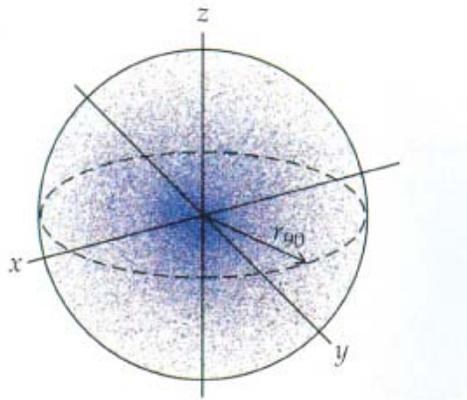
l = 2 → orbitali **d**

l = 3 → orbitali **f**

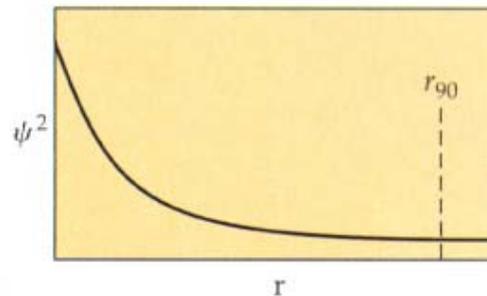
Forma degli orbitali atomici

L'orbitale atomico non ha significato fisico, ma il suo quadrato, Ψ^2 , esprime la probabilità di trovare l'elettrone in un particolare punto nell'atomo.

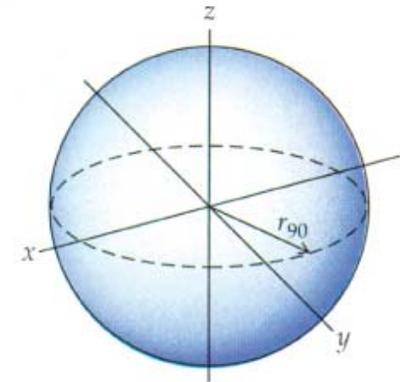
Ogni orbitale mostra una ben precisa distribuzione della densità elettronica che permette di identificare una regione di spazio nella quale l'elettrone ha una probabilità definita, di norma il 90 %, di trovarsi.



Densità elettronica



Probabilità lungo una
semiretta uscente
dall'atomo

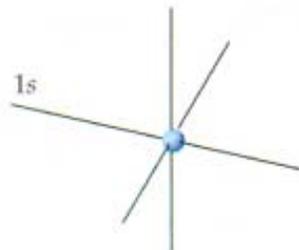
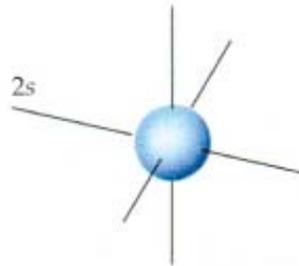
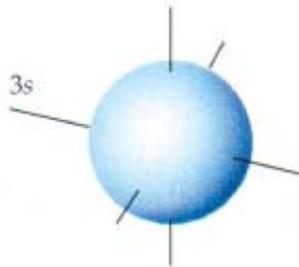


Superficie di contorno
a probabilità costante

- Orbitali **s** ($l = 0$)

Sono sferici. La loro dimensione aumenta all'aumentare di **n**. All'aumentare di **n** presentano dei **nodi radiali**, cioè delle superfici sferiche a livello delle quali la probabilità di trovare l'elettrone è nulla. Il loro numero è pari a $(n-1)$.

Vi è un solo orbitale **s** per ogni guscio **n** (per $l = 0$, $m_l = 0$)



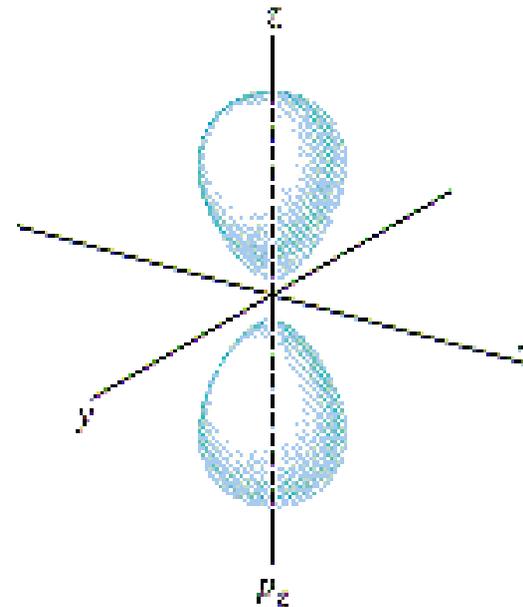
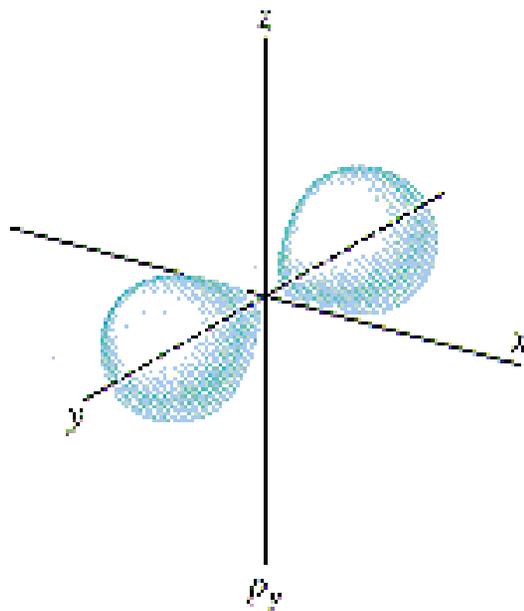
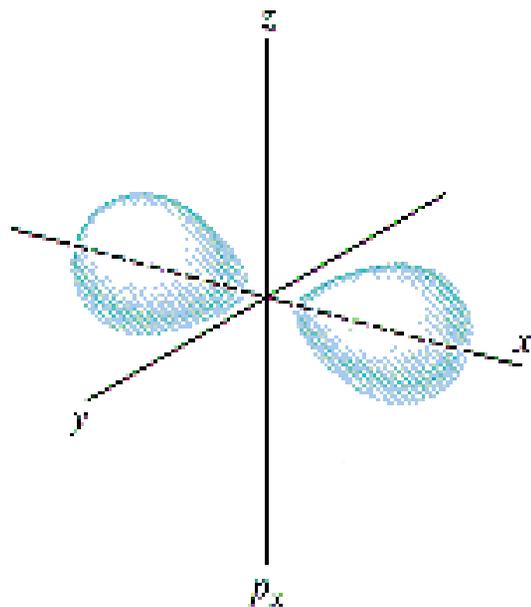
All'aumentare di **n** le dimensioni dell'orbitale **s** aumentano ed aumenta anche la distanza dal nucleo della zona a massima densità elettronica

- Orbitali **p** ($l = 1$)

Sono bilobati. Sono caratterizzati dal possedere **piani nodali** che passano per il nucleo il cui numero è sempre pari a $(n-1)$.

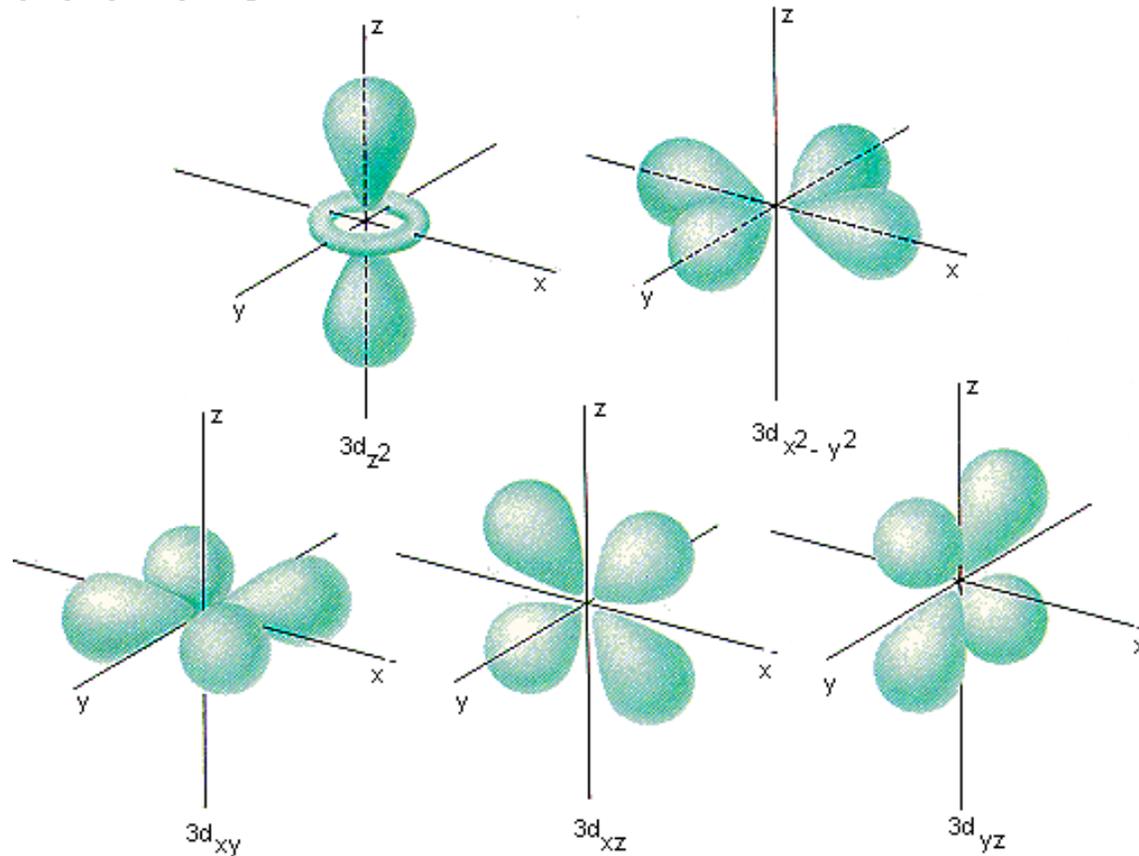
Ci sono 3 orbitali **p** per ogni guscio **n** ($l = 1$ corrisponde a $m_l = 1, 0, -1$)

Orbitali 2p



- Orbitali **d** ($l = 2$)

Sono tetralobati. Possiedono più superfici **nodali** (sempre in numero $n-1$) che passano per il nucleo. Ci sono 5 orbitali **d** per ogni guscio n ($l = 2$ corrisponde a $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$)



Orbitali 3d

- Orbitali **f** ($l = 3$)

Hanno forme complicate. Ve ne sono 7 per ogni guscio n ($l = 3$ corrisponde a $m_l = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$)

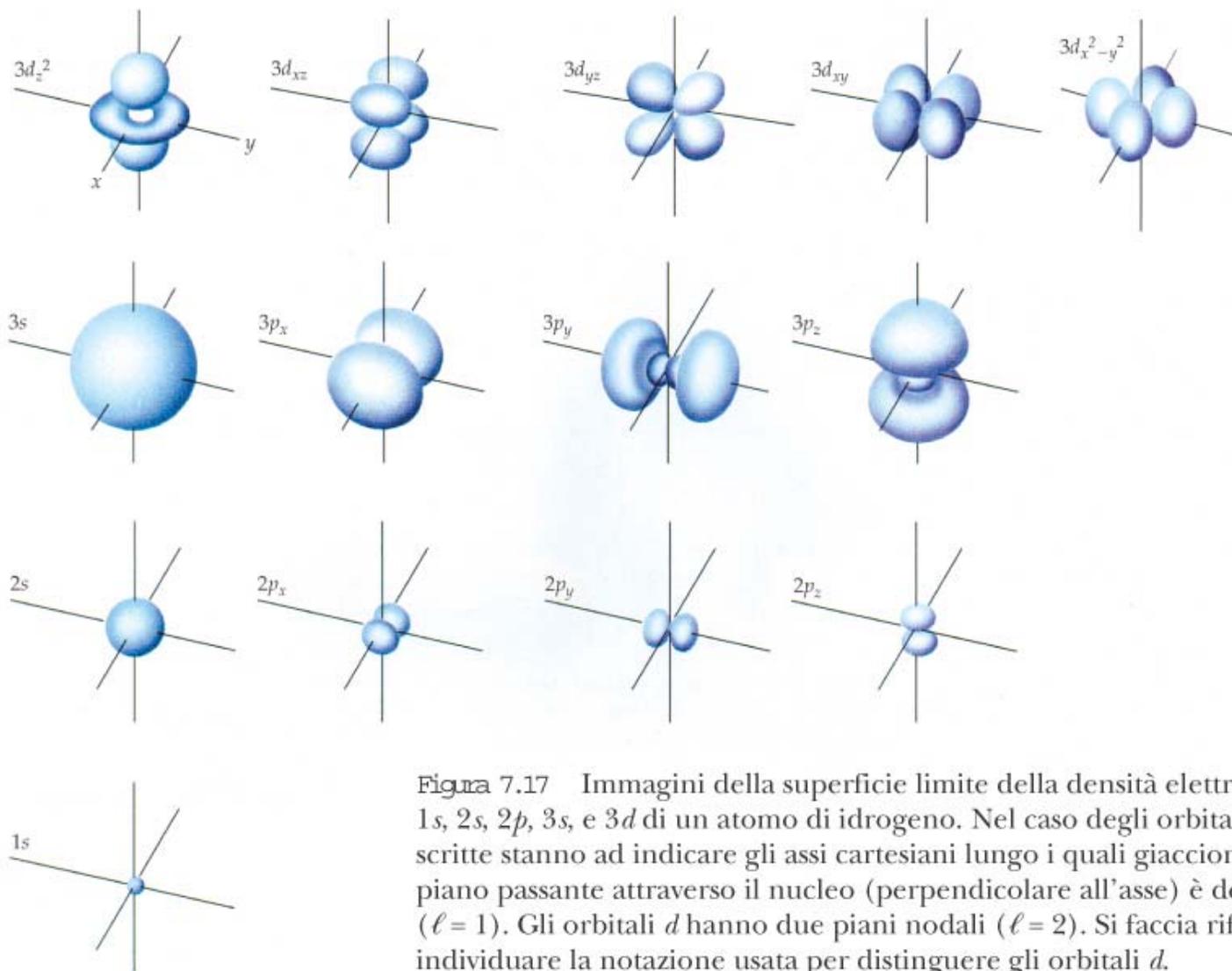
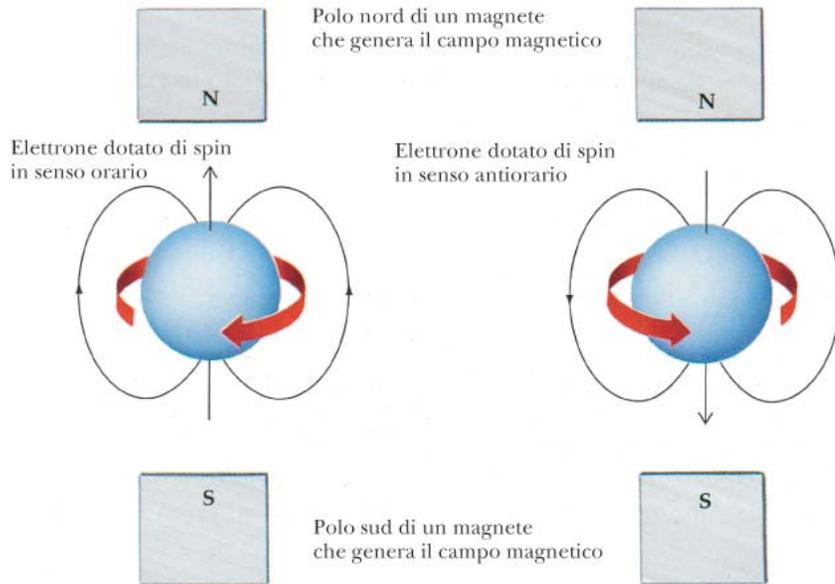


Figura 7.17 Immagini della superficie limite della densità elettronica per gli orbitali $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, e $3d$ di un atomo di idrogeno. Nel caso degli orbitali p , le lettere sottoscritte stanno ad indicare gli assi cartesiani lungo i quali giacciono gli orbitali. Il piano passante attraverso il nucleo (perpendicolare all'asse) è detto un piano nodale ($\ell = 1$). Gli orbitali d hanno due piani nodali ($\ell = 2$). Si faccia riferimento al testo per individuare la notazione usata per distinguere gli orbitali d .

Lo spin dell'elettrone: il quarto numero quantico

Per definire correttamente un elettrone in un atomo multielettronico è necessario definire un altro numero quantico, il numero quantico magnetico di spin elettronico, m_s . L'elettrone ha associato a sé un campo magnetico che lo fa allineare in due direzioni opposte se immerso in un campo magnetico (quantizzazione dello spin)



I due valori di m_s permessi sono $+1/2$ e $-1/2$

Figura 8.4 Quantizzazione dello spin elettronico. L'elettrone si comporta come un "micromagnete" nei confronti di un campo magnetico, ma solo due spin sono permessi: ogni altra posizione è proibita. Pertanto, è necessario affermare che lo spin di un elettrone è quantizzato.

Gli elettroni vengono rappresentati con una freccia orientata verso l'alto o verso il basso a rappresentare le due possibili orientazioni dello spin (\uparrow oppure \downarrow)

Due elettroni con lo stesso spin \Rightarrow *spin parallelo* ($\uparrow\uparrow$)

Due elettroni con spin diverso \Rightarrow *spin antiparallelo* ($\uparrow\downarrow$)

Il principio di esclusione di Pauli

Enunciato da W. Pauli (Nobel per la Fisica nel 1945) nel 1925, sancisce che due elettroni in un dato atomo non possono essere descritti dagli stessi valori dei 4 numeri quantici (n , l , m_l , m_s). In altre parole, questo significa che non possono esistere più di 2 elettroni nello stesso orbitale.

A questo punto la configurazione elettronica di ogni elemento può essere determinata utilizzando il metodo dell'AUFBAU che si basa sul fatto che il riempimento degli orbitali avviene seguendo l'ordine della loro energia...ad essere occupati per primi saranno gli orbitali ad energia inferiore, cioè quelli più vicini al nucleo.

In un atomo monoelettronico (idrogeno e atomi idrogenoidi) tutti gli orbitali all'interno dello stesso guscio hanno la stessa energia (in ogni caso il singolo elettrone si posiziona nell'orbitale $1s$)

Negli atomi multielettronici le interazioni tra gli elettroni determinano una variazione tra i livelli energetici degli orbitali con lo stesso valore di n .

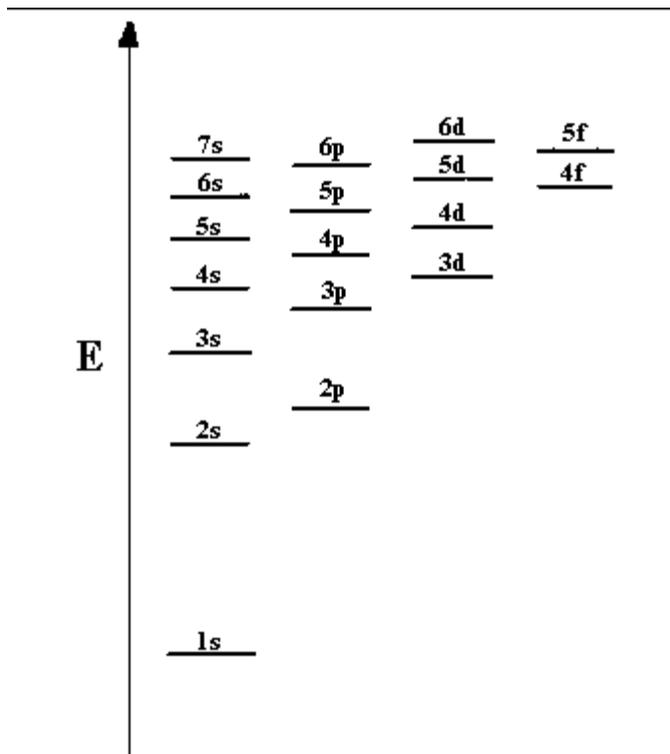
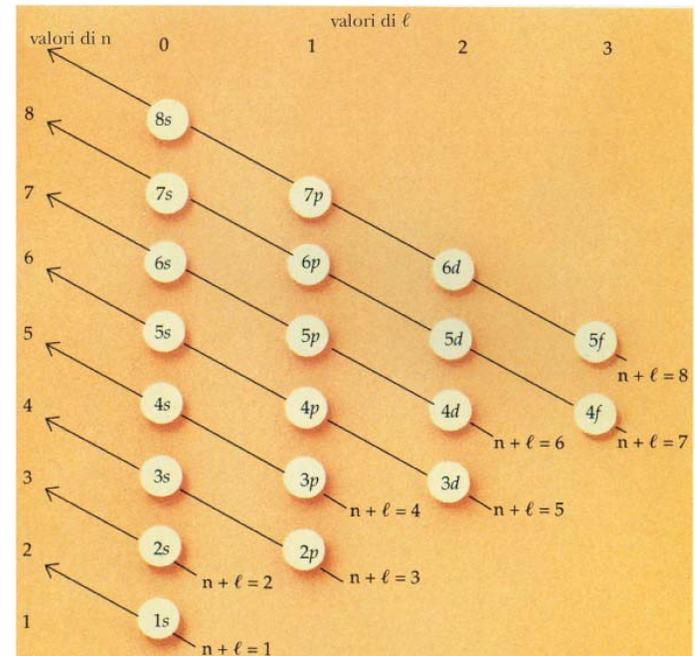


Diagramma energetico di un atomo multielettronico

Gli orbitali vengono riempiti in ordine crescente del valore di $(n+l)$. A parità di $(n+l)$ gli orbitali vengono riempiti in ordine crescente di n

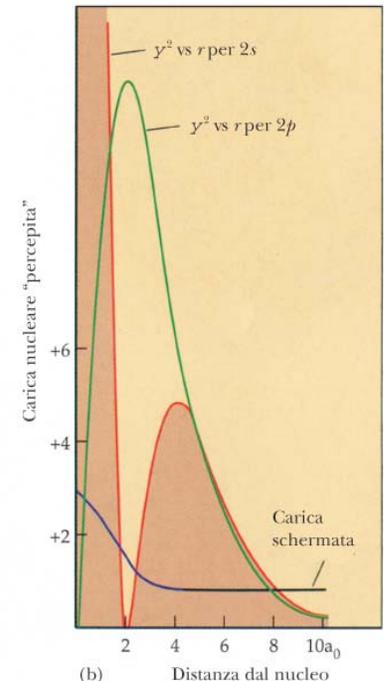
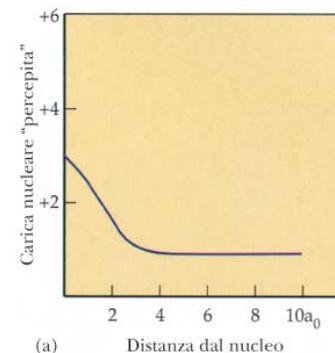


La carica nucleare effettiva Z^*

Fattore molto importante nel determinare le proprietà chimico-fisiche di un atomo. Rappresenta la carica nucleare effettivamente "sentita" da un elettrone in un atomo polielettronico.

Esempio: nell'atomo di litio ci sono 3 elettroni. I primi 2 elettroni occupano l'orbitale a più bassa energia $1s$. L'attrazione nei confronti del nucleo del terzo elettrone sarà schermata dai primi due elettroni. E' come se il terzo elettrone "sentisse" solo una carica positiva. Nell'atomo di idrogeno gli orbitali $2s$ e $2p$ hanno la stessa energia, ma nel litio il terzo elettrone risulta maggiormente stabilizzato (energia inferiore) quando occupa l'orbitale $2s$ poichè in questo modo si può trovare più vicino al nucleo...

Figura 8.8 (a) La carica nucleare che un elettrone "percepisce" ad una data distanza dal nucleo. Viene mostrata la carica "percepita" dal terzo elettrone dell'atomo Li. (b) Un elettrone nel sottostrato $2s$ ha una probabilità più elevata di trovarsi in una regione dove "percepisce" una forte carica positiva.

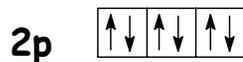


Configurazioni elettroniche

La configurazione elettronica di un elemento può essere espressa in 3 modi:

- **la notazione a box**, in cui gli elettroni vengono indicati con delle frecce all'interno di un riquadro che rappresenta l'orbitale. La direzione delle frecce corrisponde a m_s .
- **la notazione spettroscopica**, in cui tutti gli elettroni presenti vengono riportati come apice in alto a destra dell'orbitale occupato
- **la notazione del gas nobile**, in cui si indicano solo gli elettroni più esterni, mentre quelli dei gusci interni vengono inclusi nel gas nobile che precede l'elemento.

Es: sodio (Na) $Z = 11$



Regola di Hund

Per costruire la configurazione elettronica di un elemento bisogna soddisfare la regola di Hund, o della massima molteplicità, che afferma che in presenza di orbitali vuoti degeneri, gli elettroni preferiscono occupare gli orbitali vuoti mantenendo lo stesso spin, prima di appaiarsi nello stesso orbitale (in questo modo vengono minimizzate le forze di repulsione tra elettroni...)

Configurazioni elettroniche "anomale"

Le regole di riempimento degli orbitali presentano alcune eccezioni tra cui quelle del cromo (Cr) e del rame (Cu).

Queste eccezioni avvengono perché certe particolari configurazioni elettroniche come il semiriempimento o il completo riempimento di una serie di orbitali degeneri stabilizza l'intero atomo.

Configurazioni elettroniche degli ioni

Uno ione monopositivo (catione) possiede uno o più elettroni in meno rispetto all'atomo neutro.

Gli elettroni vengono rimossi a partire da quelli ad energia superiore.

Eccezione: nei cationi dei metalli di transizione gli elettroni che vengono rimossi per primi sono quelli degli orbitali s del guscio successivo (che vengono riempiti prima...)

Uno ione monoatomico negativo (anione) possiede uno o più elettroni in più rispetto all'atomo neutro.

Gli elettroni vengono aggiunti negli orbitali disponibili a minore energia

Tavola periodica degli elementi

										Metallo											
										Metalloide											
										Non-metallo											
1A (1)	2A (2)												3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8 (18)			
Idrogeno 1 H	Litio 3 Li		Berillio 4 Be											Boro 5 B	Carbonio 6 C	Azoto 7 N	Ossigeno 8 O	Idrogeno 1 H	Elio 2 He		
Sodio 11 Na	Magnesio 12 Mg		3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8) (9) (10)		1B (11)	2B (12)	Alluminio 13 Al	Silicio 14 Si	Fosforo 15 P	Zolfo 16 S	Cloro 17 Cl	Argo 18 Ar				
Potassio 19 K	Calcio 20 Ca	Scandio 21 Sc	Titanio 22 Ti	Vanadio 23 V	Cromo 24 Cr	Manganese 25 Mn	Ferro 26 Fe	Cobalto 27 Co	Nichel 28 Ni	Rame 29 Cu	Zinco 30 Zn	Gallio 31 Ga	Germanio 32 Ge	Arsenico 33 As	Selenio 34 Se	Bromo 35 Br	Criptone 36 Kr				
Rubidio 37 Rb	Stronzio 38 Sr	Ittrio 39 Y	Zirconio 40 Zr	Niobio 41 Nb	Molibdeno 42 Mo	Tecnecio 43 Tc	Rutenio 44 Ru	Rodio 45 Rh	Palladio 46 Pd	Argento 47 Ag	Cadmio 48 Cd	Indio 49 In	Stagno 50 Sn	Antimonio 51 Sb	Tellurio 52 Te	Iodio 53 I	Xenone 54 Xe				
Cesio 55 Cs	Bario 56 Ba	Lantanio 57 *La	Afnio 72 Hf	Tantalio 73 Ta	Tungsteno 74 W	Renio 75 Re	Osmio 76 Os	Iridio 77 Ir	Platino 78 Pt	Oro 79 Au	Mercurio 80 Hg	Tallio 81 Tl	Piombo 82 Pb	Bismuto 83 Bi	Polonio 84 Po	Astatina 85 At	Radone 86 Rn				
Francio 87 Fr	Radio 88 Ra	Attinio 89 **Ac	Rutherfordio 104 Rf	Hafnio 105 Ha	Seaborgio 106 Sg	Nielsbohrio 107 Ns	Hassio 108 Hs	Mitnerio 109 Mt	Scofatio 110 Nov. 1994	Scoferio 111 Dic. 1994											

* Serie di lantanidi

Cerio 58 Ce	Praseodimio 59 Pr	Neodimio 60 Nd	Promezio 61 Pm	Samario 62 Sm	Europio 63 Eu	Gadolinio 64 Gd	Terbio 65 Tb	Disprozio 66 Dy	Olmio 67 Ho	Erbio 68 Er	Tulio 69 Tm	Itterbio 70 Yb	Lutezio 71 Lu
-------------------	-------------------------	----------------------	----------------------	---------------------	---------------------	-----------------------	--------------------	-----------------------	-------------------	-------------------	-------------------	----------------------	---------------------

** Serie degli attinidi

Torio 90 Th	Protoattinio 91 Pa	Uranio 92 U	Nettunio 93 Np	Plutonio 94 Pu	Americio 95 Am	Curio 96 Cm	Berkelio 97 Bk	Californio 98 Cf	Einsteinio 99 Es	Fermio 100 Fm	Mendelevio 101 Md	Nobelio 102 No	Laurencio 103 Lr
-------------------	--------------------------	-------------------	----------------------	----------------------	----------------------	-------------------	----------------------	------------------------	------------------------	---------------------	-------------------------	----------------------	------------------------

Figura 2.13 La tavola periodica degli elementi. Gli elementi sono disposti nella tavola periodica secondo il numero atomico crescente. È importante tenere a mente che: 1) I metalli sono rappresentati in blu, i metalloidi in verde e i non metalli in giallo. 2) Le righe orizzontali rappresentano i periodi e le colonne verticali i gruppi. 3) I gruppi sono contrassegnati da un numero da 1 a 8 seguito dalla lettera A (elementi dei gruppi principali) o dalla lettera B (elementi di transizione) – questo è il sistema attualmente più usato negli Stati Uniti. Secondo il più recente Sistema Internazionale, i gruppi sono numerati da 1 a 18. Il numero dei periodi va da 1 a 7. 4) Alcuni gruppi hanno nomi comuni: gruppo 1A = gruppo dei metalli alcalini; gruppo 2A = metalli alcalino terrosi; gruppo 7A = alogeni; gruppo 8A = gas nobili.

La tavola periodica fornisce informazioni sul numero e sugli orbitali occupati dagli elettroni più esterni degli elementi

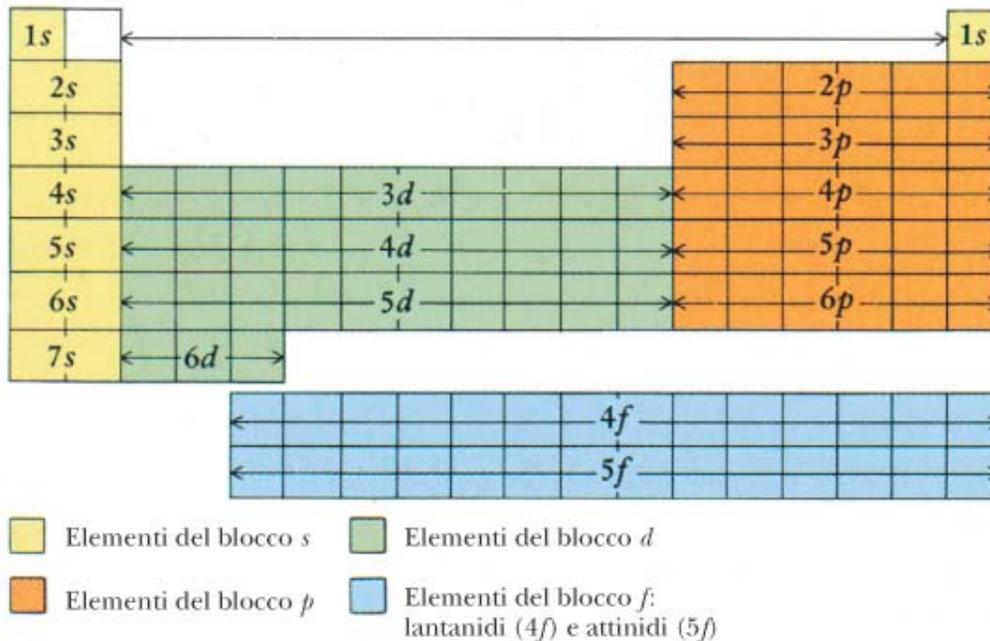


Figura 8.9 Le configurazioni elettroniche e la Tavola periodica. Gli elettroni esterni di ciascun elemento sono assegnati agli orbitali indicati. Si faccia riferimento alla Tabella 8.2.

In un atomo si distinguono gli elettroni più interni che riempiono completamente
Gli orbitali di un intero guscio (*strato chiuso o core*) da quelli più esterni presenti
negli orbitali dell'ultimo guscio occupato (*strato di valenza*)

Tutti gli atomi di uno stesso periodo hanno gli elettroni di valenza nello stesso
strato (numero quantico principale = numero del periodo)

Tutti gli atomi di uno stesso periodo hanno lo stesso core, corrispondente alla
configurazione elettronica del gas nobile del periodo precedente:

Es. Periodo 2: $\text{Li} = [\text{He}] 2s^1$; $\text{Be} = [\text{He}] 2s^2$; $\text{B} = [\text{He}] 2s^2 2p^1$; $\text{C} = [\text{He}] 2s^2 2p^2$

Tutti gli atomi di uno stesso gruppo hanno la stessa configurazione elettronica
esterna (numero di elettroni presenti = numero del gruppo).

Es. Gruppo 1: $\text{Li} = [\text{He}] 2s^1$; $\text{Na} = [\text{Ne}] 3s^1$; $\text{K} = [\text{Ar}] 4s^1$; $\text{Rb} = [\text{Kr}] 5s^1$

Gruppo	elettroni esterni	configurazione elettronica
1°	1	ns^1
2°	2	ns^2
3°	3	ns^2p^1
4°	4	ns^2p^2
5°	5	ns^2p^3
6°	6	ns^2p^4
7°	7	ns^2p^5
8°	8	ns^2p^6

Proprietà periodiche degli elementi

Identificano tutta una serie di proprietà degli elementi che dipendono dalla Configurazione elettroniche degli elementi e che quindi mostrano una particolare Variazione lungo i periodi ed i gruppi della tavola periodica.

Questo permette entro certi limiti di prevedere il comportamento chimico degli elementi.

L'andamento periodico appare più regolare per i gruppi principali della tavola.

Le principali proprietà periodiche sono: le dimensioni atomiche (e ioniche), l'energia di ionizzazione, l'affinità elettronica e l'elettronegatività.

Le dimensioni atomiche

La nuvola elettronica non possiede delle dimensioni ben definite, tuttavia si definisce come raggio atomico la metà della distanza che separa i nuclei di due atomi contigui quando questi si legano tra di loro per formare molecole o si impacchettano allo stato solido.

Il raggio atomico aumenta scendendo lungo un gruppo della tavola a seguito dell'aumento del numero quantico n . Gli elettroni di valenza occupano gusci dell'atomo via via più esterni.

Il raggio atomico diminuisce lungo un periodo da sinistra a destra a seguito dell'aumento della carica nucleare effettiva Z^* .

Lungo un periodo gli elettroni vengono aggiunti nello stesso guscio (n costante)

mentre il conseguente aumento della carica nucleare (aumento di Z) aumenta l'attrazione esercitata dal nucleo e l'atomo di conseguenza si "comprime"...

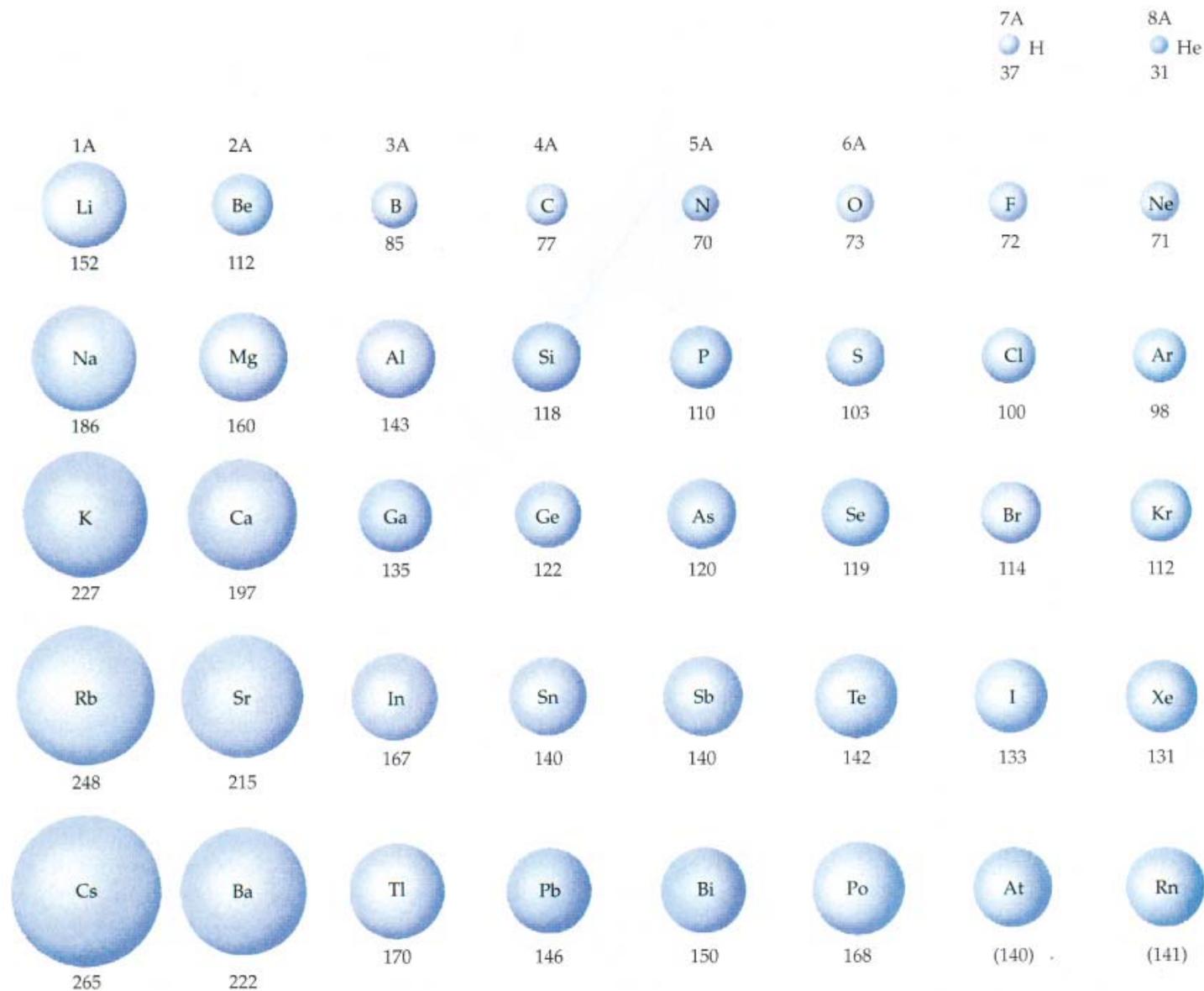
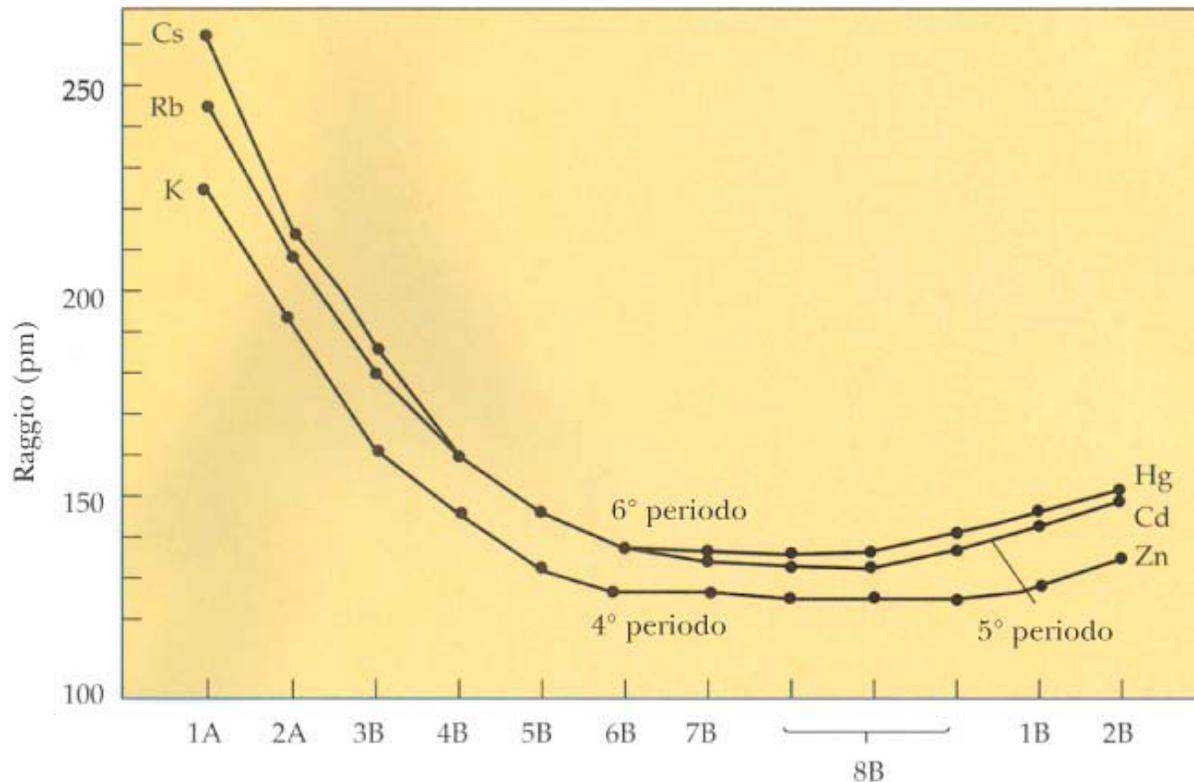


Figura 8.10 Raggi atomici, in picometri ($1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$) degli elementi dei gruppi principali.

Nei metalli di transizione le variazioni delle dimensioni atomiche sono più complesse:

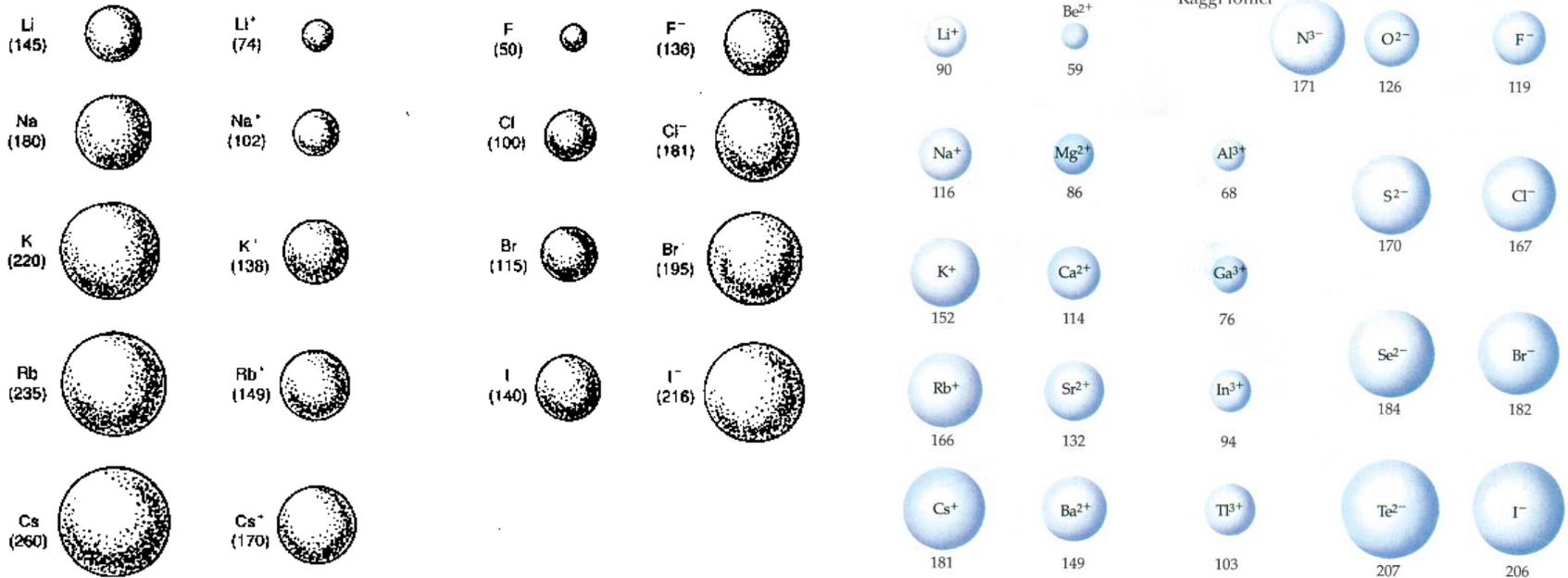


Le dimensioni lungo il periodo diminuiscono meno del previsto a causa della schermatura degli elettroni $(n-1)d$ che riduce la carica Z^* sentita dagli elettroni ns . All'aumentare degli elettroni $(n-1)d$ prevale la loro repulsione (aumento di r)

La similitudine nelle dimensioni tra 5° e 6° periodo è dovuta alla **contrazione lantanoidea** (riempimento degli orbitali f).

Le dimensioni ioniche

L'andamento dei raggi ionici è simile a quello dei raggi atomici, ma solo all'interno degli ioni con la stessa carica.



- I cationi sono più piccoli degli atomi neutri da cui derivano (aumento di Z^* e/o riduzione di n). Se un atomo forma cationi con carica diversa, il raggio ionico diminuisce all'aumentare della carica (es. Fe^{2+} e Fe^{3+})
- Gli anioni sono più grandi degli atomi neutri (diminuzione di Z^*).

Energia di ionizzazione (E_i)

E' l'energia necessaria per rimuovere un elettrone da un atomo in fase gassosa:



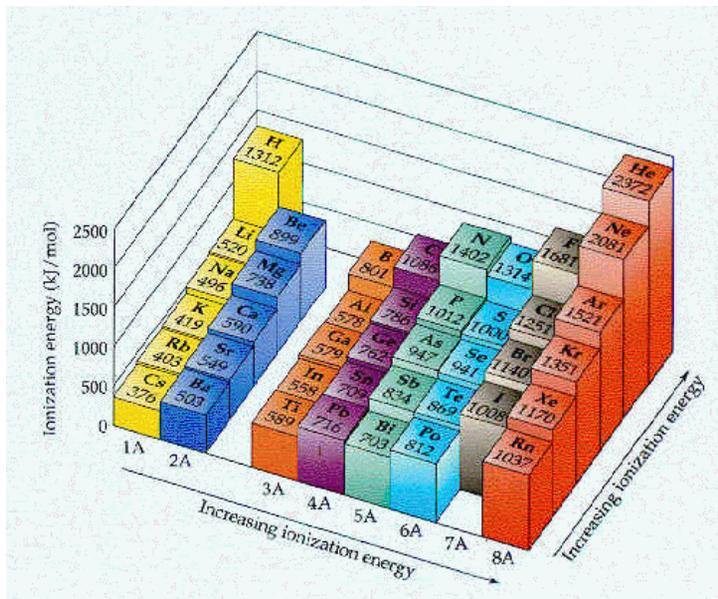
Ha sempre valore positivo perché il processo richiede sempre energia.

Negli atomi polielettronici si distinguono energie di prima (E_{i1}), di seconda (E_{i2}), di terza (E_{i3}),... ionizzazione a seconda di quanti elettroni vengono rimossi.

$$E_{i3} > E_{i2} > E_{i1}$$

Nei gruppi principali della tavola E_{i1} diminuisce scendendo nel gruppo poiché le dimensioni aumentano e l'elettrone esterno è meno fortemente attratto dal nucleo.

E_{i1} aumenta andando da sinistra a destra in un periodo a causa dell'aumento di Z^* .
Esistono però delle piccole discontinuità nell'andamento.

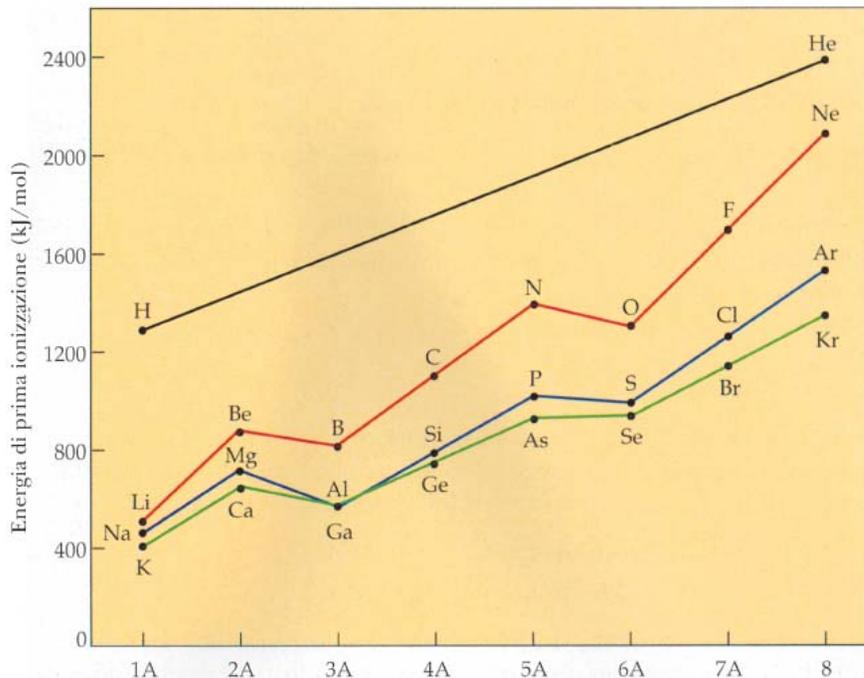


In particolare B e O (e Al e S) possiedono E_{i1} un po' più piccole rispetto al previsto. La ragione va ricercata nella particolare configurazione elettronica di questi elementi.

In B e Al l'elettrone da rimuovere è il primo ad occupare gli orbitali p che hanno un'energia superiore agli s e quindi risulta più facile rimuoverlo.

In O e S l'elettrone da rimuovere è il primo che si appaia in un orbitale p e il conseguente piccolo aumento di energia ne rende più facile la rimozione.

Questi effetti si affievoliscono con il diminuire di E_{i1} .



Ionizzazioni successive alla prima

Le energie di ionizzazione successive (seconda, terza, quarta,...) aumentano per tutti gli elementi. Va notato però che per ogni elemento si assiste per una certa ionizzazione ad un aumento repentino di E_i . Questo accade quando la rimozione interessa un elettrone del core dell'atomo.

Esempio:

Li	1 elettroni di valenza	$E_{i1} = 0.52^*$	$E_{i2} = 7.3$			
Be	2 elettroni di valenza	$E_{i1} = 0.9$	$E_{i2} = 1.76$	$E_{i3} = 14.85$		
B	3 elettroni di valenza	$E_{i1} = 0.8$	$E_{i2} = 2.43$	$E_{i3} = 3.66$	$E_{i4} = 25.2$	

* MJ/mol

Affinità elettronica (EA)

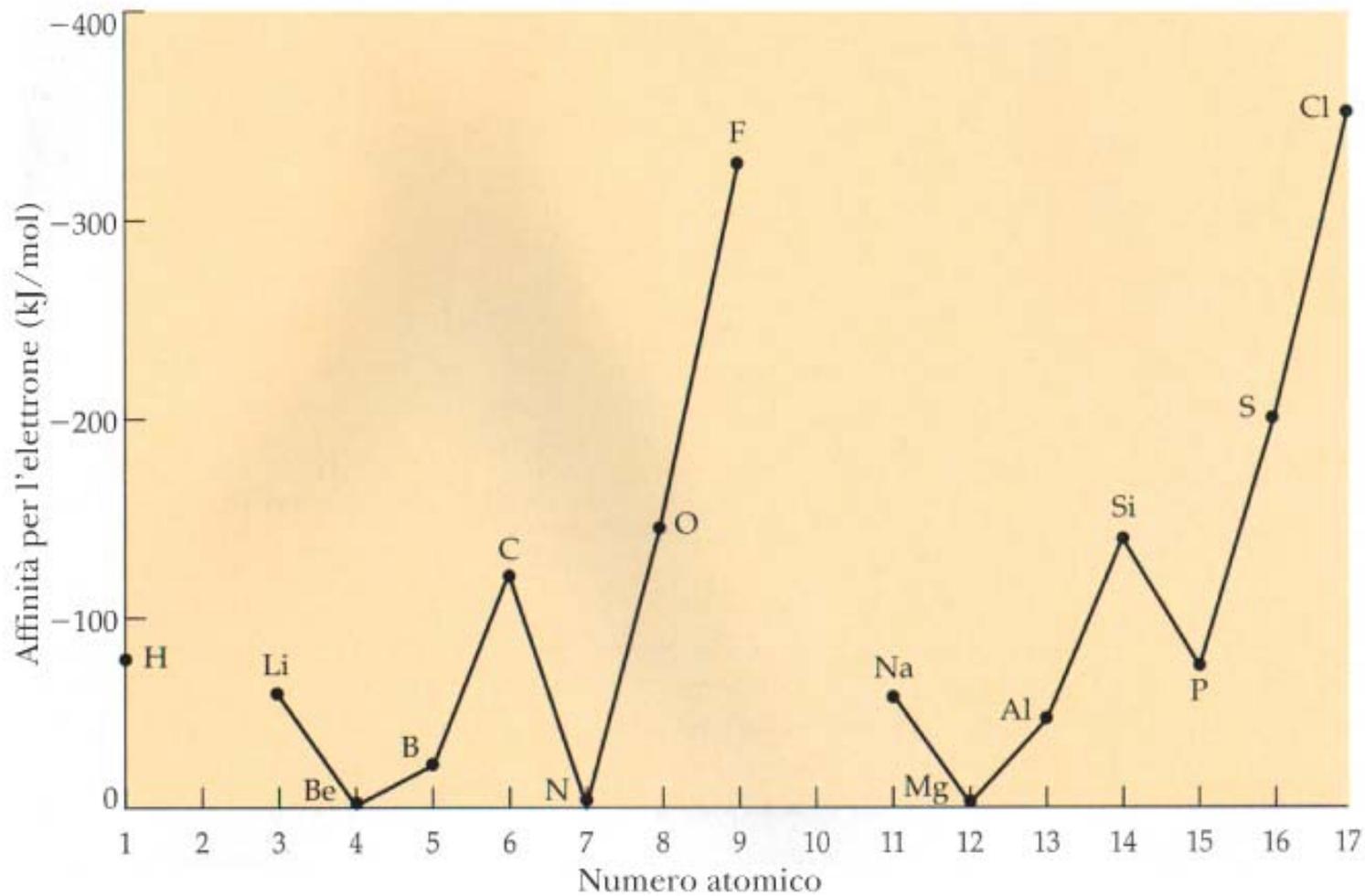
E' la variazione di energia che accompagna l'aggiunta di un elettrone ad un atomo in fase gassosa:



Di norma l'energia viene rilasciata a seguito di questo processo ed EA ha un valore negativo. (aggiunte successive portano sempre a valori positivi)

Le affinità elettroniche non dipendono esclusivamente dalle dimensioni e da Z^* per cui non mostrano andamenti periodici regolari.

Ci si aspetterebbe un aumento di EA (valori meno negativi) scendendo in un gruppo e ed una diminuzione di EA (valori più negativi) spostandosi da sinistra a destra nel periodo, ma questo non accade così regolarmente nella tavola.



Relazione tra struttura atomica e reattività chimica

I metalli alcalini (gruppo IA) reagiscono con gli alogeni (gruppo VIIA) per formare alogenuri metallici che sono composti ionici cioè caratterizzati dall'unione di un catione e un anione:

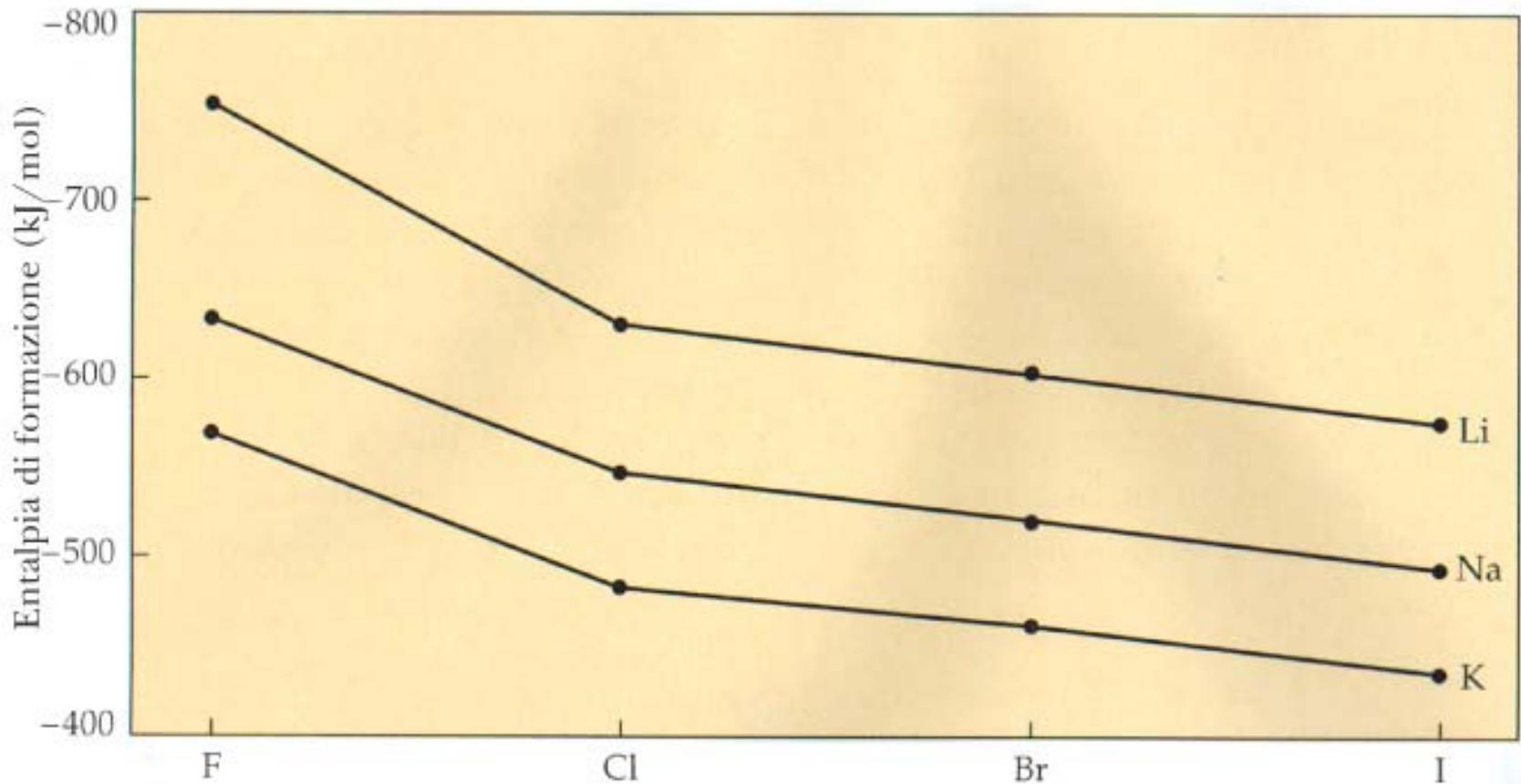
Es:



L'energia che unisce i due ioni è di tipo elettrostatico e obbedisce alla legge di Coulomb:

$$\Delta H_{\text{formazione}} \propto -N_{AV} \left(\frac{n_+ \times n_-}{d} \right) \quad \begin{array}{l} n_+ \text{ e } n_- \text{ indicano il numero di cariche degli ioni} \\ \text{e } d \text{ è la loro distanza} \end{array}$$

Ci si aspetta perciò che l'energia di legame in questi composti dipenda dalle dimensioni degli ioni coinvolti.



In effetti la massima interazione si osserva per ioni di dimensioni minori cioè quelli degli elementi che si trovano in cima al rispettivo gruppo (Li e F).

Il legame chimico

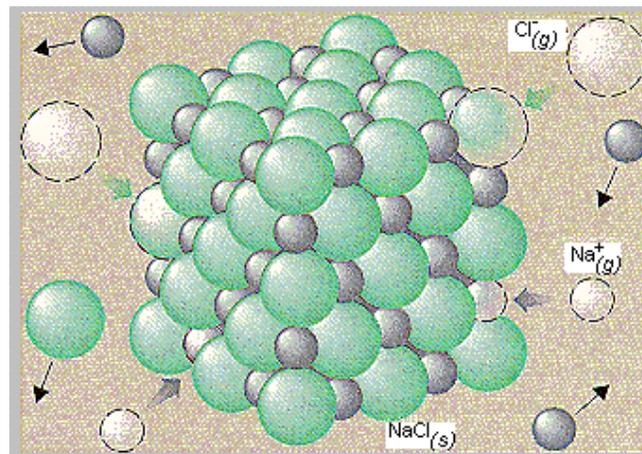
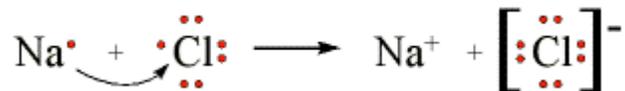
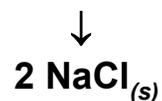
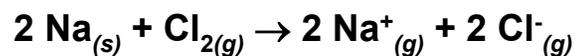
regola dell'ottetto: tutti gli elementi tendono a conseguire la stessa configurazione elettronica del gas nobile più prossimo (8 elettroni nello strato esterno, ns^2p^6). La particolare stabilità dei gas nobili è evidenziata dalla loro elevata energia di ionizzazione, dalla bassissima affinità elettronica e dalla generale assenza di reattività chimica.

Per fare ciò gli atomi tendono ad acquistare, cedere o condividere elettroni con altri atomi \Rightarrow legame chimico

simboli di Lewis: si indica il simbolo dell'elemento più un puntino per ogni elettrone di valenza

Element	Electron config.	Electron dot symbol
Li	[He]2s ¹	Li [•]
Be	[He]2s ²	•Be•
B	[He]2s ² 2p ¹	• • B •
C	[He]2s ² 2p ²	• • C • •
N	[He]2s ² 2p ³	• • N • •
O	[He]2s ² 2p ⁴	• • O • •
F	[He]2s ² 2p ⁵	• • F • •
Ne	[He]2s ² 2p ⁶	• • Ne • •

Il legame ionico



Nei composti ionici un catione è attratto da diversi anioni, che sono a loro volta attratti da diversi cationi e così via, per dare un **reticolo cristallino**, formato da una disposizione di ioni positivi e negativi ordinata e praticamente estesa per tutto lo spazio. Non esiste quindi una unità "molecolare" di base, ma è il rapporto medio tra gli ioni a dare la formula del composto.

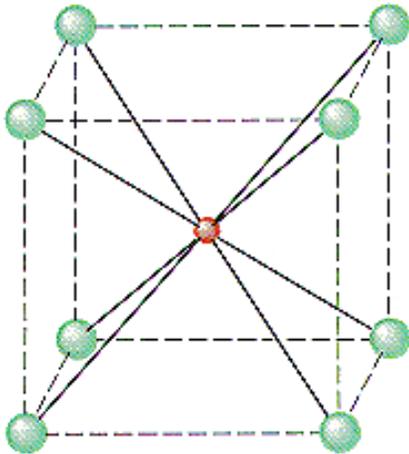
La formazione di legami ionici avviene perché la considerevole diminuzione di energia che si verifica quando gli ioni di carica opposta si attraggono e si impacchettano per formare un reticolo cristallino (*regola generale: ogni volta che si forma un legame si libera E*) è di gran lunga superiore alla quantità di energia necessaria alla ionizzazione degli atomi.

La misura di questa stabilizzazione si chiama **energia reticolare** (quantità di energia necessaria a scindere completamente 1 mole di sostanza solida nei propri ioni allo stato gassoso)

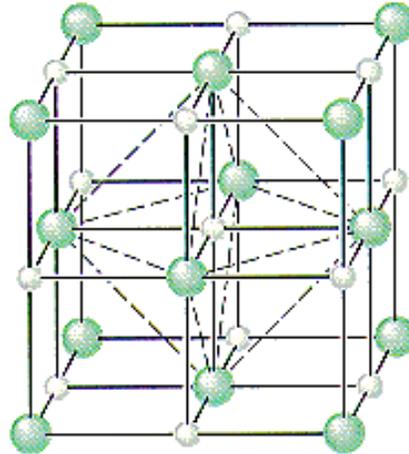


Il valore dell'energia reticolare dipende essenzialmente dalla *forza di attrazione tra gli ioni* che compongono la sostanza (a sua volta direttamente proporzionale al numero di cariche degli ioni ed inversamente proporzionale alla loro distanza), anche se occorre tener conto anche della contemporanea presenza della repulsione tra ioni con stessa carica.

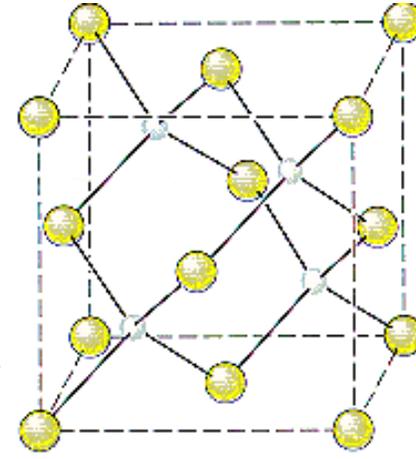
La struttura reticolare è organizzata nello spazio in modo da rendere massime le forze attrattive tra cariche di segno opposto e minime le forze repulsive.



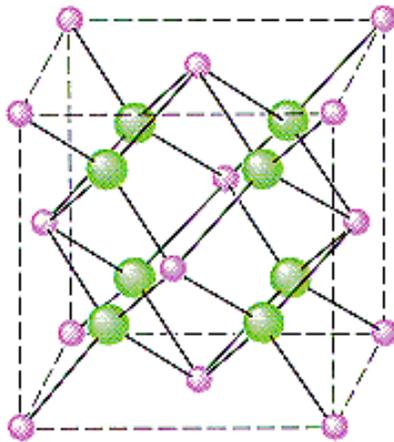
CsCl



NaCl

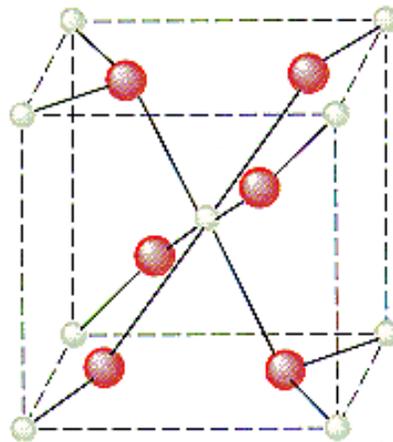


Zinc blende (cubic ZnS)



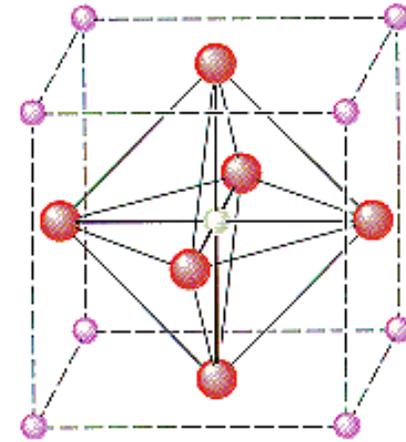
Fluorite (CaF₂)

● = Ca²⁺



Rutile (TiO₂)

● = Ti^{IV}



Perovskite (CaTiO₃)

● = Ti^{IV} ● = Ca²⁺ ● = O²⁻

In questo modo si generano *solidi cristallini* che sono organizzati nello spazio secondo schemi geometrici regolari)

Di norma sono:

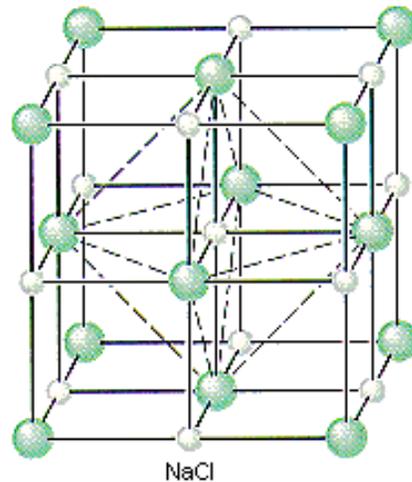
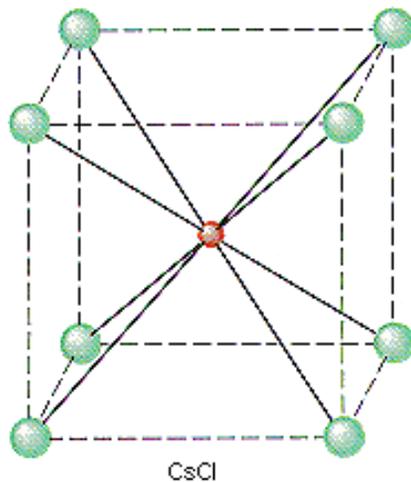
- *fragili* (facendo scorrere un blocco di ioni sopra un altro il cristallo si frantuma per via delle forti repulsioni)
- hanno *alto punto di fusione* (all'aumentare della temperatura gli ioni si muovono sempre di più dalle loro posizioni di equilibrio fino a che viene vinta l'energia reticolare e la struttura collassa) Se l'energia reticolare è molto alta i cristalli saranno particolarmente stabili (ad esempio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ costituente delle ossa)

Il tipo di cella elementare che si ripete nella struttura del solido ionico dipende principalmente dalle dimensioni e dalla stechiometria (quindi dal numero di cariche) degli ioni costituenti.

Esempio:

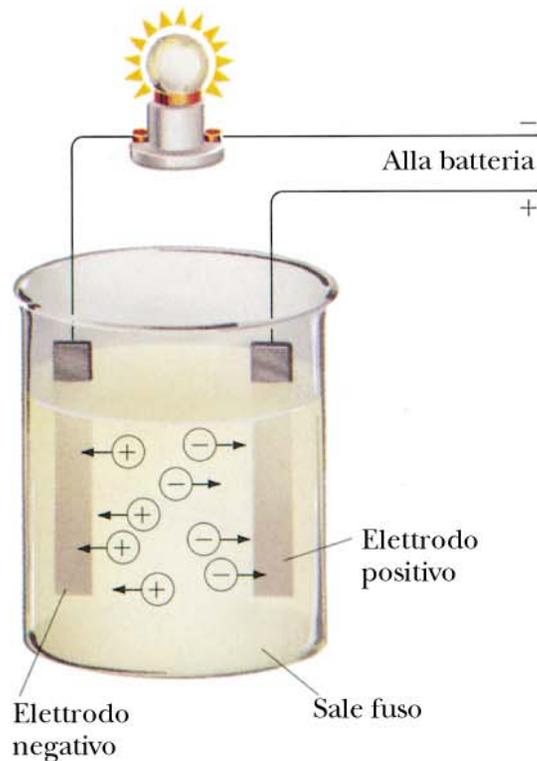
$\text{CsCl} \Rightarrow$ cubica a corpo centrato

/ $\text{NaCl} \Rightarrow$ cubica a facce centrate

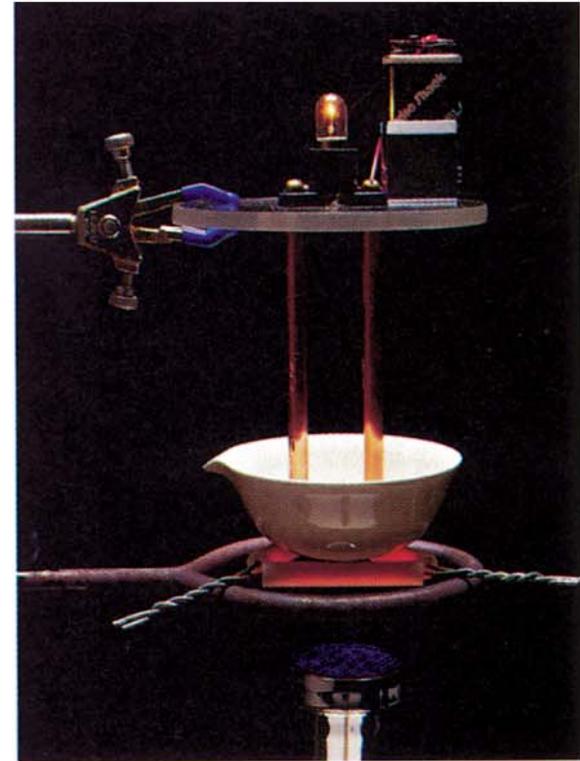


I solidi ionici fusi conducono l'elettricità

Figura 3.14 La conducibilità di un sale fuso. Un composto ionico allo stato solido non conduce la corrente elettrica. (a) Quando il sale è fuso, gli ioni sono liberi di muoversi e di migrare verso gli elettrodi immersi nel fuso. (b) La lampadina accesa indica che il circuito elettrico è chiuso.
(b, C.D. Winters)



(a)



(b)

Il legame covalente

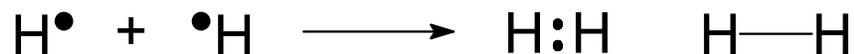
Un atomo è in grado di raggiungere la configurazione ottetziale (elevata stabilità) anche condividendo elettroni con altri atomi



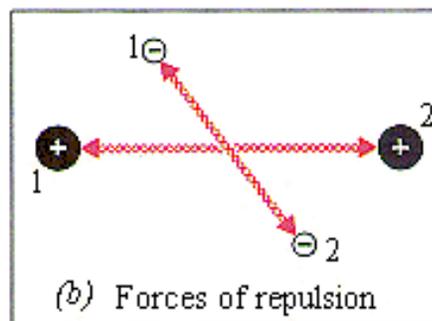
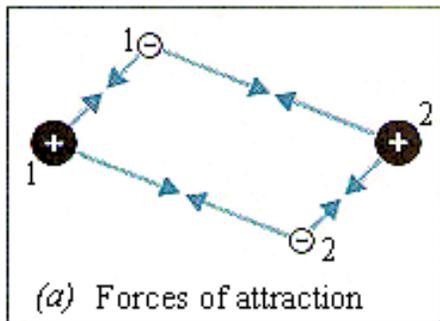
LEGAME COVALENTE

Ognuno dei due atomi mette in comune i propri elettroni, assicurando, se possibile, a ciascun atomo il raggiungimento dell'ottetto.

Esempio: molecola dell'idrogeno (H₂)



Quando due atomi si avvicinano si possono stabilire forze di attrazione (tra l'elettrone di un atomo ed il protone di un altro, vedi (a)), ma anche forze di repulsione (rispettivamente tra i due elettroni ed i due protoni, (b)).



Per far sì che la molecola H₂ sia più stabile di una coppia di atomi di H isolati, le forze di attrazione devono essere maggiori delle forze di repulsione

Curva di potenziale per la molecola di H₂

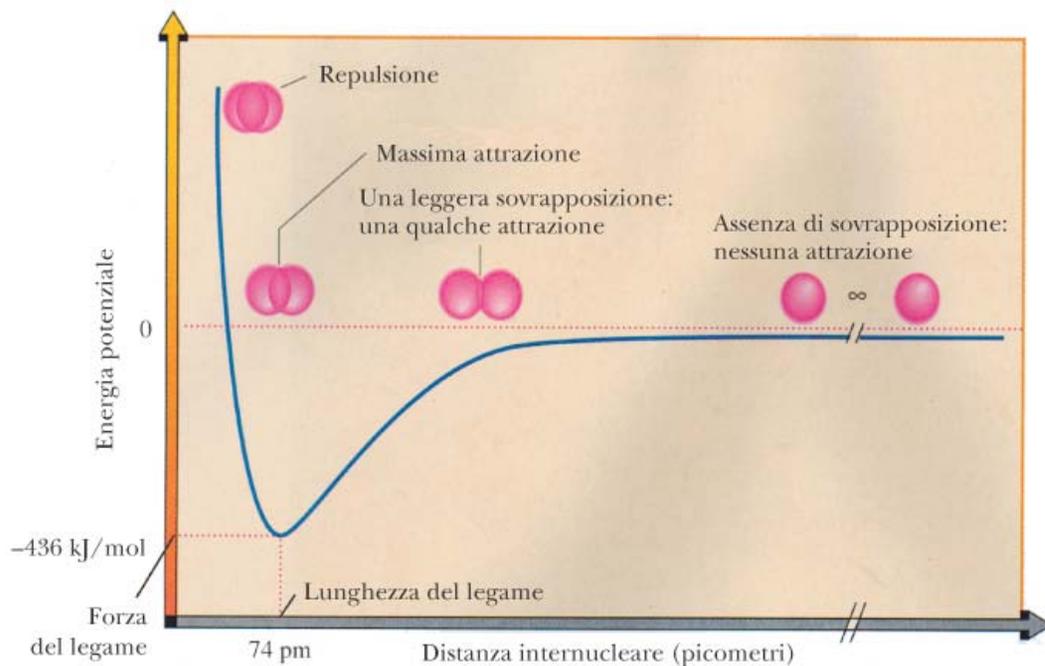
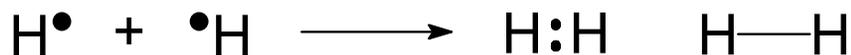


Figura 9.2 Variazione dell'energia nel corso della formazione del legame H-H da atomi H isolati. La sovrapposizione più efficiente degli orbitali 1s si realizza quando la distanza internucleare è pari a 74 pm. Se la sovrapposizione è inferiore (la distanza è maggiore di 74 pm), il legame è più debole. Se la sovrapposizione è maggiore (la distanza è inferiore a 74 pm), consistenti repulsioni intervengono tra i due nuclei e il legame è più debole.

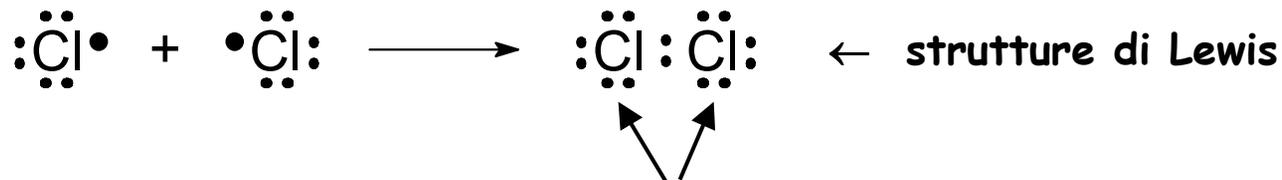
I due elettroni condivisi hanno spin antiparallelo ($\uparrow\downarrow$) perché in questo modo si riduce la repulsione elettronica;

I due elettroni si posizionano tra i due nuclei per ridurre la repulsione tra i due nuclei.

In questo modo gli atomi sono sufficientemente vicini da condividere una coppia di elettroni senza respingersi troppo.

Descrizione di una molecola secondo Lewis

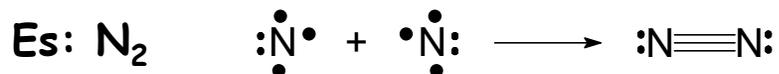
Es: Cl₂



Le coppie elettroniche che non vengono condivise in un legame e restano sui rispettivi atomi vengono chiamate *coppie solitarie o isolate*.

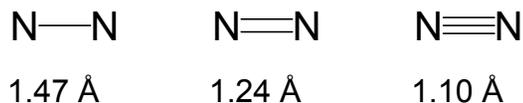
Con il termine *ordine di legame* si intende il n° di coppie elettroniche di legame condivise tra gli atomi

- Una coppia di elettroni condivisi: *ordine di legame 1* \Rightarrow *legame semplice*
- Due coppie di elettroni condivisi : *ordine di legame 2* \Rightarrow *legame doppio*
- Tre coppie di elettroni condivisi: *ordine di legame 3* \Rightarrow *legame triplo*



All'aumentare dell'ordine di legame diminuisce la distanza tra i nuclei degli atomi legati

(*distanza o lunghezza di legame*)

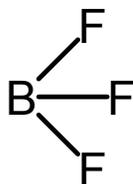


Eccezioni alla regola dell'ottetto

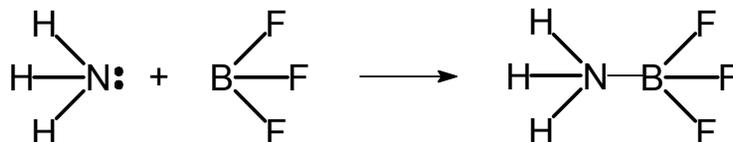
- composti con elementi con meno di otto elettroni di valenza

Alcuni composti presentano meno di quattro coppie di elettroni di valenza (a parte l'idrogeno che può possedere solo due elettroni di valenza formando un solo legame covalente). I più diffusi sono composti contenenti elementi del gruppo 3A

Es: trifluoruro di boro BF_3 (molecola planare)



Il boro ha attorno a sé solo 6 elettroni e un orbitale di valenza vuoto e disponibile ad accettare una coppia di elettroni non condivisi \Rightarrow *legame covalente coordinato o dativo*



Eccezioni alla regola dell'ottetto

- composti con numero dispari di elettroni

Nella grande maggioranza delle molecole il numero di elettroni è pari e gli elettroni di legame hanno gli spin appaiati. In alcune molecole (per es. ClO_2 , NO ed NO_2) il numero di elettroni complessivo è dispari e quindi almeno uno degli atomi che costituiscono la molecola non raggiunge l'ottetto ed ha un elettrone singolo detto *spaiato*.

Questi composti sono anche noti come *radicali*, molecole generalmente molto reattive.

monossido di azoto



biossido di azoto

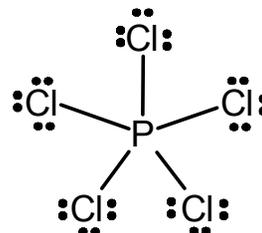
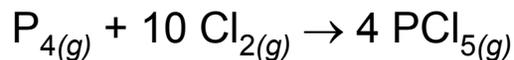
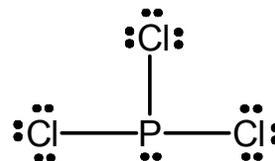


Eccezioni alla regola dell'ottetto

- composti con elementi con più di otto elettroni di valenza

Se un atomo nella molecola possiede orbitali di tipo d vuoti accessibili cioè ad energia non troppo elevata rispetto a quelli occupati (elementi del 3° periodo o periodi successivi), sarà in grado di fare posto ad almeno 10 elettroni in più e realizzare il cosiddetto *ottetto espanso*.

Questo fenomeno è anche noto come *covalenza variabile*, ovvero l'attitudine di un elemento a dare legami in numero variabile.



Costruzione delle Strutture di Lewis

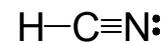
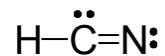
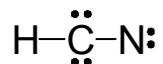
- 1) **Sommare gli elettroni di valenza di tutti gli atomi della molecola**
In caso di una molecola carica vengono aggiunti (se la carica è negativa) o tolti (se la carica è positiva) tanti elettroni quante sono le cariche.
- 2) **Collegare gli elementi tra loro utilizzando come atomo centrale quello che possiede la più bassa energia di ionizzazione (regola generale) e tracciare un legame semplice con gli altri atomi.**
- 3) **Disporre gli elettroni rimanenti (tutti gli elettroni di valenza - 2 elettroni per ogni legame) sui singoli atomi come coppie non condivise.**
- 4) **Se ogni atomo ha raggiunto l'ottetto, la struttura è completata, altrimenti, se le coppie sono insufficienti, è necessario considerare in presenza di legami multipli.**

NB: per l'atomo di idrogeno la condizione ottetziale è quello del "duetto".

	IA	IIA	IIIA	IVA
Formula chimica	H₂	BeH₂	“BH₃”	CH₄
Struttura di Lewis	H-H	H-Be-H	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{B}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
elettroni di legame	2	4	6	8
elettroni isolati	0	0	0	0
elettroni sull'atomo centrale	2	4	6	8
	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Formula chimica	NH₃	H₂O	HF	Ne
Struttura di Lewis	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{O}: \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$	$\text{H}-\ddot{\text{F}}:$	$:\ddot{\text{Ne}}:$
elettroni di legame	6	4	2	0
elettroni isolati	2	4	6	8
elettroni sull'atomo centrale	8	8	8	8

Esempio: acido cianidrico HCN

HCN = 10 e



elettroni di legame	4	6	8
elettroni isolati	6	4	2
elettroni sul C	8	8	8
elettroni sull'N	4	6	8
	NO	NO	SI

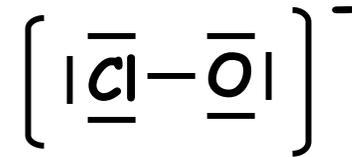
Esempio: ione ipoclorito ClO^-

Elettroni di valenza totali: $7 (\text{Cl}) + 6 (\text{O}) = 13$

Numero cariche: -1

Numero di elettroni totali = $13 + 1 = 14$

Coppie di elettroni = 7



Ottetto raggiunto da tutti gli atomi

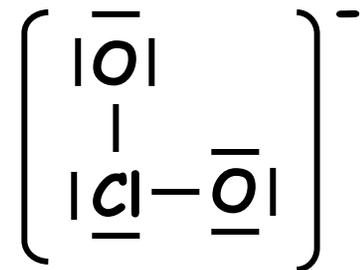
Esempio: ione clorito ClO_2^-

Elettroni di valenza totali: $7 (\text{Cl}) + 12 (2 \times 6, \text{O}) = 19$

Numero cariche: -1

Numero di elettroni totali = $19 + 1 = 20$

Coppie di elettroni = 10



Ottetto raggiunto da tutti gli atomi

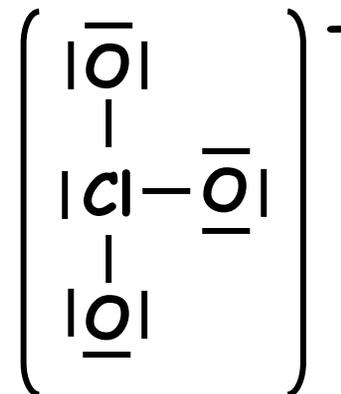
Esempio: ione clorato ClO_3^-

Elettroni di valenza totali: 7 (Cl) + 18 (3×6 , O) = 25

Numero cariche: -1

Numero di elettroni totali = 25 + 1 = 26

Coppie di elettroni = 13



Ottetto raggiunto da tutti gli atomi

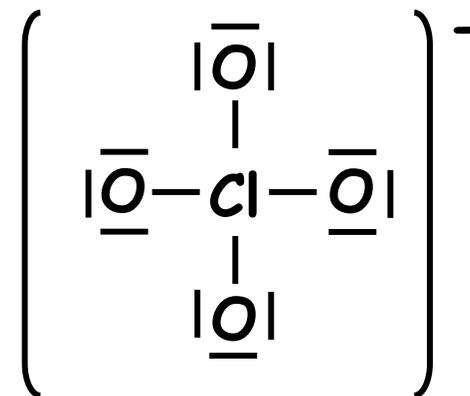
Esempio: ione perclorato ClO_4^-

Elettroni di valenza totali: 7 (Cl) + 24 (4×6 , O) = 31

Numero cariche: -1

Numero di elettroni totali = 31 + 1 = 32

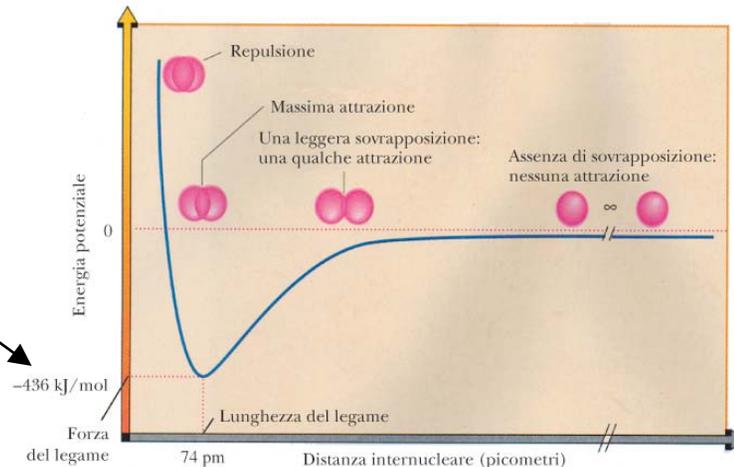
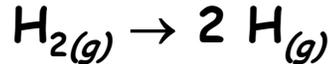
Coppie di elettroni = 16



Ottetto raggiunto da tutti gli atomi

Energia di legame

L'*energia di legame* è l'energia che deve essere fornita per rompere il legame medesimo. Ad esempio, l'energia del legame H-H è quella necessaria per dissociare la molecola dell'idrogeno:



Un'energia di legame elevata significa che occorrerà fornire una notevole quantità di energia per scindere il legame. Una molecola con legami forti tenderà ad essere meno reattiva.

L'energia di un legame è fondamentalmente indipendente dagli altri legami presenti nella molecola, a dimostrazione del fatto che le coppie degli elettroni del legame sono effettivamente localizzate fra gli atomi che formano il legame.

L'energia di legame *aumenta all'aumentare del numero di legami*, perchè aumentano gli elettroni che congiungono gli atomi:

legame	distanza di legame (Å)	energia di legame (kJ/mol)
C-C	1.54	347
C=C	1.34	611
C≡C	1.20	837

L'energia di legame *diminuisce con l'aumentare delle coppie solitarie poste sugli atomi contigui*, perchè coppie solitarie si respingono ed allontanano gli atomi:

molecola		energia di legame (kJ/mol)
H ₂	H—H	436
F ₂	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{F} \\ \cdot\cdot \end{array} \text{—} \begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{F} \\ \cdot\cdot \end{array}$	158

L'energia di legame *diminuisce con l'aumentare dei raggi atomici*, perchè gli atomi legati non riescono ad avvicinarsi in maniera efficace

molecola	energia di legame (kJ/mol)
O-H	463
S-H	338
Se-H	312
Te-H	267

molecola	energia di legame (kJ/mol)
H-F	565
H-Cl	431
H-Br	366
H-I	299

Polarità di legame

In una molecola biatomica omonucleare (cioè con due atomi uguali) gli elettroni di legame sono ugualmente condivisi tra gli atomi che formano il legame.

In questo caso il legame covalente è detto *puro o apolare*.

In un molecola biatomica eteronucleare (atomi diversi), la coppia elettronica di legame viene di norma attratta da uno dei due atomi.

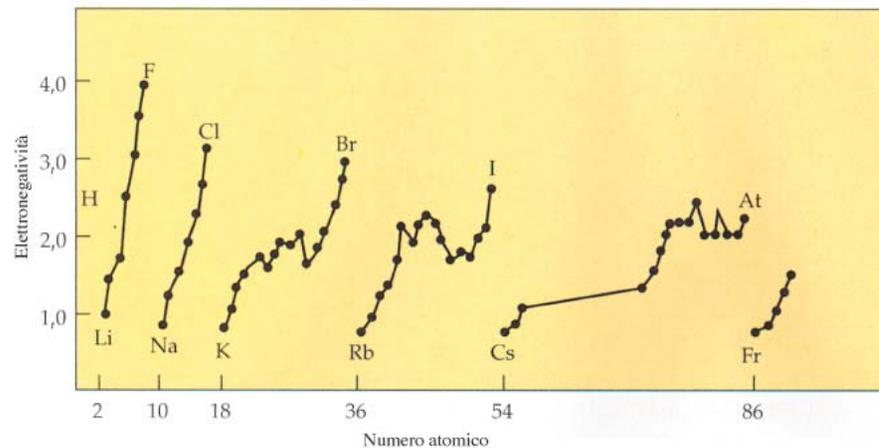
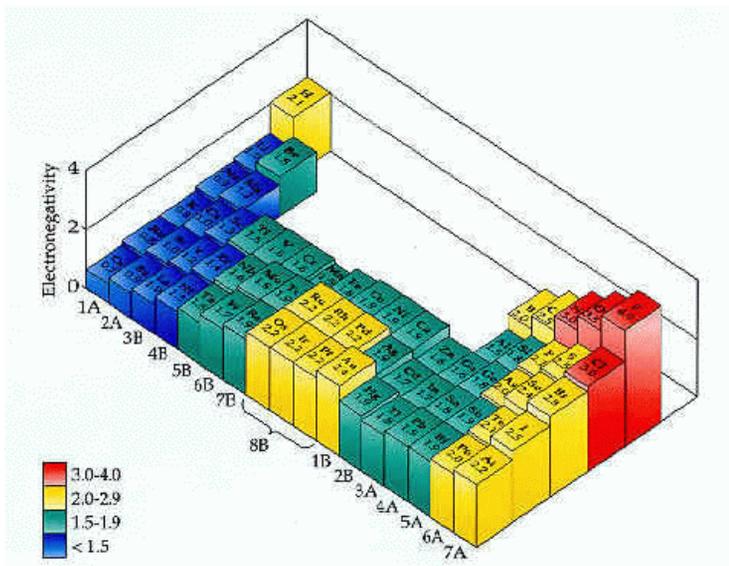
In questo caso il legame è detto covalente *polare*.

La tendenza che ogni elemento manifesta nell'attrarre su di sé gli elettroni è detta *elettronegatività* (χ) che rappresenta un'altra proprietà periodica.

L'elettronegatività è una grandezza empirica che non può essere misurata sperimentalmente.

L'elettronegatività non coincide con l'affinità elettronica, la prima si riferisce ad un atomo legato che attrae una coppia di elettroni condivisa, mentre la seconda si riferisce all'energia coinvolta nell'acquisizione di un elettrone da parte di un atomo isolato in fase gassosa

Elettronegatività e tavola periodica



										<table border="1"> <tr><td>5</td><td>6</td><td>7</td><td>8</td><td>9</td></tr> <tr><td>B</td><td>C</td><td>N</td><td>O</td><td>F</td></tr> <tr><td>2,0</td><td>2,5</td><td>3,0</td><td>3,5</td><td>4,0</td></tr> </table>					5	6	7	8	9	B	C	N	O	F	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
5	6	7	8	9																									
B	C	N	O	F																									
2,0	2,5	3,0	3,5	4,0																									
1	2											13	14	15	16	17													
H	He											Al	Si	P	S	Cl													
2,1												1,5	1,8	2,1	2,5	3,0													
3	4											19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
Li	Be											K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
1,0	1,5											0,9	1,0	1,3	1,4	1,5	1,6	1,6	1,7	1,7	1,8	1,8	1,6	1,7	1,9	2,1	2,4	2,8	
11	12											37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	
Na	Mg											Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
1,0	1,2											0,9	1,0	1,2	1,3	1,5	1,6	1,7	1,8	1,8	1,6	1,6	1,6	1,6	1,8	1,9	2,1	2,5	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br													
0,9	1,0	1,3	1,4	1,5	1,6	1,6	1,7	1,7	1,8	1,8	1,6	1,7	1,9	2,1	2,4	2,8													
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53													
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I													
0,9	1,0	1,2	1,3	1,5	1,6	1,7	1,8	1,8	1,6	1,6	1,6	1,6	1,8	1,9	2,1	2,5													
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85													
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At													
0,8	1,0	1,1	1,3	1,4	1,5	1,7	1,9	1,9	1,8	1,9	1,7	1,6	1,7	1,8	1,9	2,1													
87	88	89																											
Fr	Ra	Ac																											
0,8	1,0	1,1																											

Figura 9.7 I valori dell'elettronegatività degli elementi.

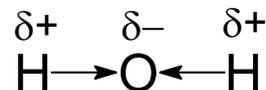
In un legame covalente la coppia elettronica condivisa risiederà di preferenza sull'atomo più elettronegativo.

La differenza di elettronegatività tra due atomi misura la polarità del legame: maggiore è la differenza, maggiore sarà la polarità.

elettronegatività H = 2.2

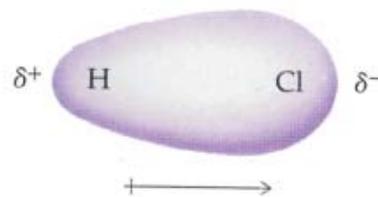
elettronegatività O = 3.5

Δ elettronegatività 1.3



Il legame sarà polare, con una parziale carica (δ) positiva sugli atomi di H ed una parziale carica negativa sull'atomo di O. La freccia punta verso l'atomo più elettronegativo.

Altro esempio: HCl



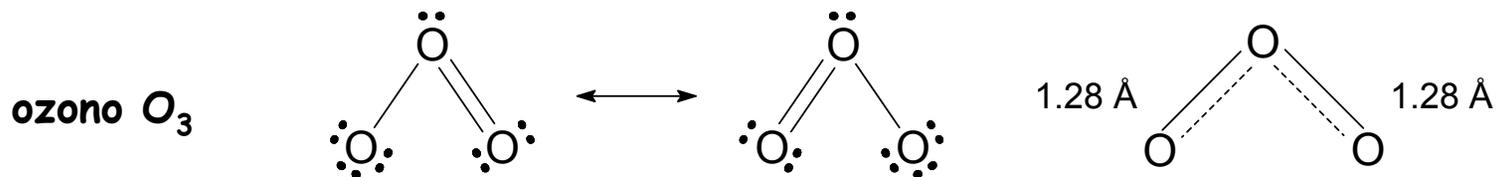
Considerando l'elettronegatività, si può immaginare che il legame ionico sia un legame covalente che si forma tra due elementi con elettronegatività molto diverse. Il legame è così polare che gli elettroni di legame si possono attribuire all'elemento più elettronegativo che diventerà un anione mentre l'altro elemento diverrà un catione.

D'altra parte anche il legame covalente polare può essere considerato come un legame parzialmente ionico.

Il grado di covalenza di un legame può essere approssimativamente valutato in funzione della differenza di elettronegatività:

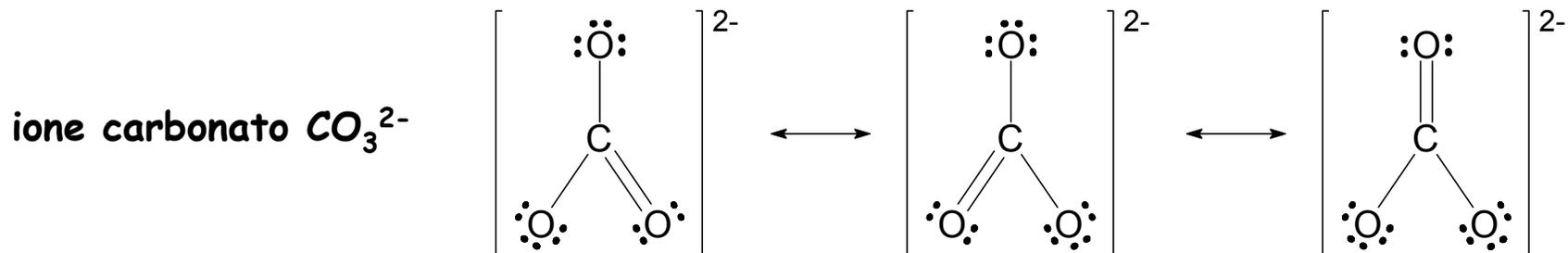
$\Delta\chi = 0$	legame covalente apolare
$\Delta\chi < 0.4$	legame prevalentemente covalente
$0.4 < \Delta\chi < 1.7$	legame covalente polare
$\Delta\chi > 1.7$	legame prevalentemente ionico

Fenomeno della risonanza



Le due strutture differiscono tra loro soltanto nella collocazione degli elettroni e non nelle posizioni atomiche.

La molecola reale non è rappresentata né da una delle due forme, né dalle due forme in equilibrio tra loro, ma da una struttura "intermedia" alle due (ordine di legame = 1.5) detto *ibrido di risonanza*.



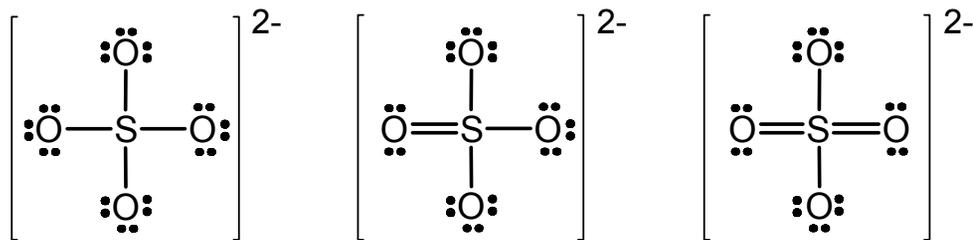
Il fenomeno della risonanza interessa numerosissime molecole. Di tutte le formule di risonanza che si possono scrivere alcune possiedono energia inferiore e perciò contribuiscono maggiormente all'ibrido di risonanza.

Carica atomica formale

Quando sono possibili più strutture di risonanza diverse, è possibile ipotizzare quella o quelle che contribuiscono di più a definire l'ibrido di risonanza.

A tal fine si valuta la **carica atomica formale**.

Questa viene determinata per ogni atomo sommando tutti i suoi elettroni di non legame alla metà di quelli di legame e sottraendo questo numero al numero degli elettroni di valenza dell'atomo.



a

b

c

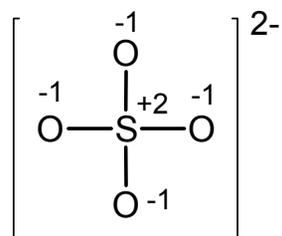
Esempio: ione solfato SO_4^{2-}

struttura di Lewis	Carica formale S	carica formale -O	carica formale =O
a	2+	1-	-
b	1+	1-	0
c	0	1-	0

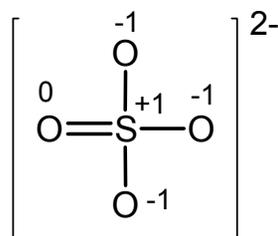
Le strutture più stabili sono quelle in cui:

1) gli atomi hanno carica formale il più possibile vicino a zero;

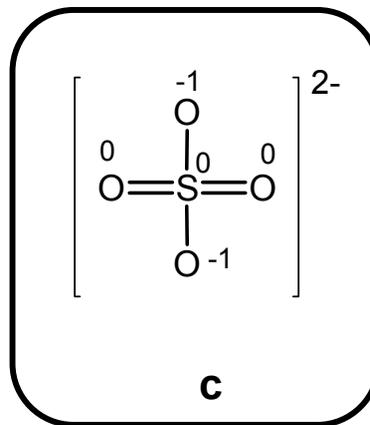
2) le cariche formali negative sono posizionate sull'atomo più elettronegativo.



a

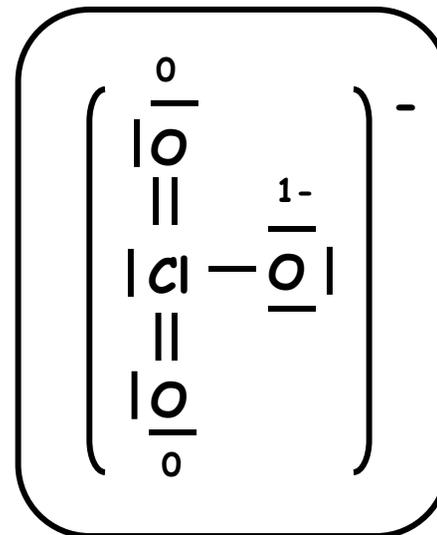
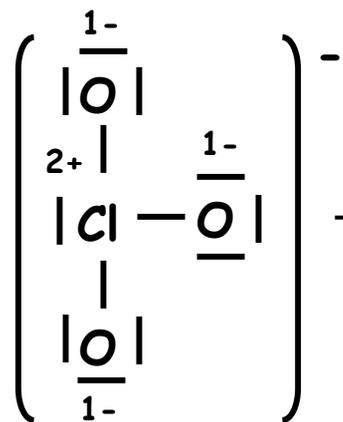


b



c

Esempio: ione clorato ClO_3^-



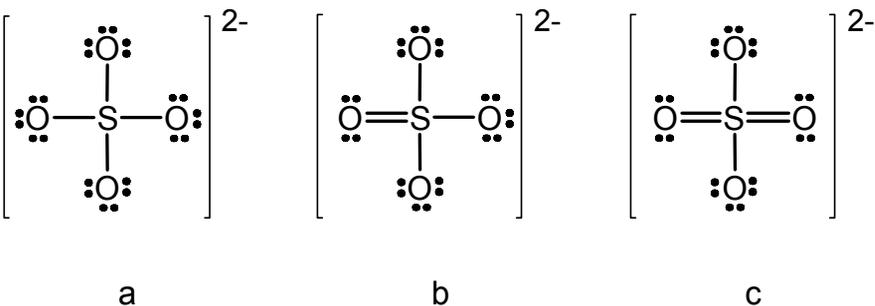
Numero di ossidazione

La descrizione delle molecole secondo Lewis permette anche di determinare il numero di ossidazione di ogni elemento all'interno di una sostanza.

Il numero di ossidazione di un elemento indica la differenza tra il numero dei suoi elettroni di valenza e il numero di elettroni posseduti nella sostanza in esame assegnando quelli di legame all'elemento più elettronegativo.

La differenza tra carica atomica formale e numero di ossidazione risiede proprio nel diverso modo di considerare gli elettroni di legame: nel primo caso si assume che tutti i legami siano covalenti puri, nel secondo che siano tutti ionici.

Il numero di ossidazione non varia all'interno di una serie di strutture di risonanza:



struttura di Lewis	Nox S	Nox -O	Nox =O
a	+6	-2	-2
b	+6	-2	-2
c	+6	-2	-2

Esistono alcune regole generali per la determinazione dei numeri di ossidazione a prescindere dalla formula di Lewis:

- il numero di ossidazione di un qualsiasi elemento non combinato con altri (stato elementare) è uguale a 0
- la somma dei numeri di ossidazione degli elementi di una sostanza deve corrispondere alla sua carica totale
- l'idrogeno ha numero di ossidazione +1 quando è legato a non-metalli e -1 quando è legato a metalli
- l'ossigeno ha un numero di ossidazione -2 nella maggior parte dei suoi composti con l'eccezione dei perossidi (-1) e dei superossidi (-0.5)
- il fluoro, se combinato, ha sempre numero di ossidazione -1.

Esempi: N_2 (0)
 NaH (+1, -1)
 HCl (+1, -1)
 ClO_2 (+4, -2)
 ClO_2^- (+3, -2)
 H_2O_2 (+1, -1)
 MnO_4^- (+7, -2)

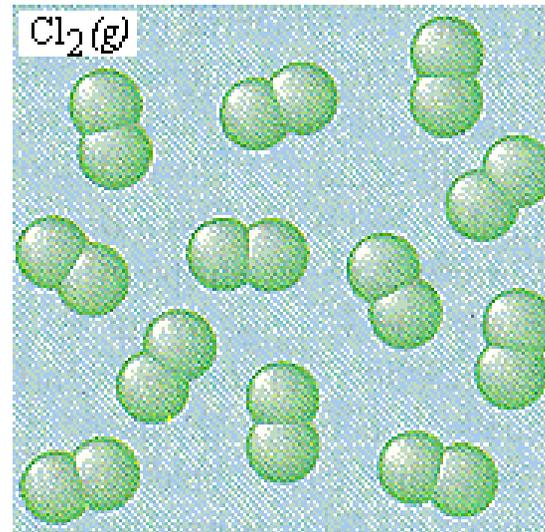
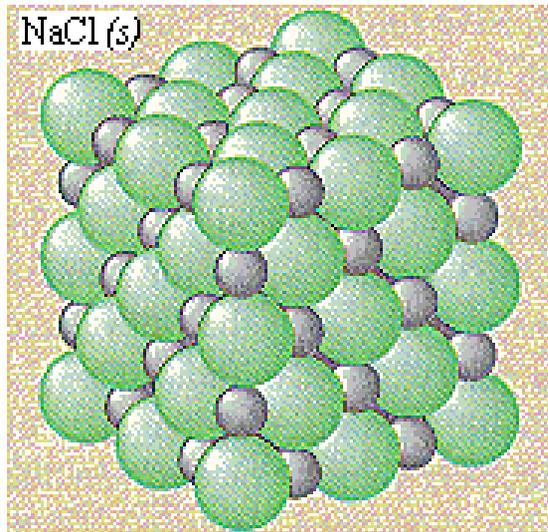
Il numero di ossidazione è molto importante per:

- Lo studio delle reazioni redox (dove il numero di ossidazione varia per tutti quegli elementi che scambiano elettroni)**
 - La valutazione della stabilità e reattività dei composti chimici. Di norma all'interno di un gruppo gli elementi più leggeri sono stabilizzati da numeri di ossidazione positivi più alti, mentre quelli più pesanti preferiscono numeri di ossidazione più bassi (per es.: C e Pb nel gruppo IV). L'inverso vale per i metalli di transizione. numeri di ossidazione negativi sono preferiti dagli elementi più leggeri di un gruppo (per es.: F)**
- In alcuni casi lo stesso carattere metallico di un elemento è fortemente influenzato dal suo numero di ossidazione (per es: Cr, +2 metallo, +6 non-metallo)**

Composti ionici e covalenti

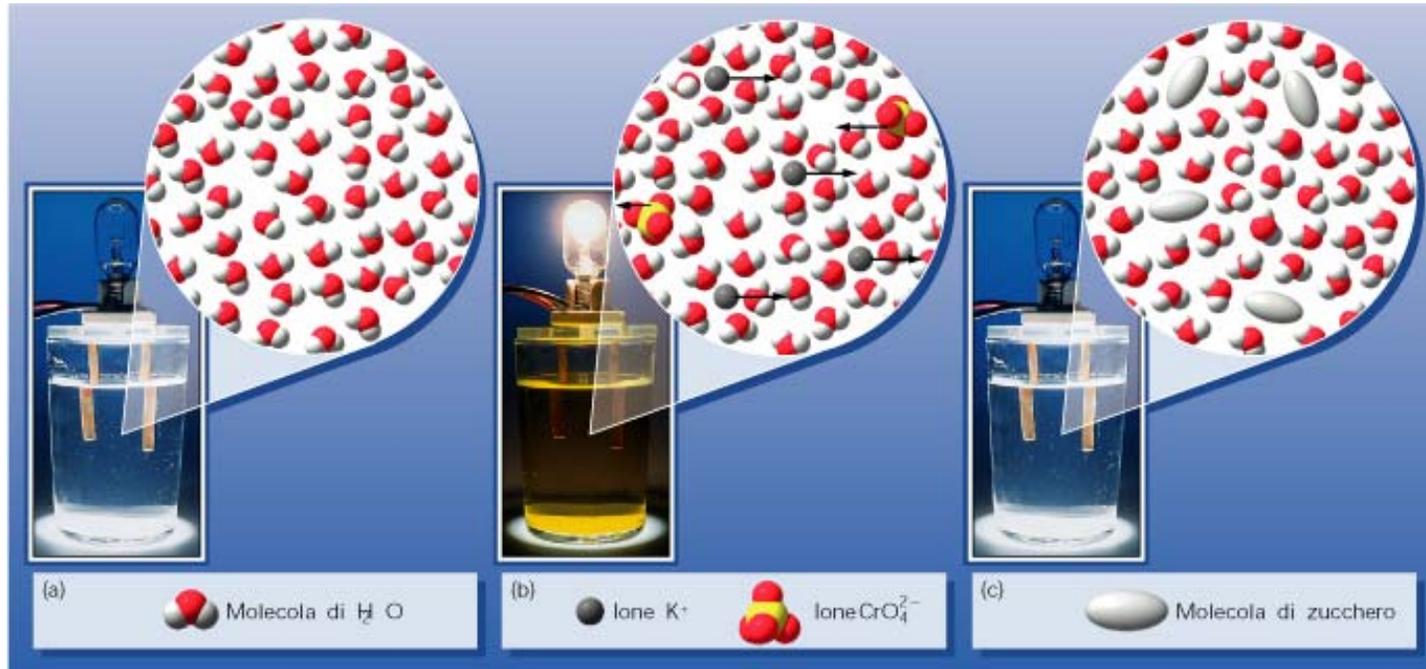
Esiste una significativa differenza tra le proprietà fisiche di un composto ionico ed uno covalente. Per esempio:

	NaCl	Cl ₂
legame	ionico	covalente
stato fisico a °t ambiente	solido	gas
densità	2.16 g/cm ³	0.0032 g/cm ³
punto di fusione	801 °C	-101 °C
punto di ebollizione	1413 °C	-35 °C
capacità di conduzione elettrica della soluzione	conduce	non conduce



Ogni ione Na^+ è attorniato da sei ioni Cl^- , quindi rimuovere uno ione sodio significa rompere almeno sei legami. Nella molecola Cl_2 il legame $\text{Cl}-\text{Cl}$ è forte almeno quanto un legame ionico, ma non abbiamo bisogno di rompere legami covalenti per separare le molecole tra loro (perchè sono legate da legami intermolecolari deboli) \Rightarrow questo spiega lo stato fisico e le differenti temperature di transizione.

Soluzioni acquose di composti covalenti contengono molecole neutre, incapaci di condurre elettricità



Regola generale:

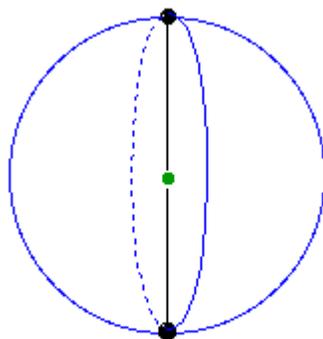
- metalli reagiscono con non metalli per dare composti prevalentemente ionici (es. $\text{Na} + \text{Cl}_2$)
- non metalli si combinano con non metalli per dare composti prevalentemente covalenti (es. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$)

Forma delle molecole: teoria VSEPR

Una struttura di Lewis mostra la posizione approssimata degli elettroni di legame e delle coppie isolate, ma non dà nessuna indicazione disposizione spaziale degli atomi.

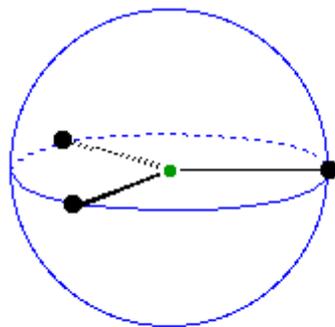
A questo scopo si può utilizzare la teoria **VSEPR** (Valence Shell Electron Pair Repulsion).

Le coppie di elettroni che circondano un atomo (sia quelle di legame che quelle di non legame) si respingono tra loro e si orientano in modo da risultare l'una più distante possibile dall'altra.



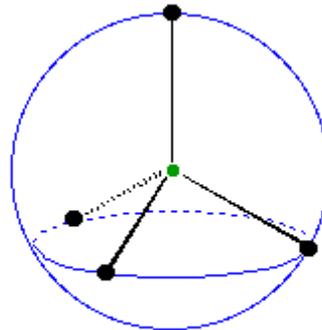
Linear

2



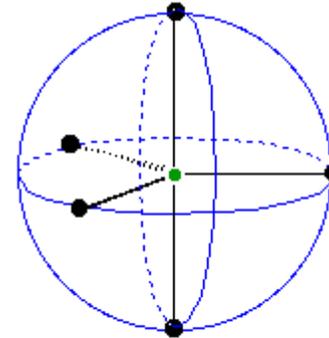
Trigonal

3



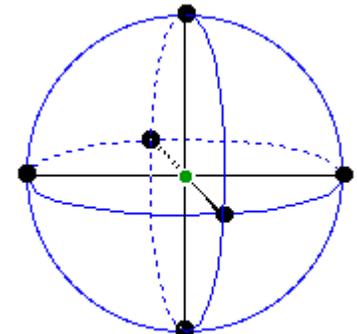
Tetrahedral

4



Trigonal bipyramidal

5



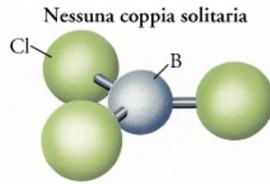
Octahedral

6

Il numero di coppie di elettroni totali (per gli elettroni di legame si considerano solo i legami semplici) è anche detto **indice sterico**.

Indice Sterico	coppie di legame	coppie isolate	distribuzione elettronica	geometria molecolare
2	2	0	lineare	lineare
3	3	0	trigonale planare	trigonale planare
	2	1	trigonale planare	angolare
4	4	0	tetraedrica	tetraedrica
	3	1	tetraedrica	piramidale triangolare
	2	2	tetraedrica	angolare
5	5	0	Bipiramidale trigonale	bipiramidale trigonale
6	6	0	Ottaedrica	ottaedrica

Tre coppie di elettroni:



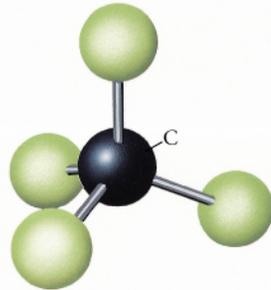
Planare triangolare (BCl_3)



Angolare (GeCl_2)

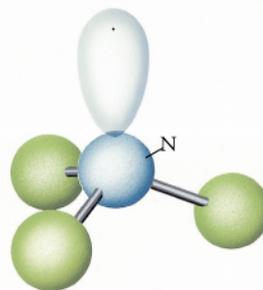
Quattro coppie di elettroni:

Nessuna coppia solitaria



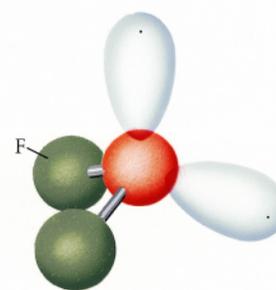
Tetraedrica (CCl_4)

Una coppia solitaria

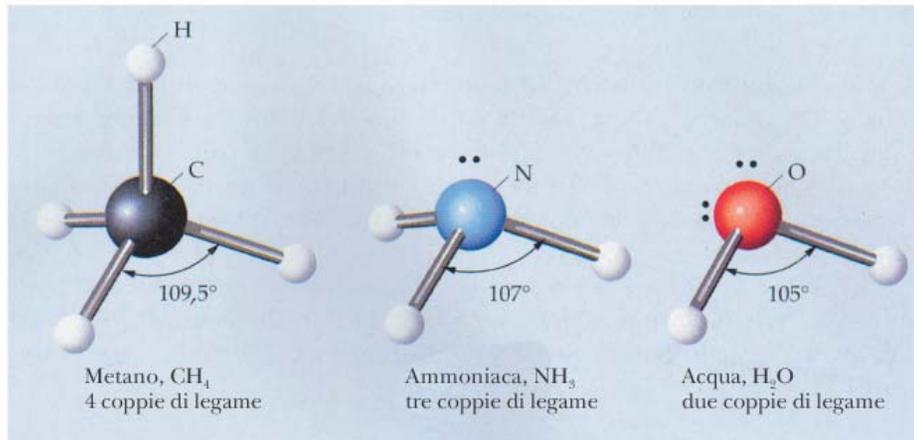


Piramidale triangolare (NCl_3)

Due coppie solitarie



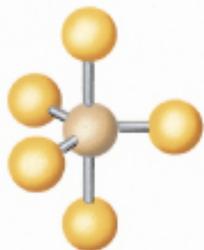
Angolare (OF_2)



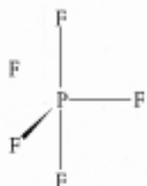
Le differenze osservate negli angoli di legame a parità di distribuzione elettronica sono determinate dal maggior respingimento delle coppie elettroniche isolate rispetto a quanto fatto da quelle di legame.

Cinque coppie di elettroni:

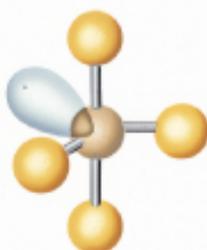
Nessuna coppia solitaria



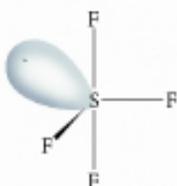
Bipiramidale triangolare



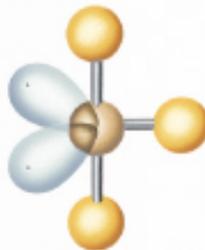
Una coppia solitaria



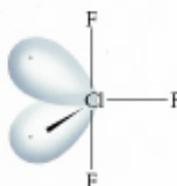
Ad alatalena



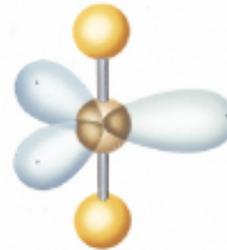
Due coppie solitarie



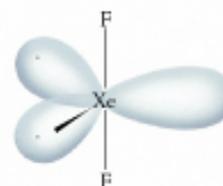
AT



Tre coppie solitarie

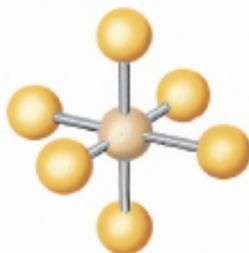


Lineare

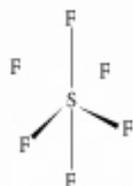


Sei coppie di elettroni:

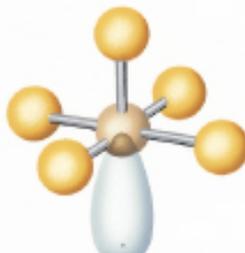
Nessuna coppia solitaria



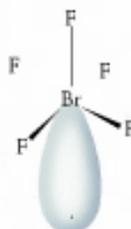
Ottaedrica



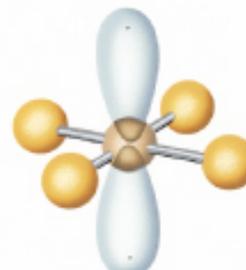
Una coppia solitaria



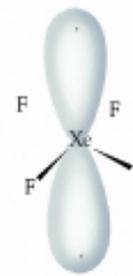
Piramidale quadrata



Due coppie solitarie



Planare quadrata



Teorie del legame covalente

Servono per descrivere diverse proprietà molecolari come la forma, il magnetismo, la capacità di assorbire radiazioni elettromagnetiche, etc etc...

Non esiste una singola teoria capace di descrivere tutte queste proprietà

La forma delle molecole può essere giustificata dalla teoria del legame di valenza (VB) (validità limitata a molecole semplici)

Le proprietà magnetiche e quelle ottiche possono essere comprese attraverso la teoria degli orbitali molecolari (OM) (validità più generale)

Teoria del legame di valenza

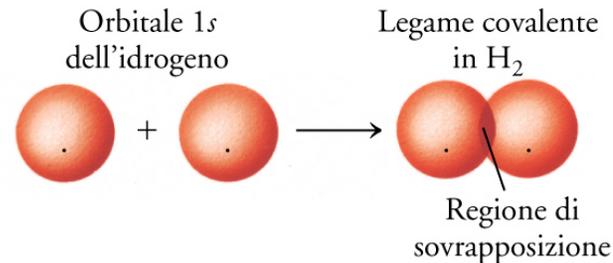
Particolarmente adatta per giustificare la forma delle molecole, ma è di applicazione piuttosto limitata.

Il legame covalente viene considerato come il risultato della *sovrapposizione degli orbitali atomici di valenza di due atomi*.

Secondo questo modello la forza del legame è funzione del grado di sovrapposizione degli orbitali atomici.

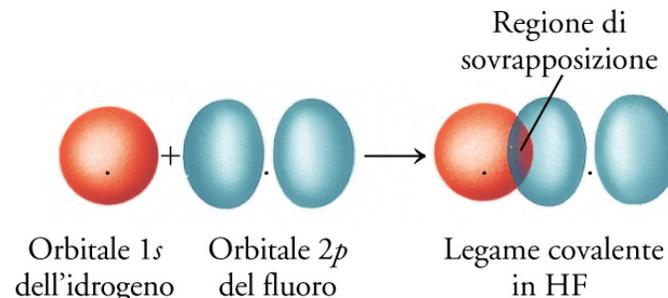
Negli orbitali che si sovrappongono *possono essere presenti al massimo due elettroni con spin opposto*.

Esempi: H_2



(a)

Esempi: HF

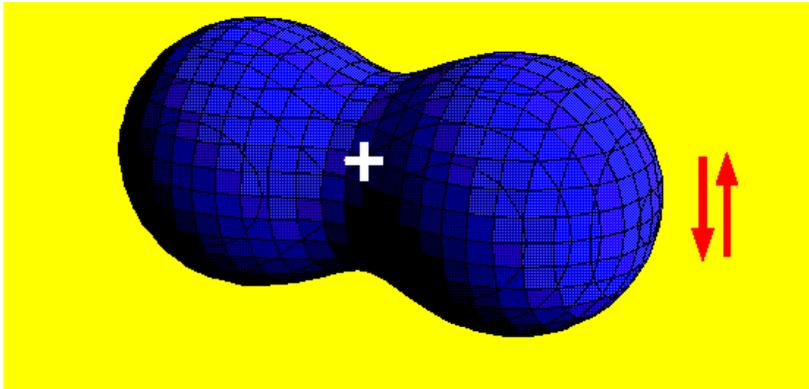


(b)

A seconda della modalità con cui si realizza la sovrapposizione possiamo distinguere tra legami **sigma** (σ) e legami **pi greca** (π).

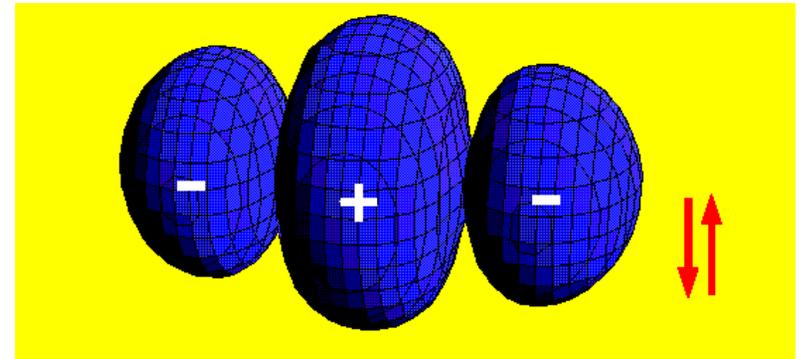
Legame σ (sigma): è un legame singolo in cui la sovrapposizione degli orbitali avviene lungo una direzione che congiunge i due nuclei.

Si possono formare per sovrapposizione tra due orbitali s, un orbitale s ed un orbitale p, due orbitali p *testa a testa*, etc...



Legame σ (sovrapposizione s + s)

Esempio H_2

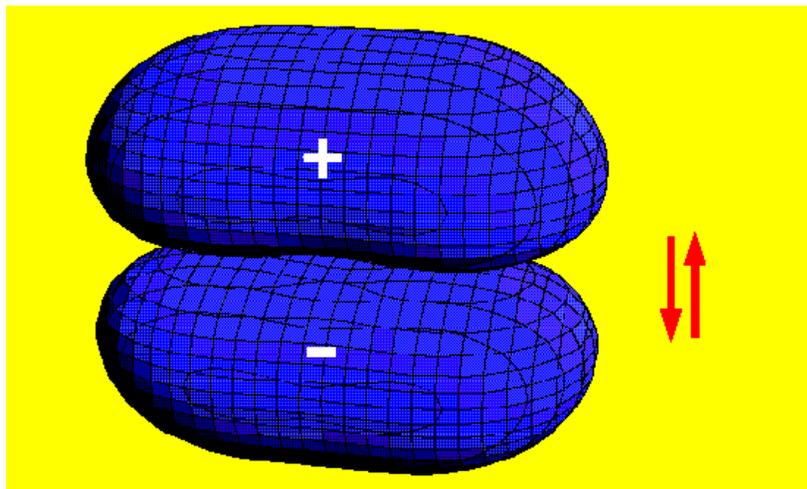


Legame σ (sovrapposizione p + p)

Esempio F_2

Legame π (pi greca): (legame doppio o triplo) che deriva dalla sovrapposizione laterale di due orbitali p.

La direzione di massima sovrapposizione non congiunge i due nuclei, ma si trova su un piano parallelo (sopra e sotto) rispetto al piano in cui si trovano i nuclei.



Legame π (sovrapposizione laterale p + p)

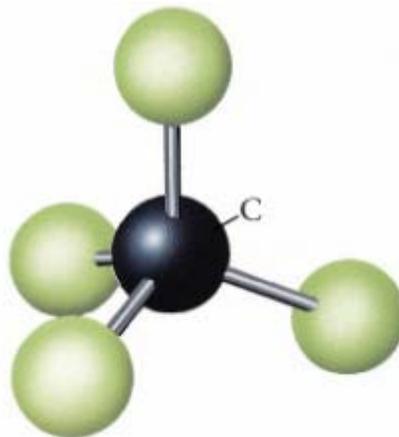
Orbitali ibridi

La forma e la stabilità di numerose molecole non può essere giustificata semplicemente ragionando in termini di sovrapposizione di orbitali atomici.

Esempio: L'atomo di carbonio possiede solo due elettroni spaiati (configurazione di valenza $2s^2 2p^2$) per cui dovrebbe in teoria formare solo due legami covalenti.

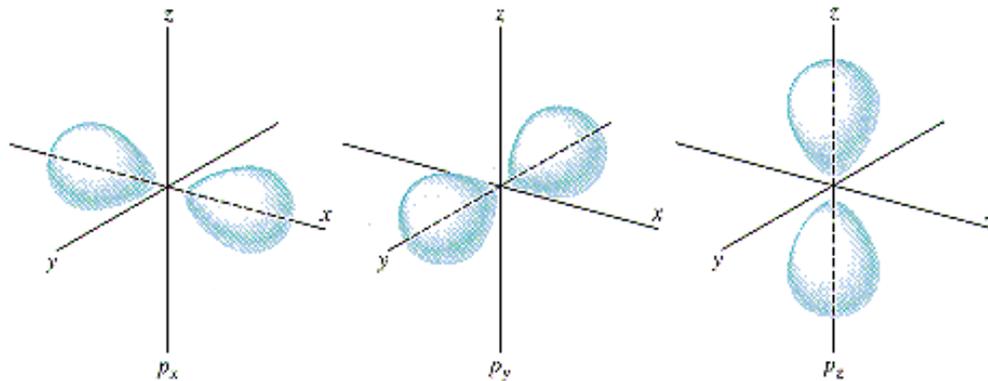
E' invece noto che che il carbonio può formare numerosissimi composti nei quali è in grado di formare quattro legami covalenti diretti verso i vertici di un tetraedro regolare (angolo di legame $109,5^\circ$)

Esempio: CCl_4

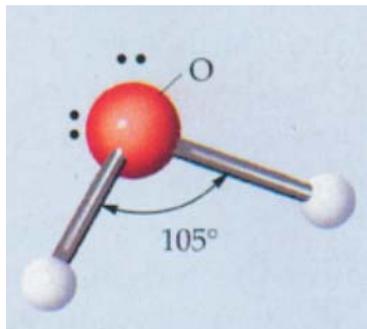


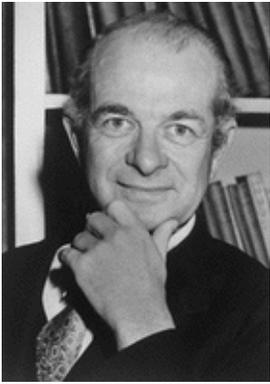
Un altro esempio è quello della molecola di H_2O :

L'ossigeno ha una configurazione di valenza $2s^2 2p^4$ con due elettroni spaiati in due orbitali 2p. I due orbitali 2p sono orientati a 90° uno rispetto all'altro...



...e quindi ci si aspetterebbe che l'angolo di legame nella molecola di acqua sia di 90° e invece...





Linus Pauling (Premio Nobel per la Chimica 1954, Premio Nobel per la Pace 1962) per giustificare la forma delle molecole propose che gli orbitali atomici potessero combinarsi tra di loro per formare dei nuovi orbitali detti **ibridi**.

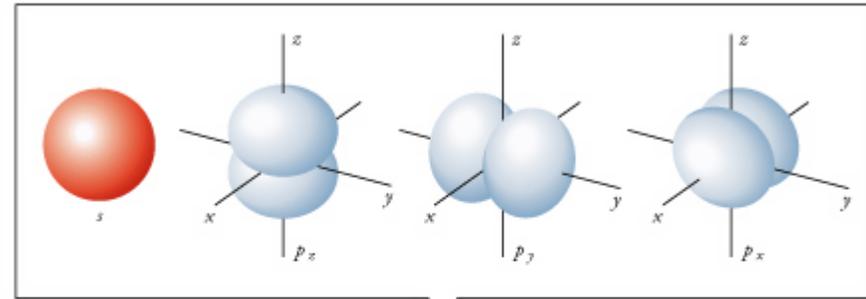
A seconda del tipo e del numero degli orbitali atomici che si combinano, gli orbitali ibridi risultanti (che devono corrispondere alla somma di tutti quelli che si sono combinati) avranno una specifica forma ed orientazione spaziale.

Orbitali s ed orbitali p si possono combinare per formare orbitali ibridi **sp**, **sp²** e **sp³**.

Ibridazione sp^3

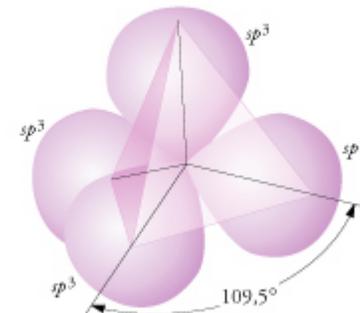
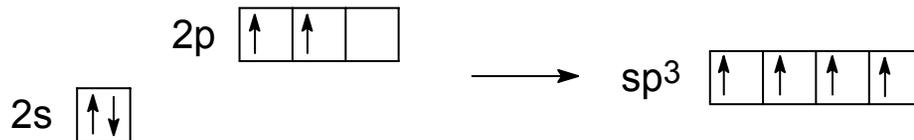
E' frutto della combinazione di un orbitale s e tre orbitali p .

In questo modo si formano quattro orbitali con stessa forma, energia e proprietà di legame, ma diversa direzione nello spazio.



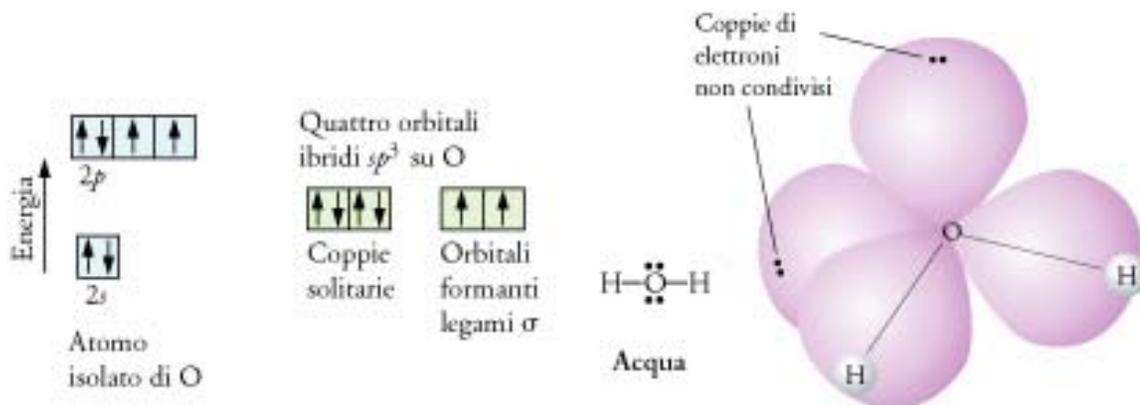
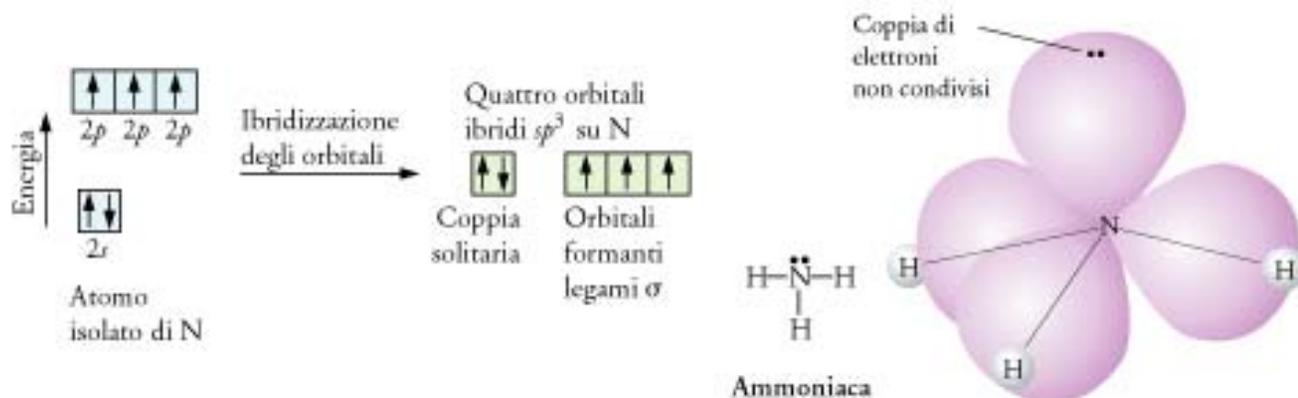
Ibridizzazione

Esempio: carbonio



Quattro orbitali ibridi sp^3

L'ibridazione sp^3 viene utilizzata per giustificare la forma tetraedrica di numerose molecole, come ad esempio l'ammoniaca e l'acqua:



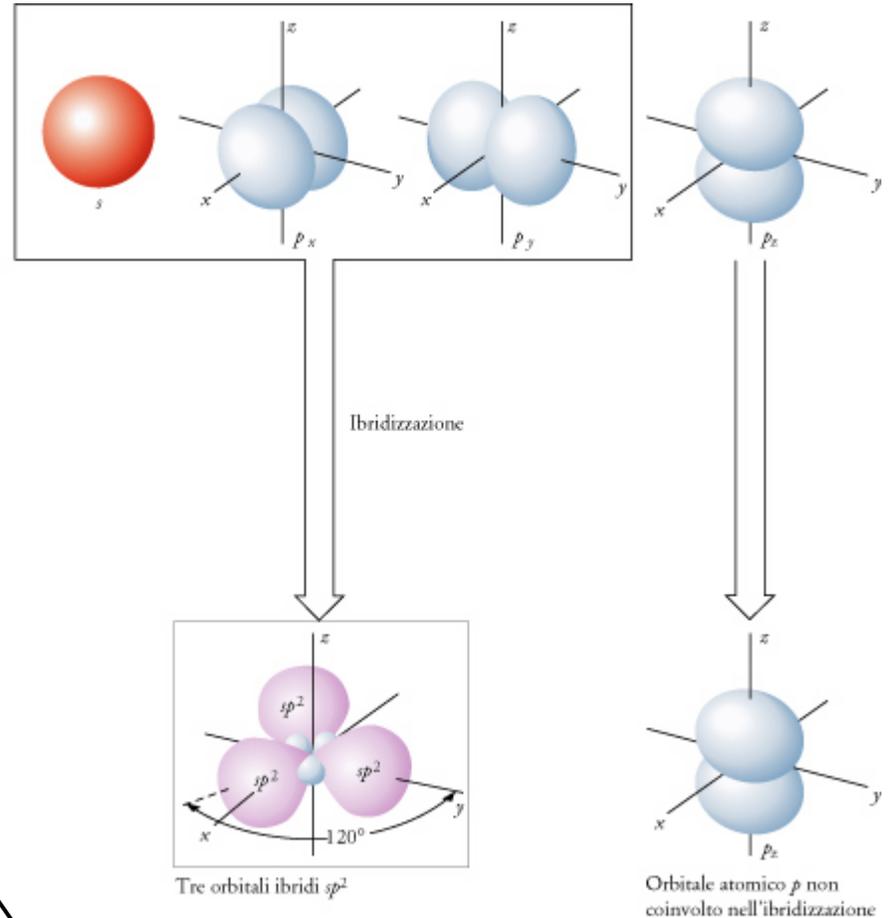
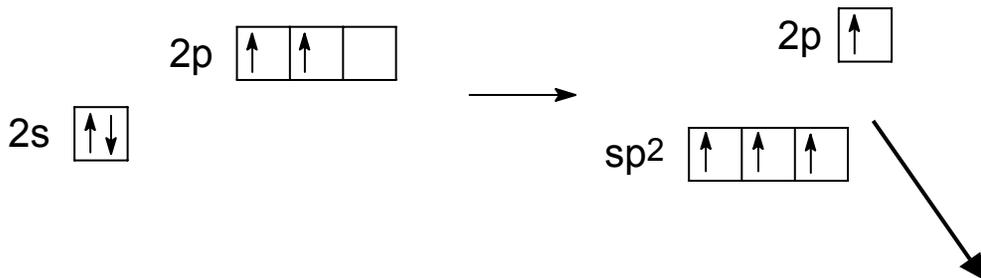
Ibridazione sp^2

E' frutto della combinazione di un orbitale s e due orbitali p .

In questo modo si formano tre orbitali con stessa forma ed energia disposti planarmente a 120° l'uno dall'altro.

Un singolo orbitale p non viene coinvolto nell'ibridazione.

Esempio: carbonio



La differenza di energia tra gli orbitali sp^2 e l'orbitale p singolo è piccola.

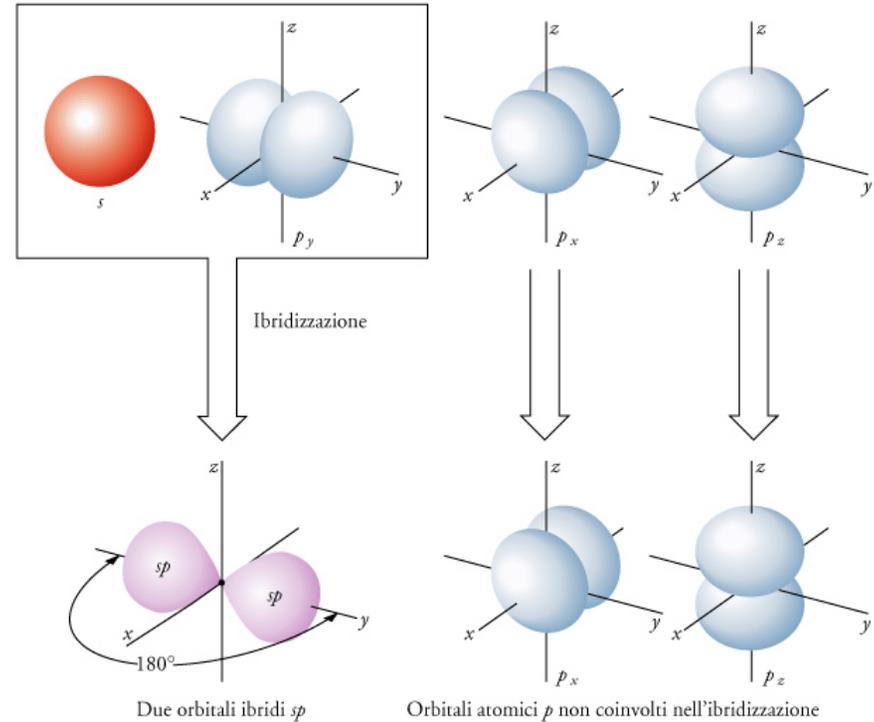
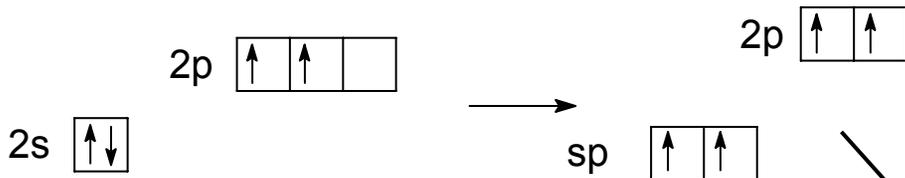
Ibridazione sp

E' frutto della combinazione di un orbitale s e un orbitale p.

In questo modo si formano due orbitali con stessa forma ed energia disposti linearmente a 180° l'uno dall'altro.

Due singoli orbitali p non vengono coinvolti nell'ibridazione.

Esempio: carbonio



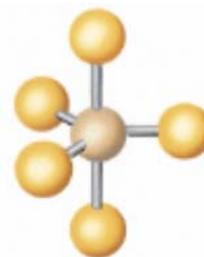
La differenza di energia tra gli orbitali sp e i due orbitali p singoli è piccola.

L'ibridazione sp^2 viene utilizzata per giustificare la formazione di molecole planari con angoli di legame a 120° (esempi: BF_3 , PCl_3 ,...)

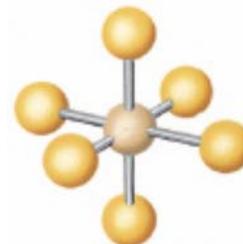
L'ibridazione sp viene utilizzata per giustificare la formazione di molecole lineari con angoli di legame a 180° (esempi: $BeCl_2$, CO_2 ,...)

Per giustificare la formazione di molecole con forme più complesse come quelle caratterizzate da un indice sterico superiore a 4 (esempio forme birapimidali trigonali, PCl_5 , od ottaedriche, SF_6 , bisogna considerare ibridazioni tra orbitali s , p e d .

Ibridazione sp^3d (5 orbitali coinvolti) → orbitali ibridi disposti secondo i vertici di una bipiramide triangolare

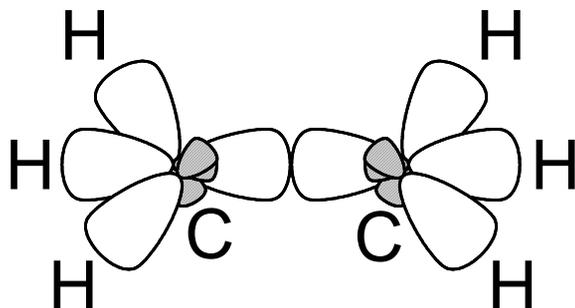


Ibridazione sp^3d^2 (6 orbitali coinvolti) → orbitali ibridi disposti secondo i vertici di un ottaedro



La notevole versatilità della chimica del carbonio è legata alla sua capacità di poter dar luogo a ibridazioni diverse.

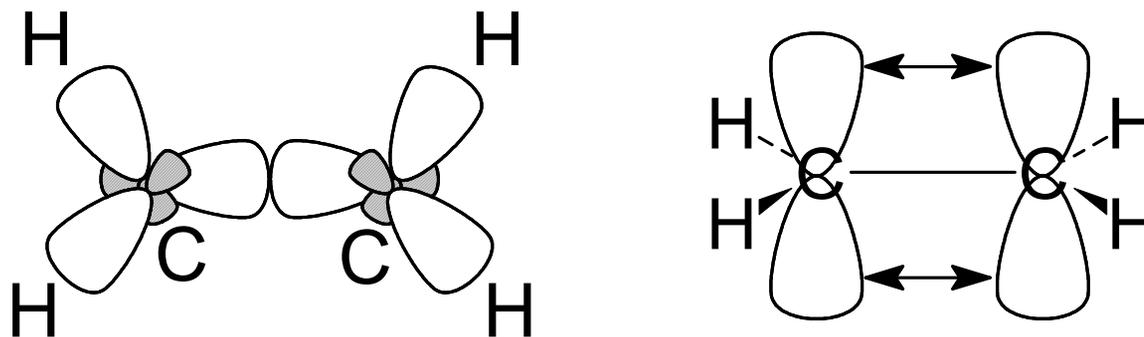
Se due atomi di carbonio ibridati sp^3 si avvicinano, la sovrapposizione "testa a testa" di due ibridi sp^3 di ciascun atomo darà origine ad un legame σ . Gli altri tre ibridi sp^3 potranno interagire con altrettanti orbitali s di atomi di idrogeno per dare la tipica struttura degli *alcani*.



Etano C₂H₆

Se due atomi di carbonio ibridati sp^2 si avvicinano, possono sovrapporre due ibridi sp^2 in un legame σ ed i due orbitali p rimanenti potranno anch'essi sovrapporsi per formare un legame π .

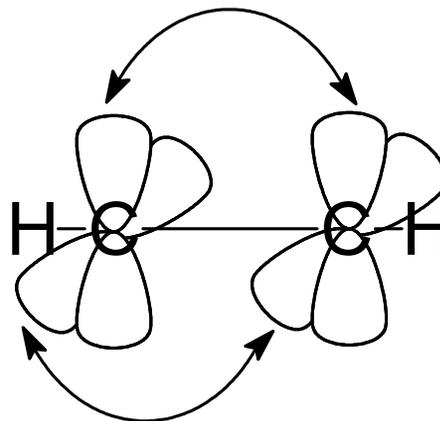
La presenza di doppi legami $C=C$ identifica la classe degli *alcheni*.



Etene o Etilene C_2H_4

Se due atomi di carbonio ibridati sp si legano, due orbitali sp si possono sovrapporre per formare un legame σ e i rimanenti 4 orbitali p (due per ogni atomo) possono formare due legami π .

Si formerà in questo modo un legame triplo, tipico degli *alchini*.



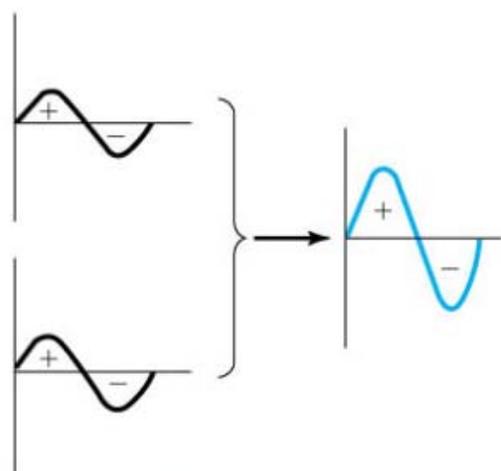
Etino o Acetilene C_2H_2

Teoria degli orbitali molecolari

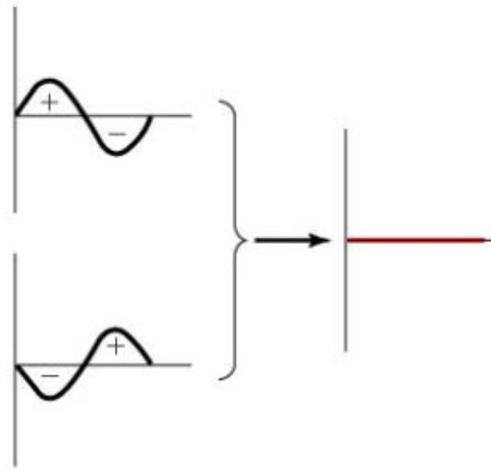
Questa teoria ha una validità molto più generale rispetto alla teoria del legame di valenza. Il suo principale vantaggio risiede nella capacità di giustificare diverse importanti proprietà delle molecole come quelle magnetiche e ottiche. La sua complessità fa sì che solo molecole "piccole" possano essere descritte in termini semplici.

Secondo questa teoria il legame covalente coinvolge la formazione di nuovi orbitali, detti **molecolari**, che appartengono a tutta la molecola e che derivano dalla combinazione matematica lineare di tutti gli orbitali atomici degli atomi coinvolti.

Combinazione tra due orbitali: interferenza "costruttiva" e "distruttiva" tra due onde

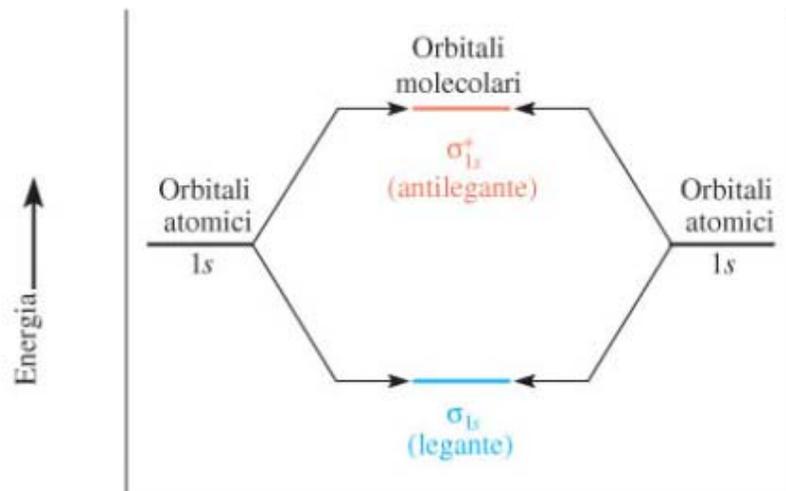
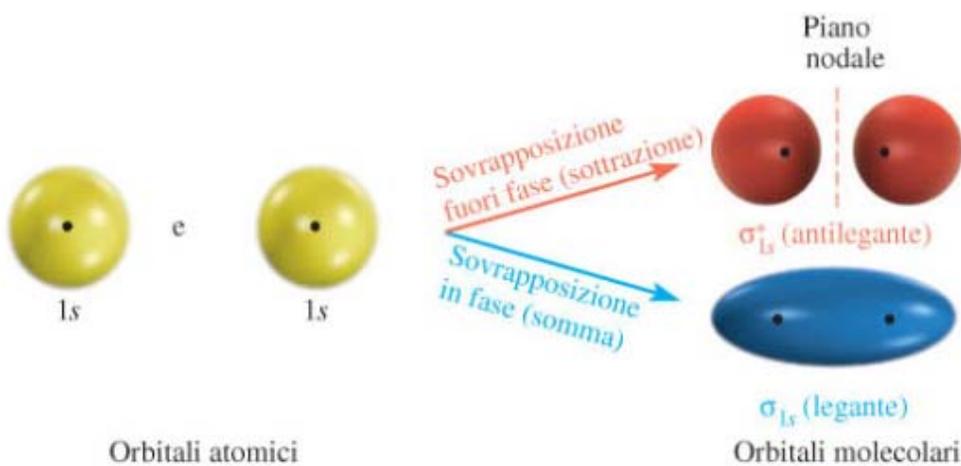


(a) Sovrapposizione in fase (somma)



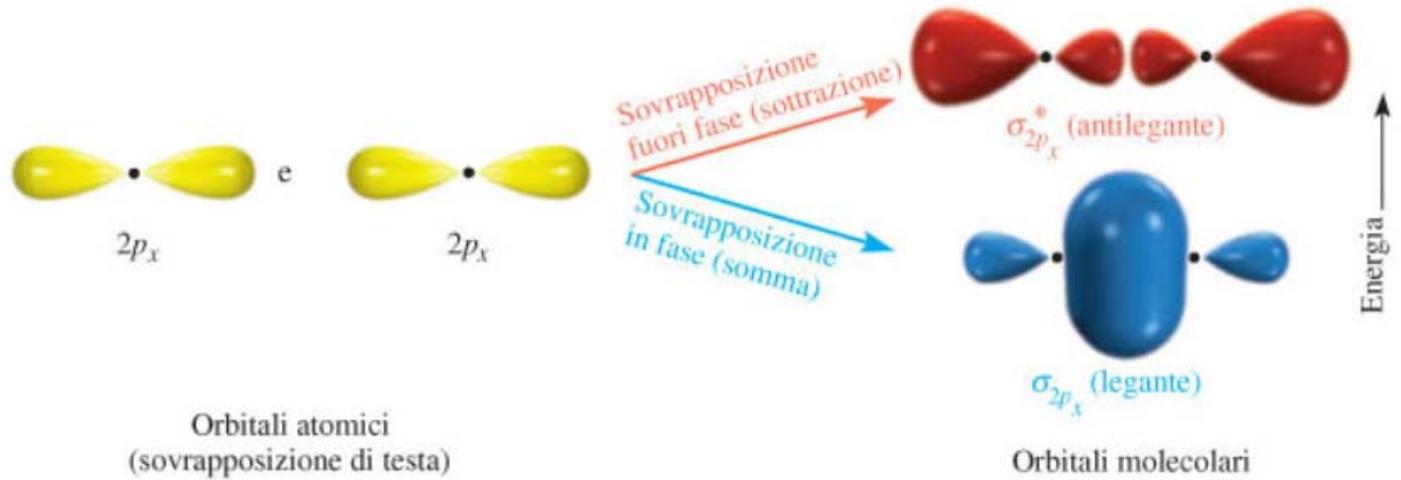
(b) Sovrapposizione fuori fase (sottrazione)

Esempio di combinazione lineare tra due orbitali 1s

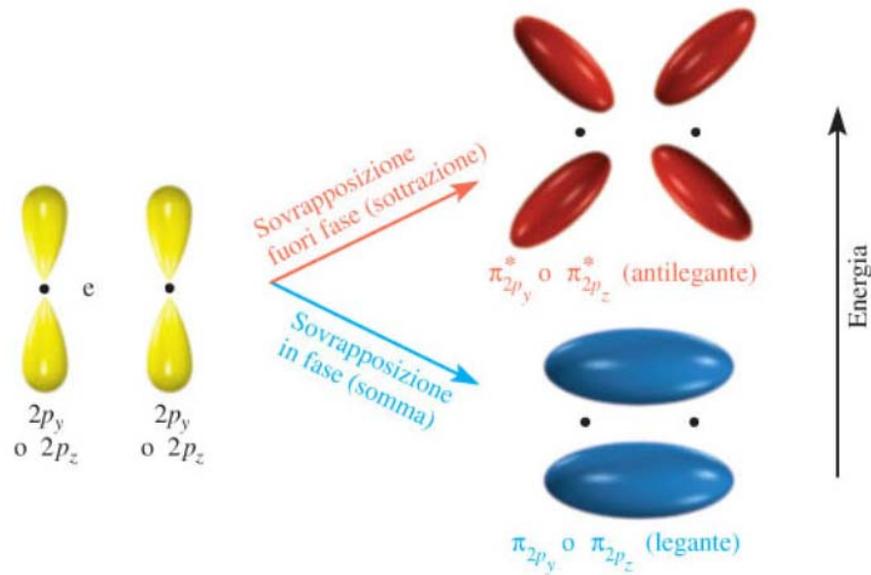


Esempio di combinazione lineare tra due orbitali 2p

Combinazione σ



Combinazione π



Teoria OM applicata alle molecole biatomiche omonucleari

La descrizione del legame covalente nelle molecole biatomiche omonucleari secondo la teoria degli orbitali molecolari coinvolge le seguenti fasi:

a) Si combinano tutti gli orbitali atomici dello stesso strato di valenza dei due atomi

- la combinazione tra due orbitali 1s porta a due orbitali molecolari:

σ_{1s} (legante) e σ_{1s}^* (antilegante)

- la combinazione tra due orbitali 2s porta a due orbitali molecolari:

σ_{2s} (legante) e σ_{2s}^* (antilegante)

- la combinazione tra i 3 orbitali 2p porta a 6 orbitali molecolari:

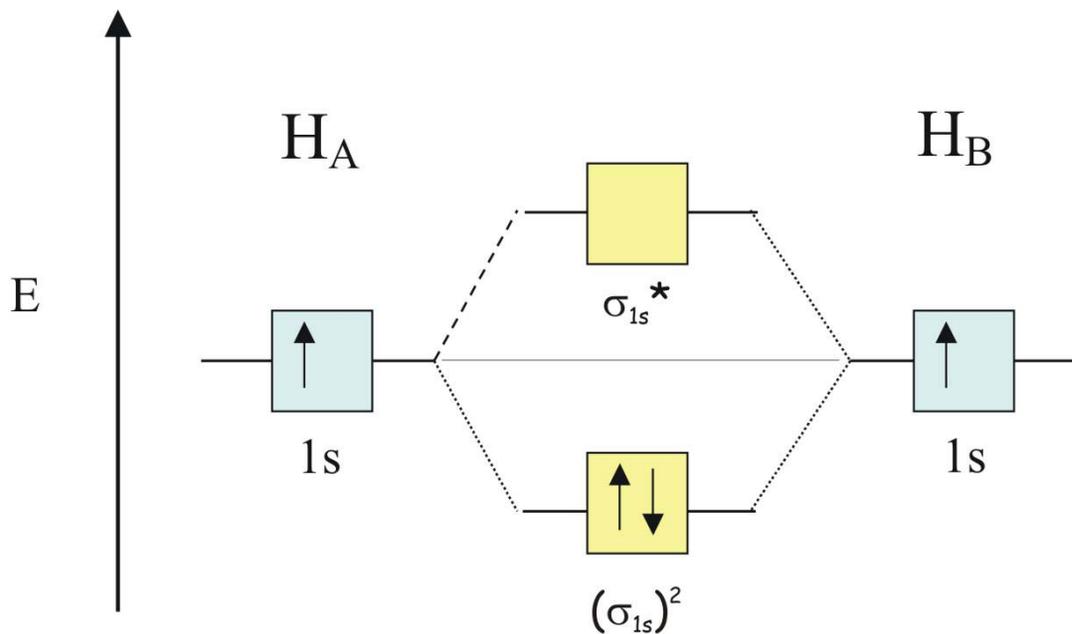
σ_{2p} (legante) e σ_{2p}^* (antilegante)

2 orbitali degeneri π_{2p} (leganti) e due orbitali degeneri π_{2p}^* (antileganti)

b) Si assegnano gli elettroni di valenza dei due atomi agli orbitali molecolari ottenuti seguendo il metodo dell'Aufbau, il principio di Pauli e la regola di Hund

c) Si determina l'ordine di legame per valutare la reale formazione della molecola

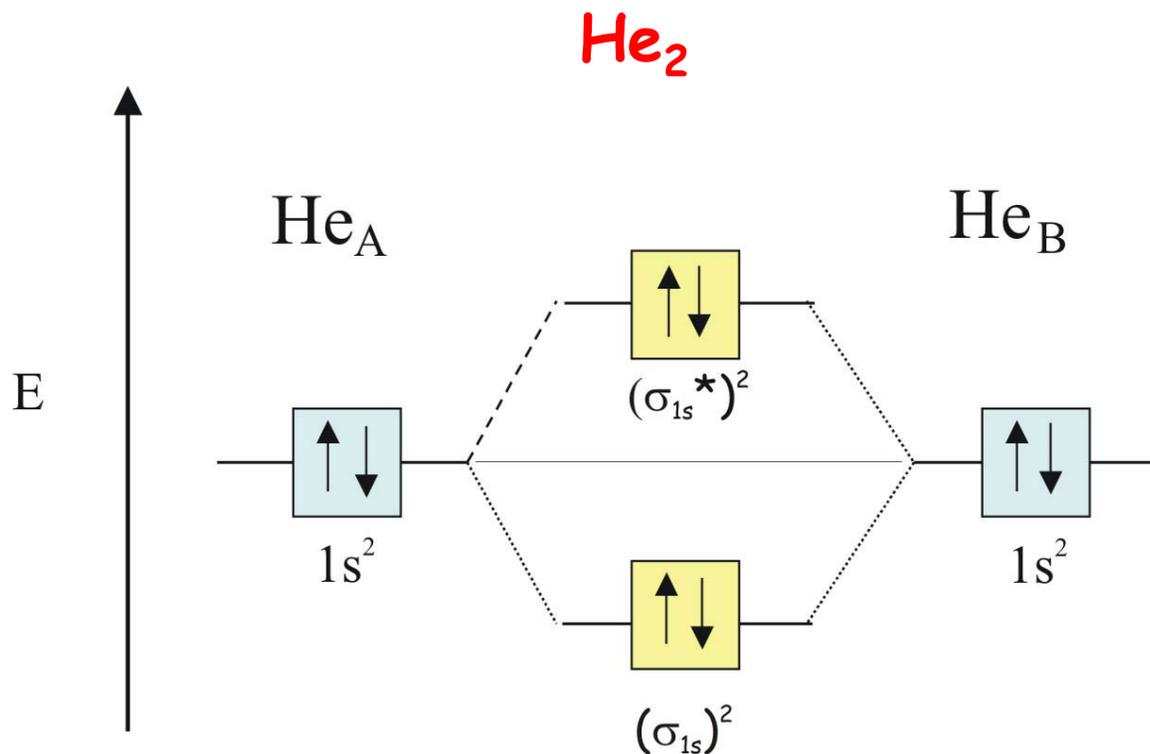
Molecole biatomiche omonucleari del primo periodo



$$\text{Ordine di legame} = \frac{(\text{n}^\circ \text{ di elettroni negli orbitali leganti}) - (\text{n}^\circ \text{ di elettroni negli orbitali antileganti})}{2}$$

$$\text{Ordine di legame} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Molecole biatomiche omonucleari del primo periodo

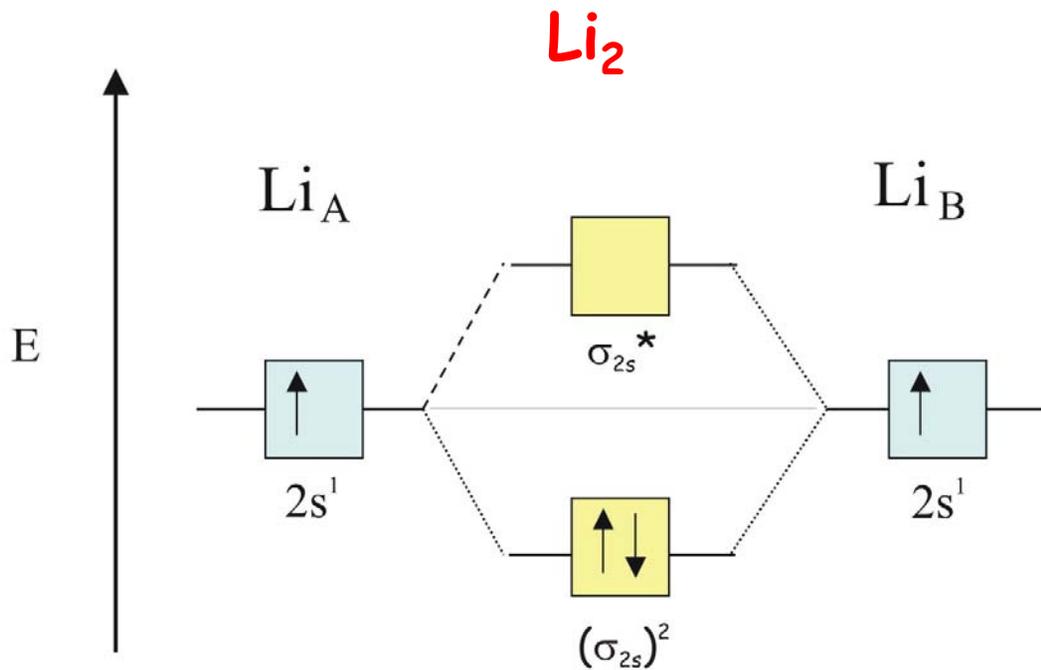


$$\text{Ordine di legame} = \frac{(\text{n}^\circ \text{ di elettroni negli orbitali leganti}) - (\text{n}^\circ \text{ di elettroni negli orbitali antileganti})}{2}$$

$$\text{Ordine di legame} = \frac{2 - 2}{2} = 0$$

La molecola di He₂ non si forma !! (ma la specie He₂⁺ sì)

Molecole biatomiche omonucleari del secondo periodo (blocco s)



$$\text{Ordine di legame} = \frac{(\text{n}^\circ \text{ di elettroni negli orbitali leganti}) - (\text{n}^\circ \text{ di elettroni negli orbitali antileganti})}{2}$$

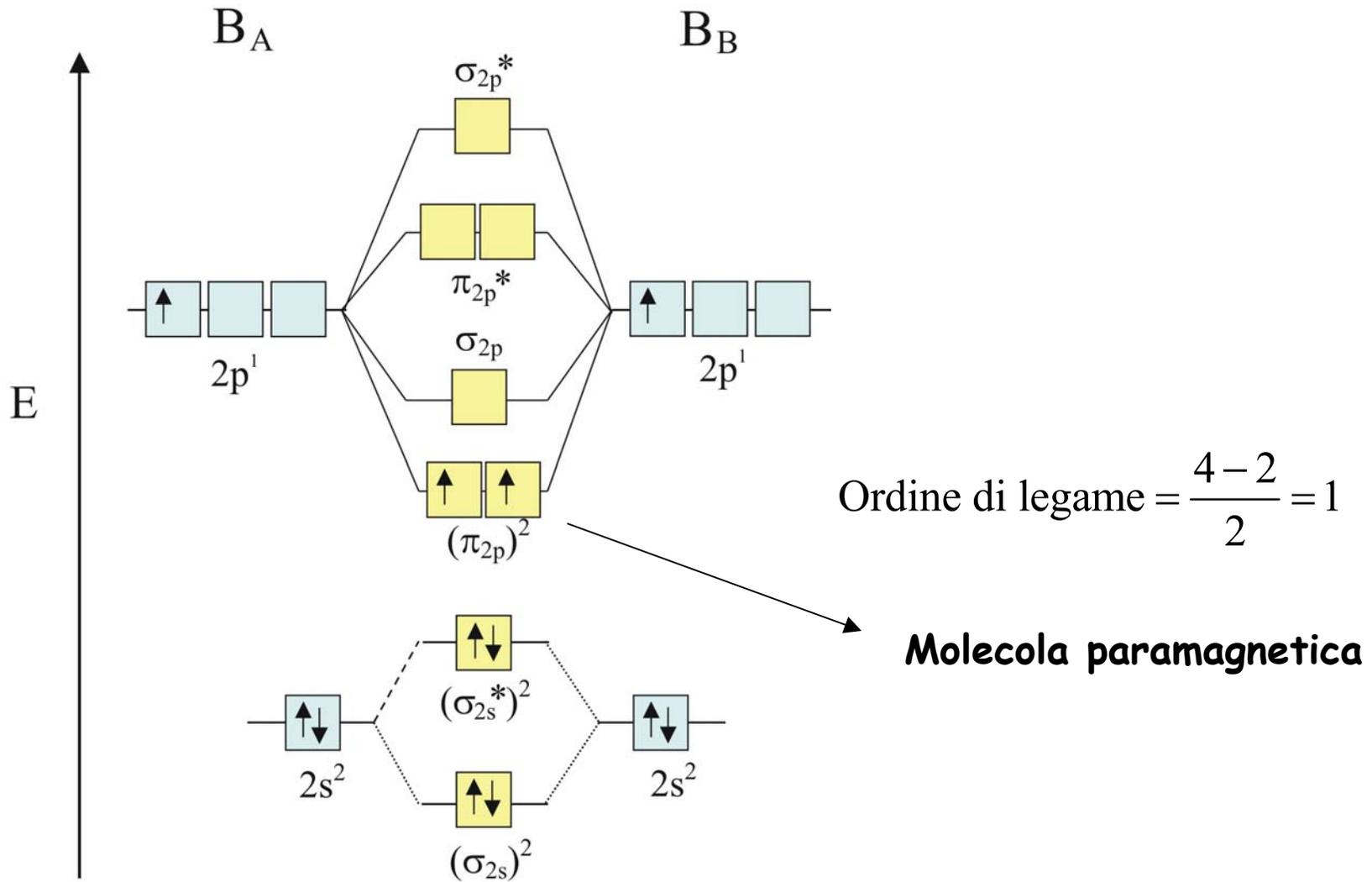
$$\text{Ordine di legame} = \frac{2 - 0}{2} = 1$$

Anche gli orbitali dello strato più interno si combinano, ma non contribuiscono al legame

Analogamente all'He, anche la molecola biatomica di Be₂ ha ordine di legame zero e perciò non si forma. La molecola Li₂ può esistere allo stato gassoso.

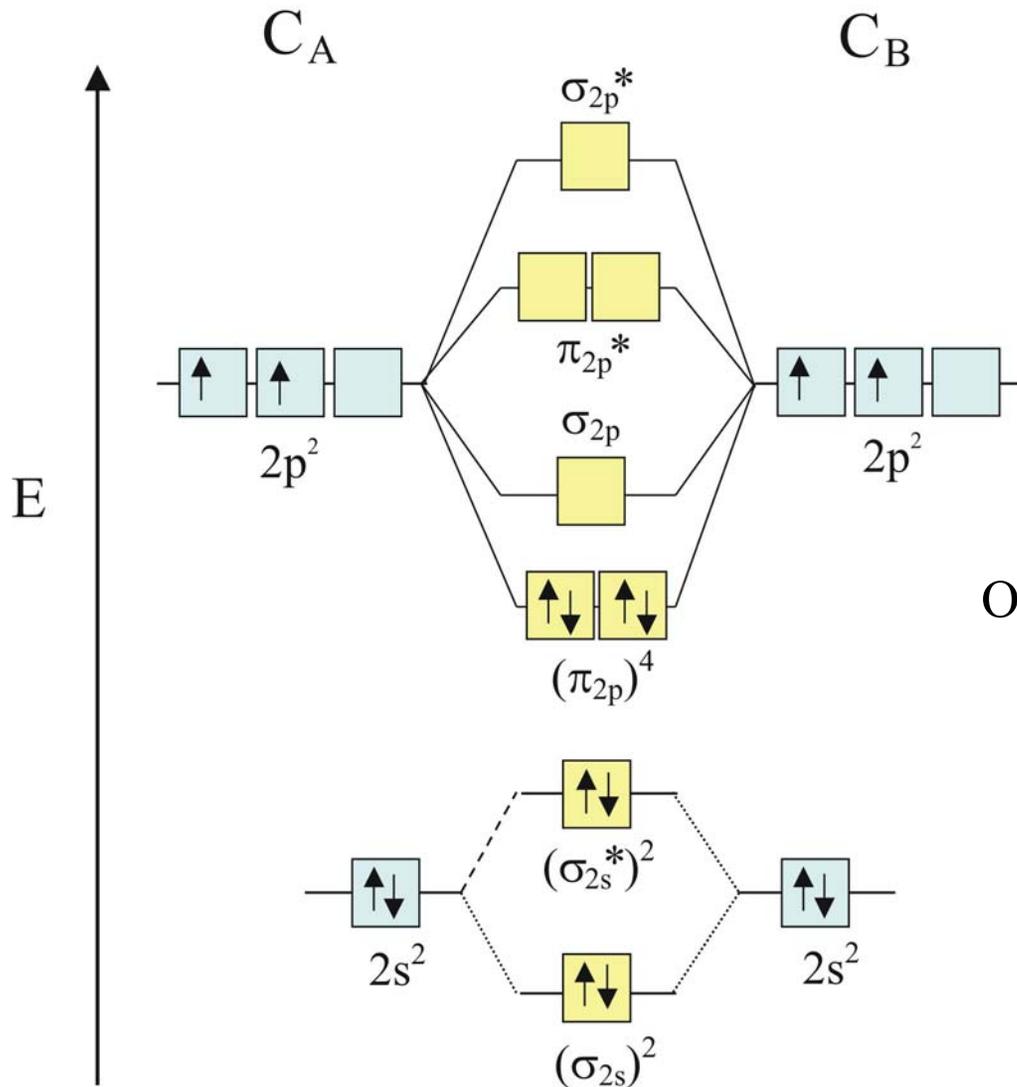
Molecole biatomiche omonucleari del secondo periodo (blocco p)

B₂



Molecole biatomiche omonucleari del secondo periodo (blocco p)

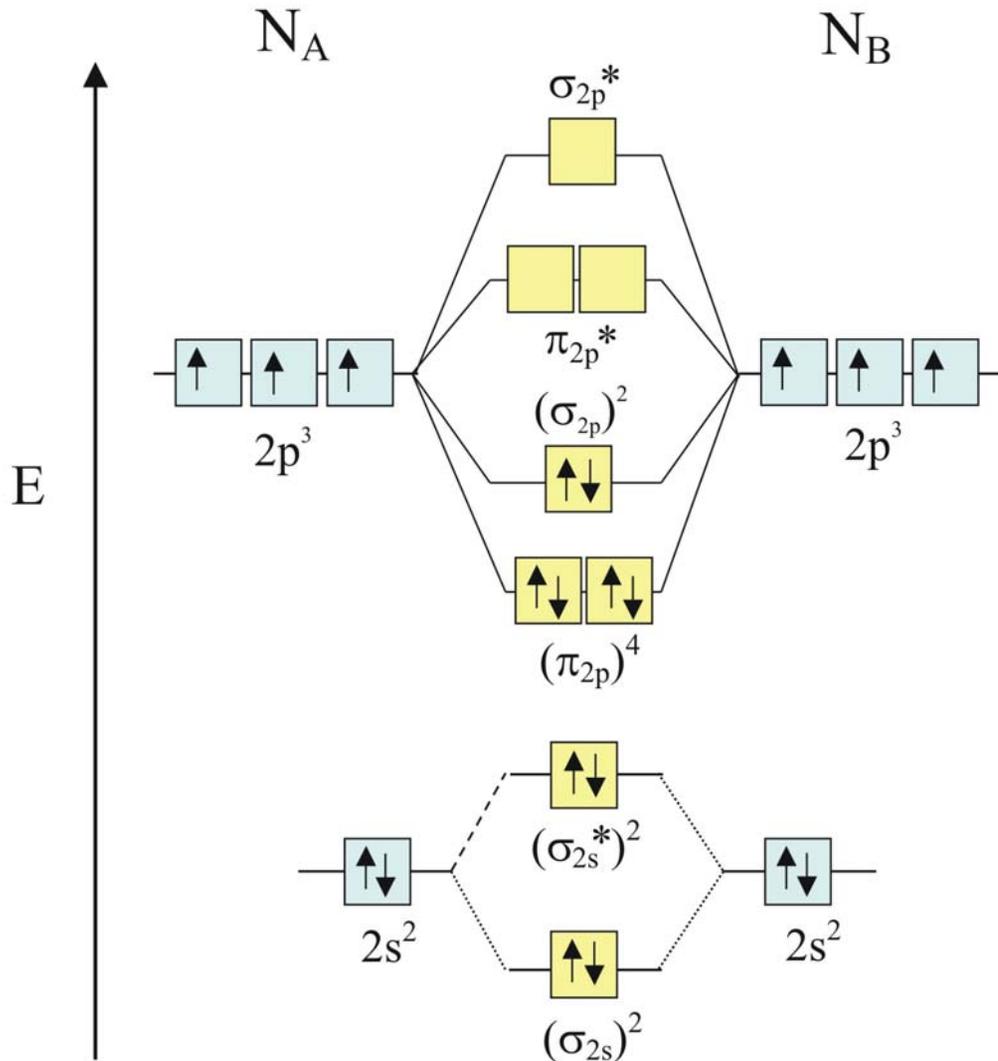
C_2



$$\text{Ordine di legame} = \frac{6 - 2}{2} = 2$$

Molecola diamagnetica

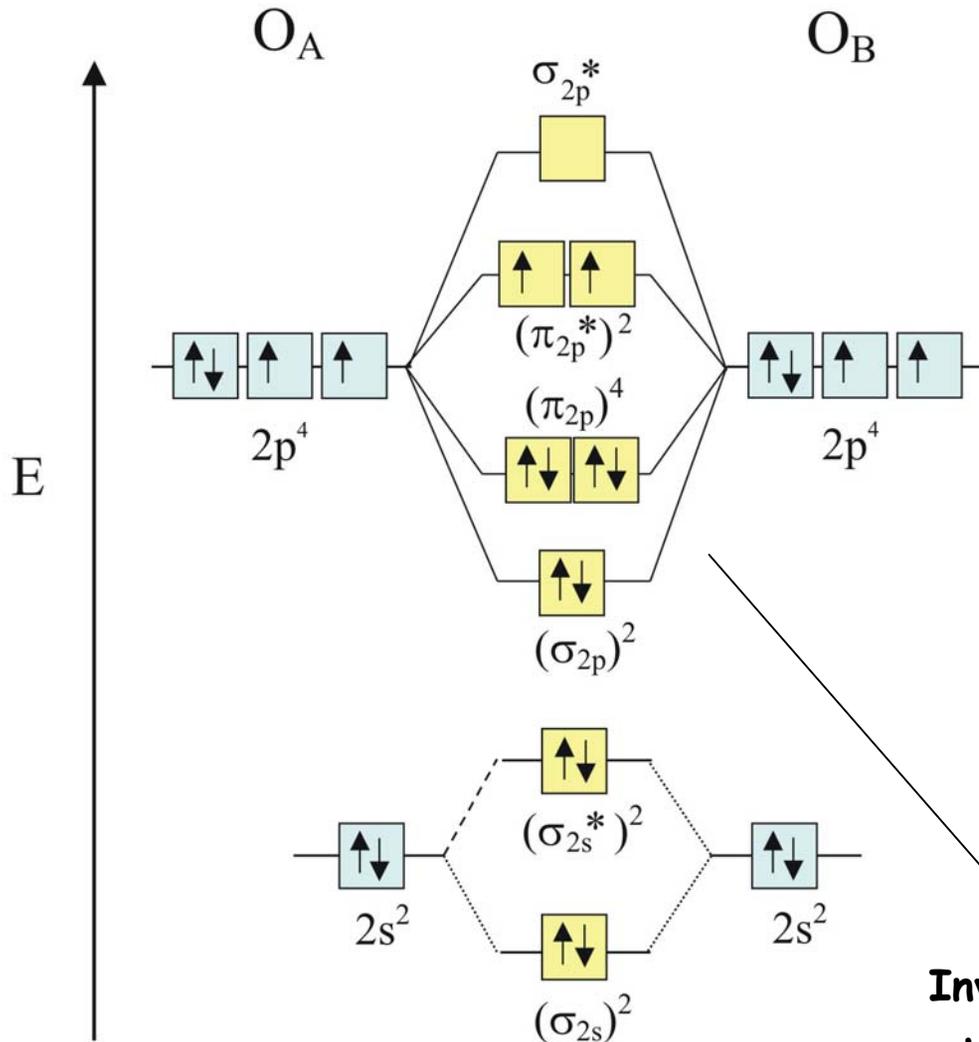
Molecole biatomiche omonucleari del secondo periodo (blocco p)



$$\text{Ordine di legame} = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

Molecola diamagnetica

Molecole biatomiche omonucleari del secondo periodo (blocco p)



$$\text{Ordine di legame} = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

Molecola paramagnetica
(cioè attratta da un campo magnetico)



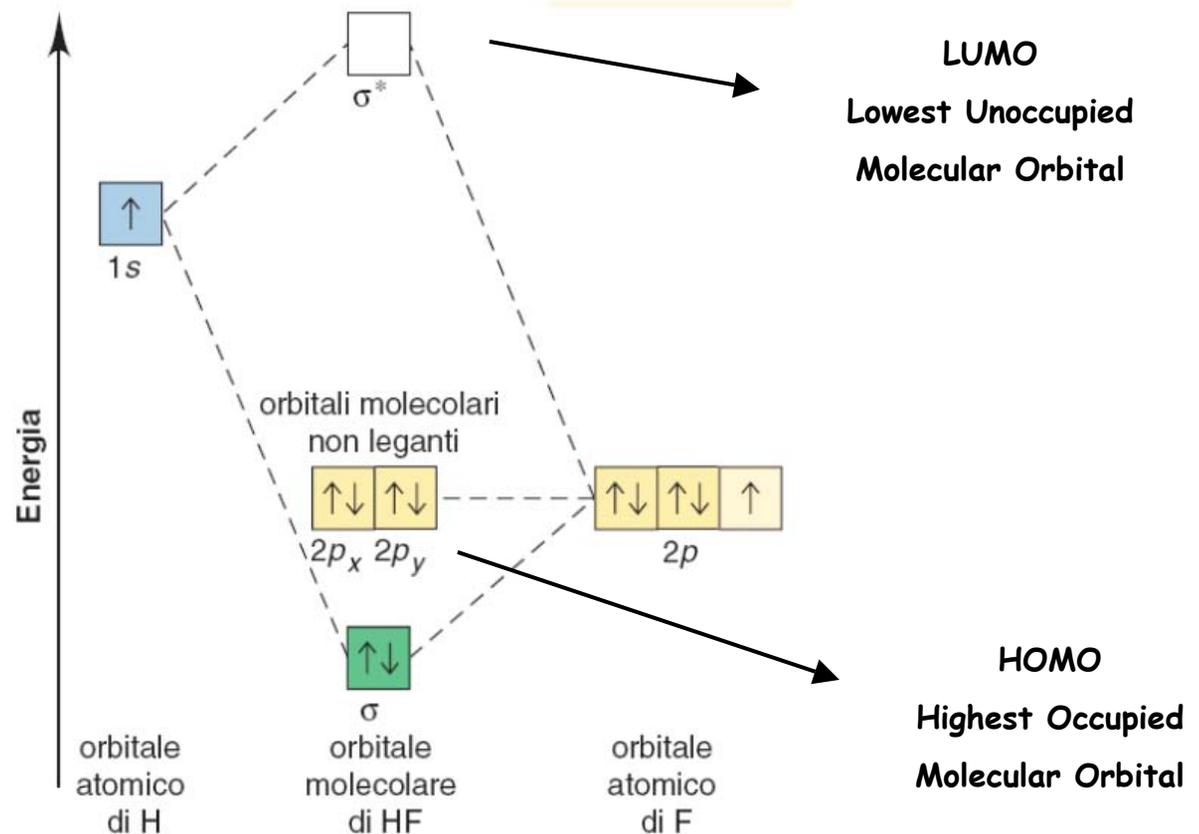
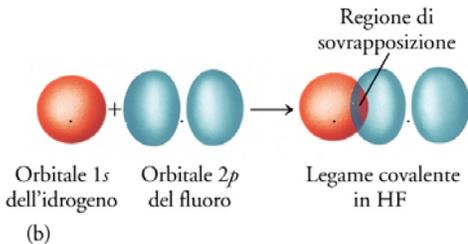
Inversione delle energie
tra gli OM π_{2p} e σ_{2p}

Molecole biatomiche eteronucleari

Il diagramma dei livelli energetici degli OM è in questo caso fortemente influenzato dalla polarità del legame che fa sì che i due atomi contribuiscano diversamente alla formazione degli OM

Esempio: **HF**

Teoria VB

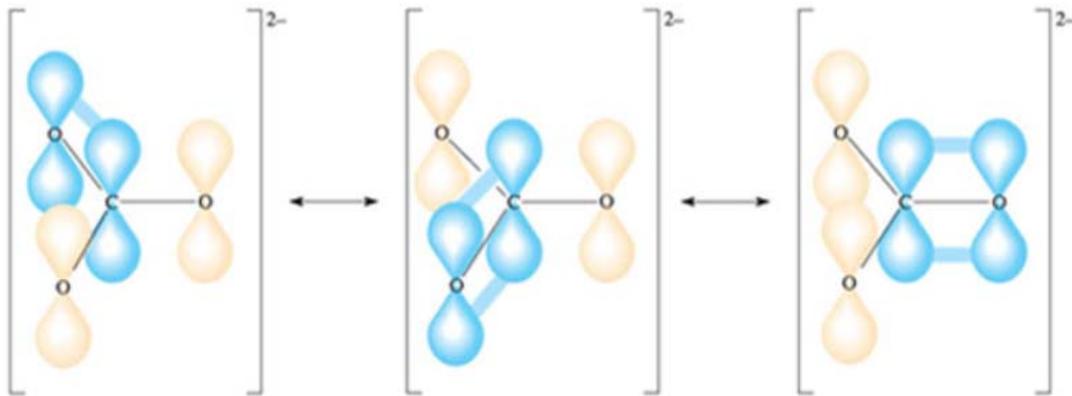


Confronto tra strutture di Lewis, teoria VB e teoria OM: lo ione carbonato



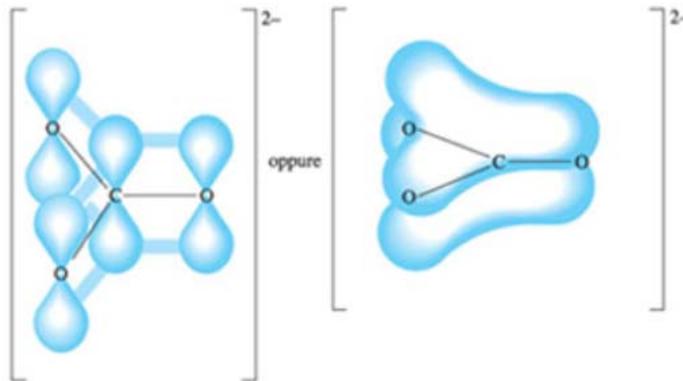
Forme limite di risonanza

(a) Formule di Lewis per le strutture di risonanza



Sovrapposizione di orbitali atomici
(C ibridato sp^2)

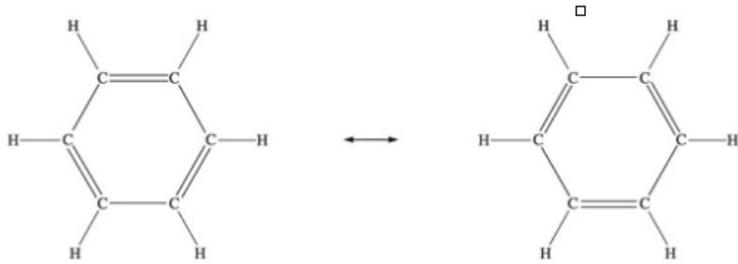
(b) Sovrapposizione degli orbitali p nelle strutture di risonanza



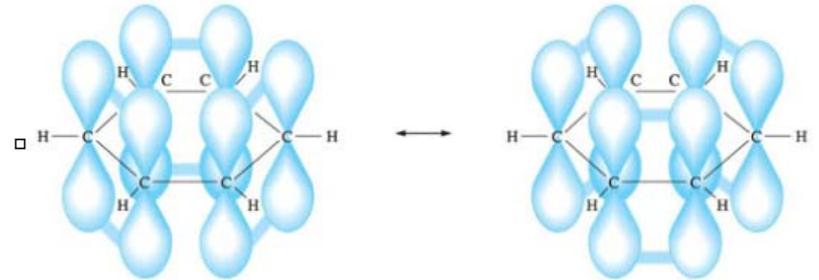
Delocalizzazione degli elettroni π

(c) Rappresentazione OM delocalizzata

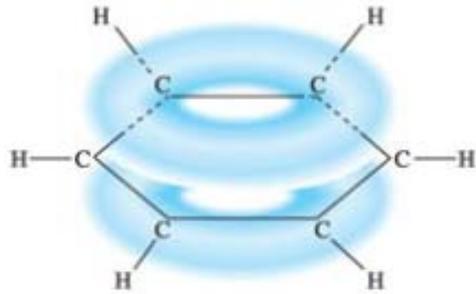
Confronto tra strutture di Lewis, teoria VB e teoria OM: il benzene



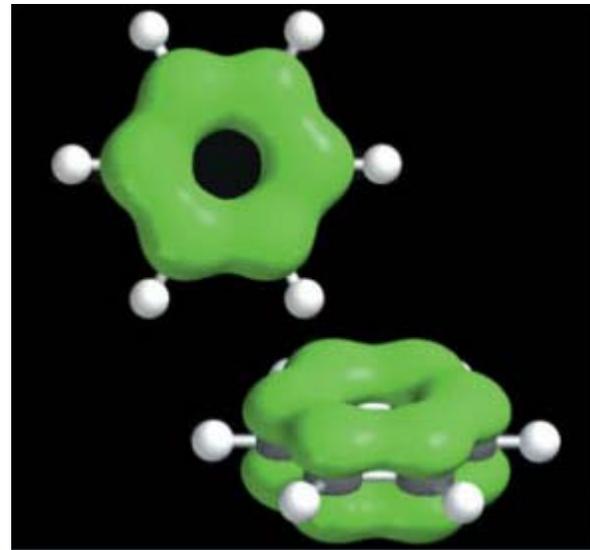
(a) Formule di Lewis per le strutture di risonanza



(b) Sovrapposizione degli orbitali p nelle strutture di risonanza



(c) Rappresentazione OM delocalizzata



Legame metallico

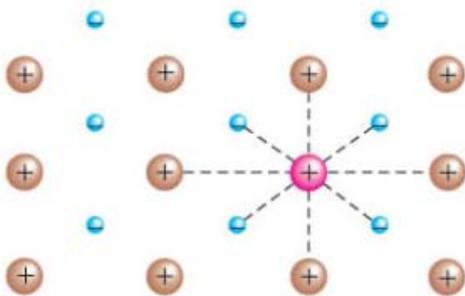
La teoria degli Orbitali Molecolari viene utilizzata anche per descrivere il *legame metallico* e giustificare la conducibilità elettrica dei materiali.

Questo legame è quello che unisce gli atomi all'interno della struttura cristallina di ogni metallo.

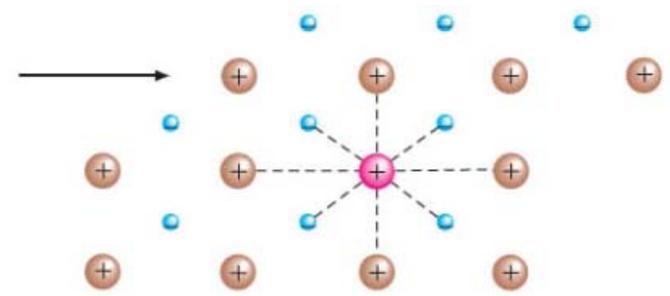
Un metallo può essere considerato come una gigantesca molecola fatta da miliardi di atomi.

Secondo questo modello gli elettroni di valenza degli atomi metallici non appartengono più al singolo atomo ma vengono messi in compartecipazione con tutti gli atomi presenti, sono cioè delocalizzati.

Per questo motivo, il metallo viene spesso immaginato come costituito da nuclei metallici immersi in un *mare* di elettroni che funge da collante.



Applicando una forza di taglio
la struttura non si frantuma
(differenza dai solidi ionici)



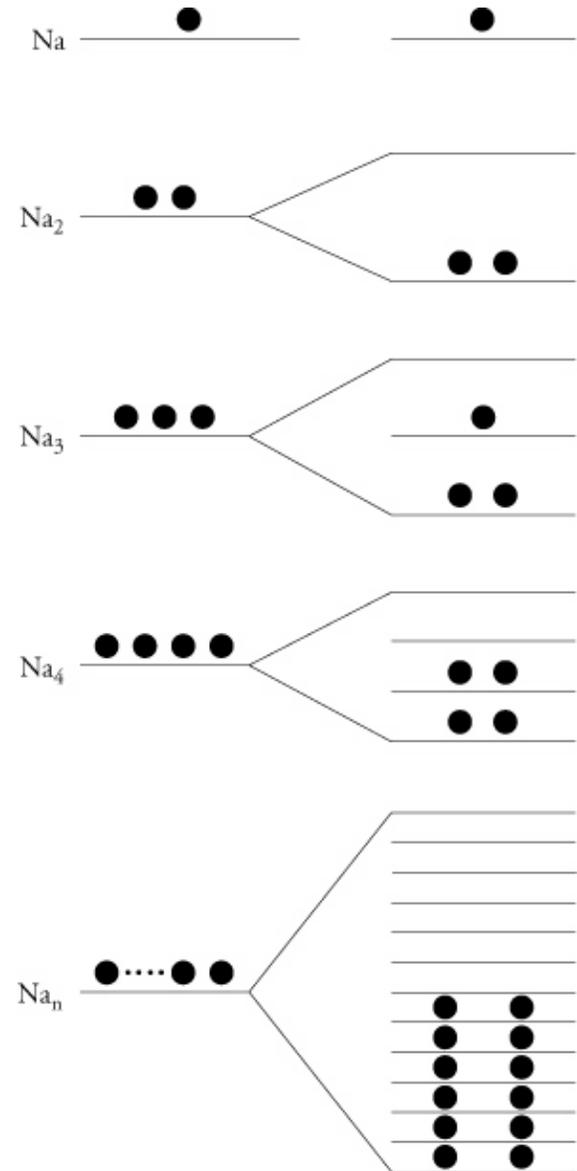
Se immaginiamo di considerare la formazione del legame secondo la teoria OM tra un numero via via crescente di atomi di un metallo, es. Na, bisogna considerare che ogni atomo di Na contribuirà al legame offrendo l'orbitale atomico contenente l'elettrone di valenza (in questo caso 3s)

Ciò significa che il numero di orbitali molecolari presenti corrisponderà al numero di atomi di Na legati.

Le energie degli orbitali atomici sono molto simili e di conseguenza lo saranno anche quelle degli orbitali molecolari.

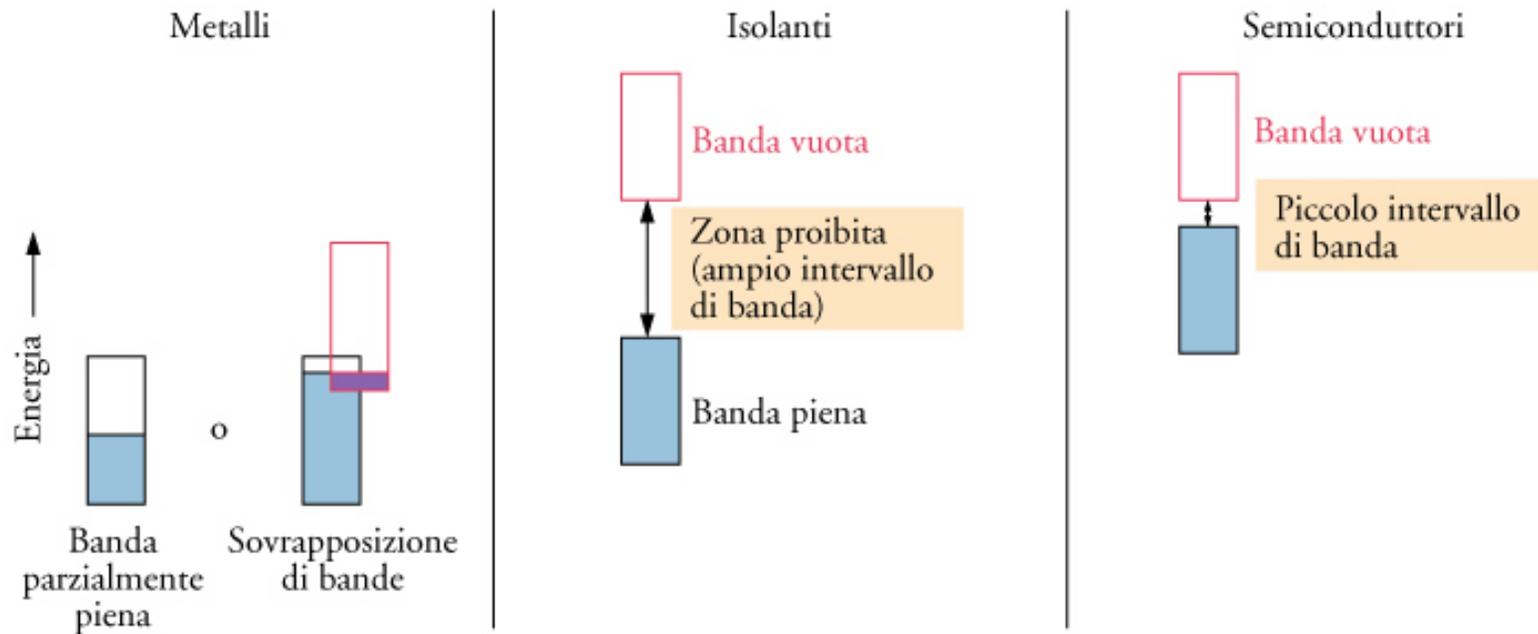
Si formano perciò delle **bande di orbitali**.

Quella costituita dagli orbitali leganti è detta **banda di valenza** e può essere parzialmente o completamente riempita a seconda della configurazione elettronica del metallo.



Quella costituita dagli orbitali antileganti può avere energie più o meno elevate rispetto alla banda di valenza.

Sono proprio le differenze tra le energie delle diverse bande di orbitali di un metallo che determinano la sua capacità di condurre o meno l'elettricità.



Di norma nei materiali semi-conduttori (per es. il Si o il Ge ampiamente utilizzati in elettronica) la differenza di energia tra la banda di valenza e quella di conduzione viene ridotta attraverso piccole aggiunte di altri elementi più (es. As) o meno (es. B) ricchi di elettroni di valenza.

Legami chimici intermolecolari

Sono quelli coinvolti nel legame che si instaura tra le molecole e non all'interno di queste.

Sono di natura elettrostatica e non coinvolgono condivisione di elettroni.

Hanno mediamente energie sensibilmente inferiori rispetto ai legami principali (ionico, covalente, metallico), dato che in questo caso le cariche elettriche sono di norma solo parziali e le loro distanze sono maggiori (vedi legge di Coulomb)

La loro comprensione è fondamentale per giustificare numerosissime proprietà chimico-fisiche della materia, in particolare le transizioni di stato.

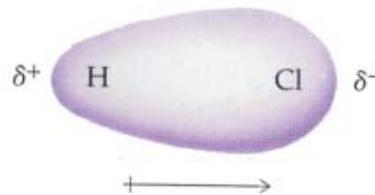
Esistono diversi legami intermolecolari (noti anche come **forze di van der Waals**): ione-dipolo, dipolo-dipolo (tra cui il legame a H), dipolo-dipolo indotto, dipolo indotto-dipolo indotto. Diversi legami possono essere simultaneamente presenti.

Fondamentale per la comprensione dei legami intermolecolari è la valutazione della **polarità** di una molecola.

La differenza di elettronegatività dei due atomi componenti il legame genera una carica parziale negativa sull'elemento più elettronegativo ed una carica parziale positiva sull'elemento meno elettronegativo \Rightarrow **dipolo elettrico** (presenza di due cariche parziali di segno opposto).

L'entità del dipolo elettrico è definita dal **momento di dipolo μ** , espresso in debye (Peter Debye, Premio Nobel per la Chimica 1936), e si indica con un vettore la cui direzione va dal polo positivo a quello negativo.

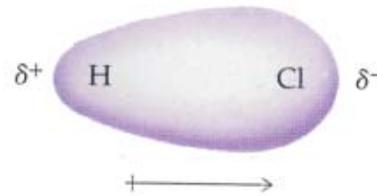
Esempio: HCl



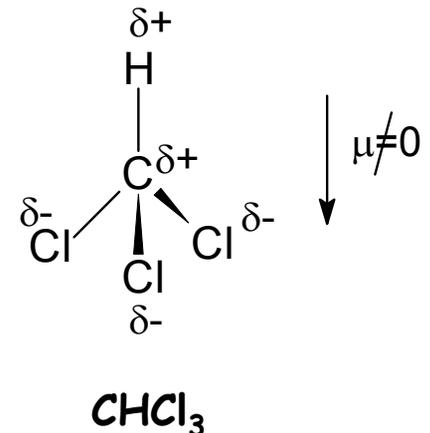
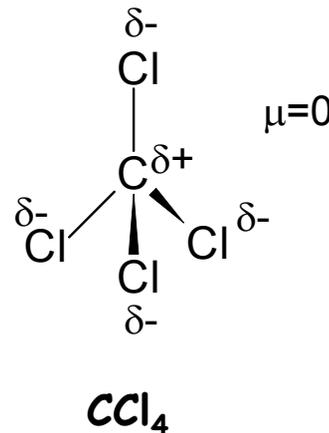
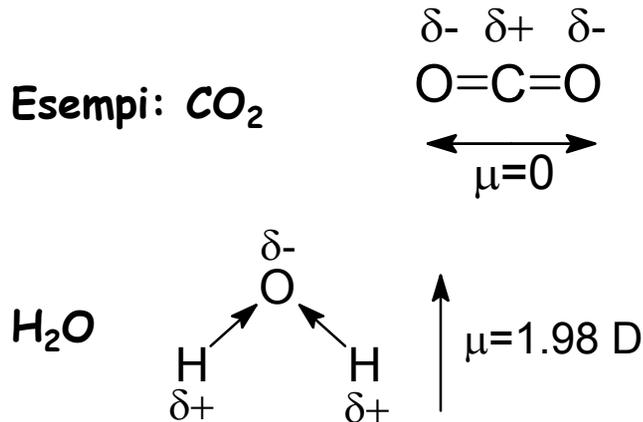
Se in una molecola ci sono più legami covalenti polari, la polarità dell'intera molecola dipenderà della risultante di tutti i momenti dipolari presenti.

- Per le molecole biatomiche è sufficiente che il legame sia polare per essere polari (praticamente sempre nel caso di molecole eteronucleari);

Esempio: HCl



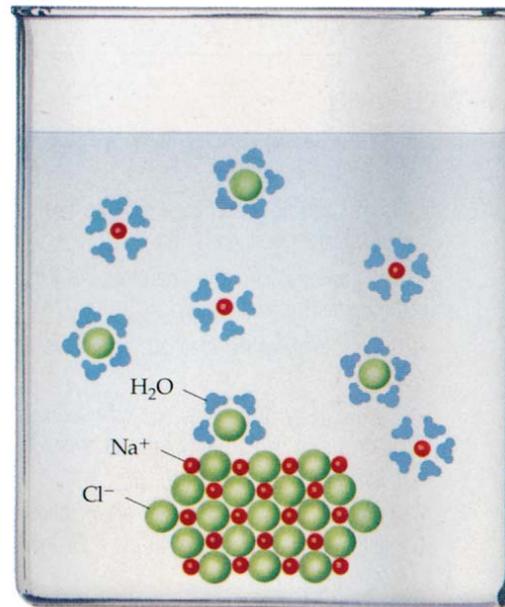
- Per le molecole poliatomiche, è necessario che ci sia almeno un legame polare, ma questa non è una condizione sufficiente. Bisogna anche considerare la disposizione spaziale dei legami polari.



Interazione ione-dipolo

E' la forza di attrazione che si realizza tra uno ione ed una molecola polare.
L'esempio tipico è quello relativo all'attrazione tra uno ione e le molecole di acqua in una soluzione acquosa di un solido ionico.

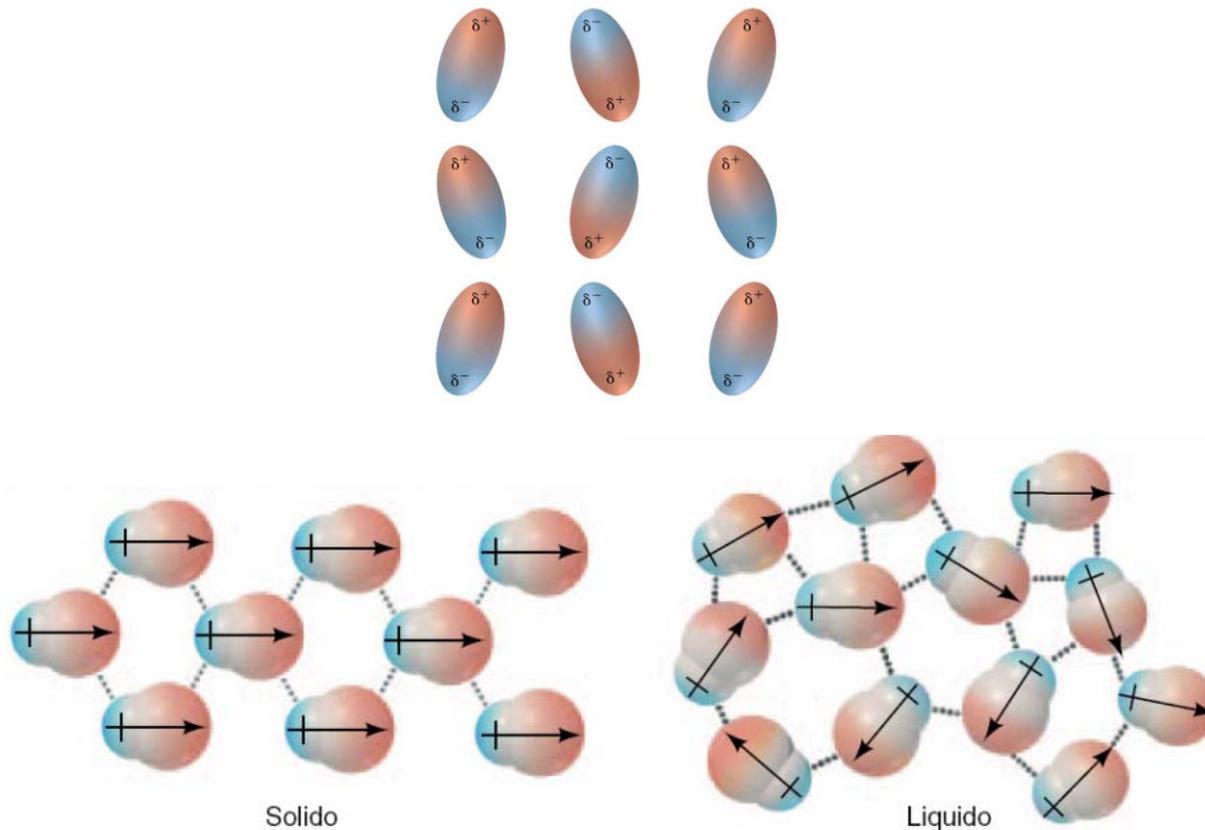
Esempio: NaCl in H₂O



In questo caso l'energia è dipendente dal prodotto tra la carica dello ione ed il momento dipolare del dipolo ed è inversamente proporzionale al quadrato della loro distanza (d^2). Può essere piuttosto elevata (40-600 kJ/mol).

Interazione dipolo-dipolo

E' l'interazione che si realizza tra molecole polari. Il polo positivo della molecola interagirà con quello negativo di un'altra molecola.

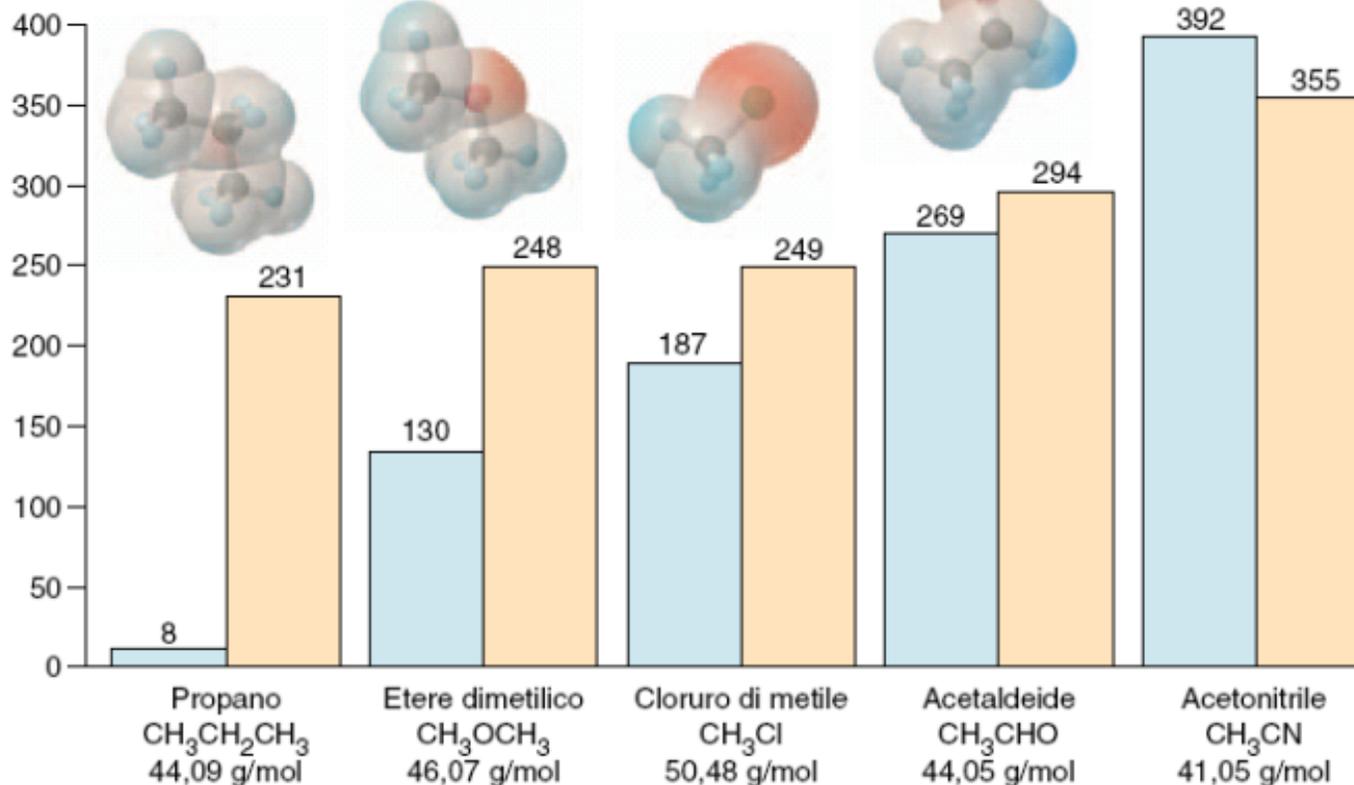
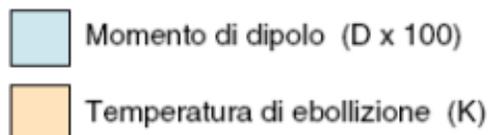


In questo caso l'energia (5-40 kJ/mol) è dipendente dal prodotto tra i momenti dipolari è inversamente proporzionale alla sesta potenza della loro distanza (d^6).

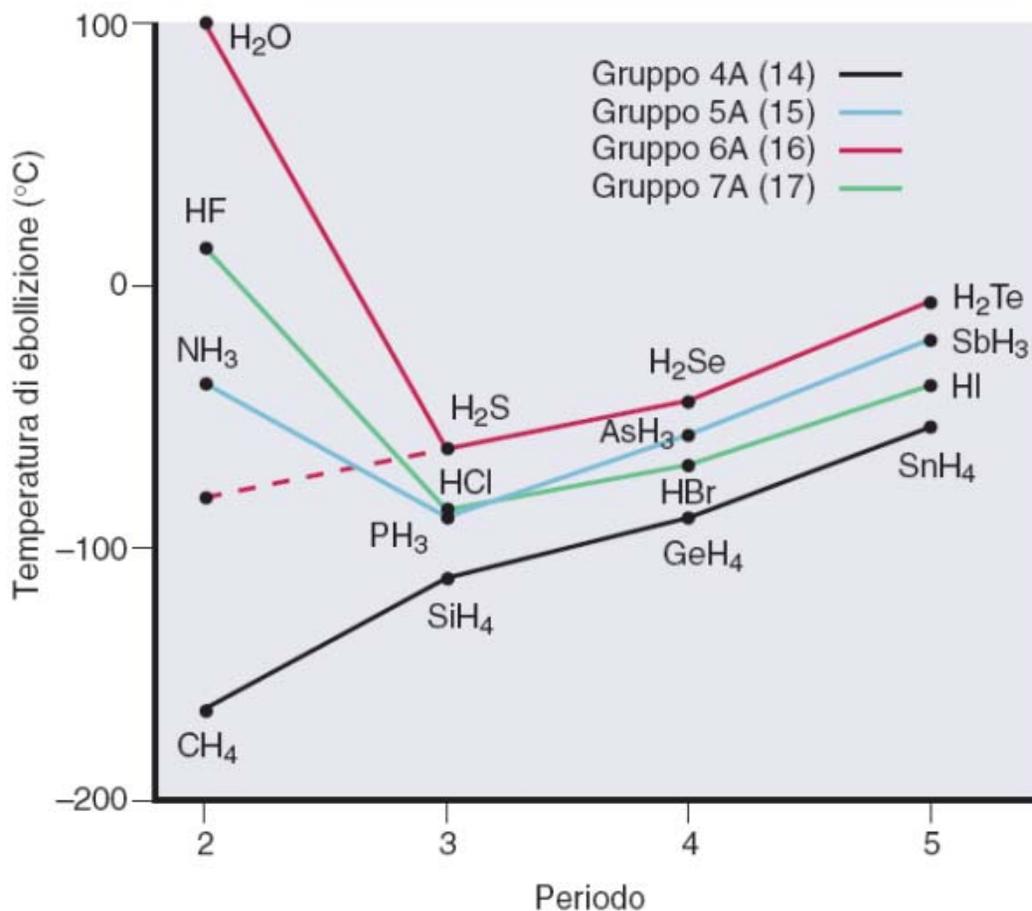
Interazione dipolo-dipolo: relazione tra temperatura di ebollizione e momento dipolare

Rosso: δ^-

Blu: δ^+



“Anomala” dipendenza della temperatura di ebollizione negli idruri degli elementi dei gruppi principali 5A, 6A e 7A

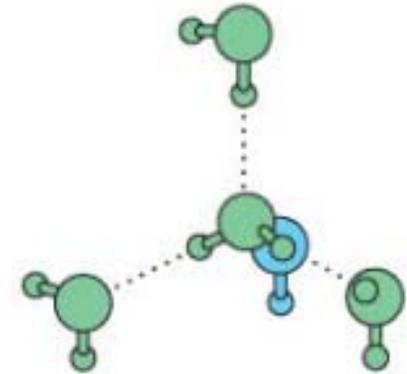
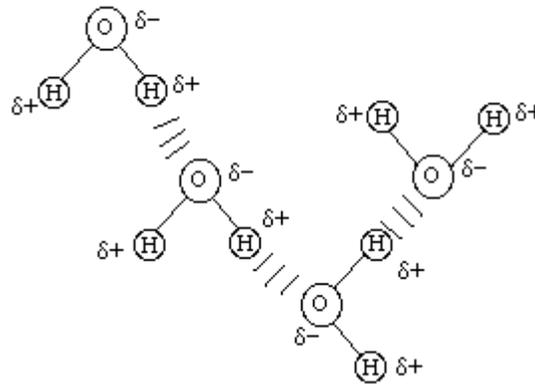


L'interazione che unisce le molecole di H₂O, NH₃ e HF è molto superiore al previsto

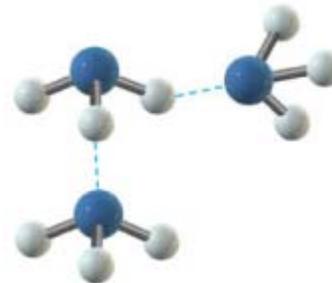
Il legame a idrogeno: un importantissimo legame dipolo-dipolo

Questo legame intermolecolare si forma quando un atomo di **idrogeno** si trova legato ad un atomo **X molto elettronegativo** ($X = N, O, F$). Il dipolo che si forma in questo caso è molto forte con l'atomo di idrogeno che possederà un'elevata densità di carica positiva parziale a seguito delle sue ridotte dimensioni.

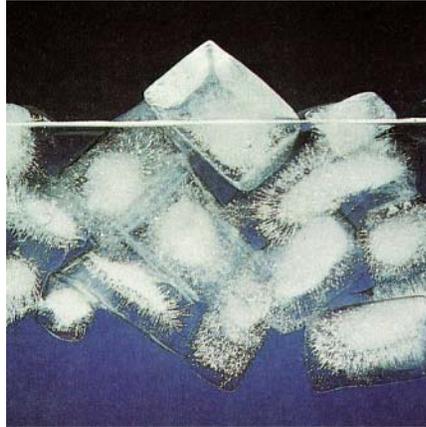
Esempio: H_2O



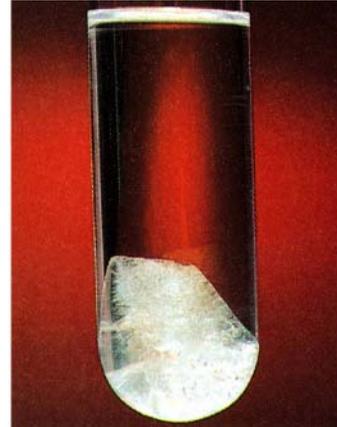
Esempio: NH_3



Il legame ad H è il responsabile della minore densità dell'acqua allo stato solido rispetto a quello liquido.



H₂O



Benzene



(a)



(b)

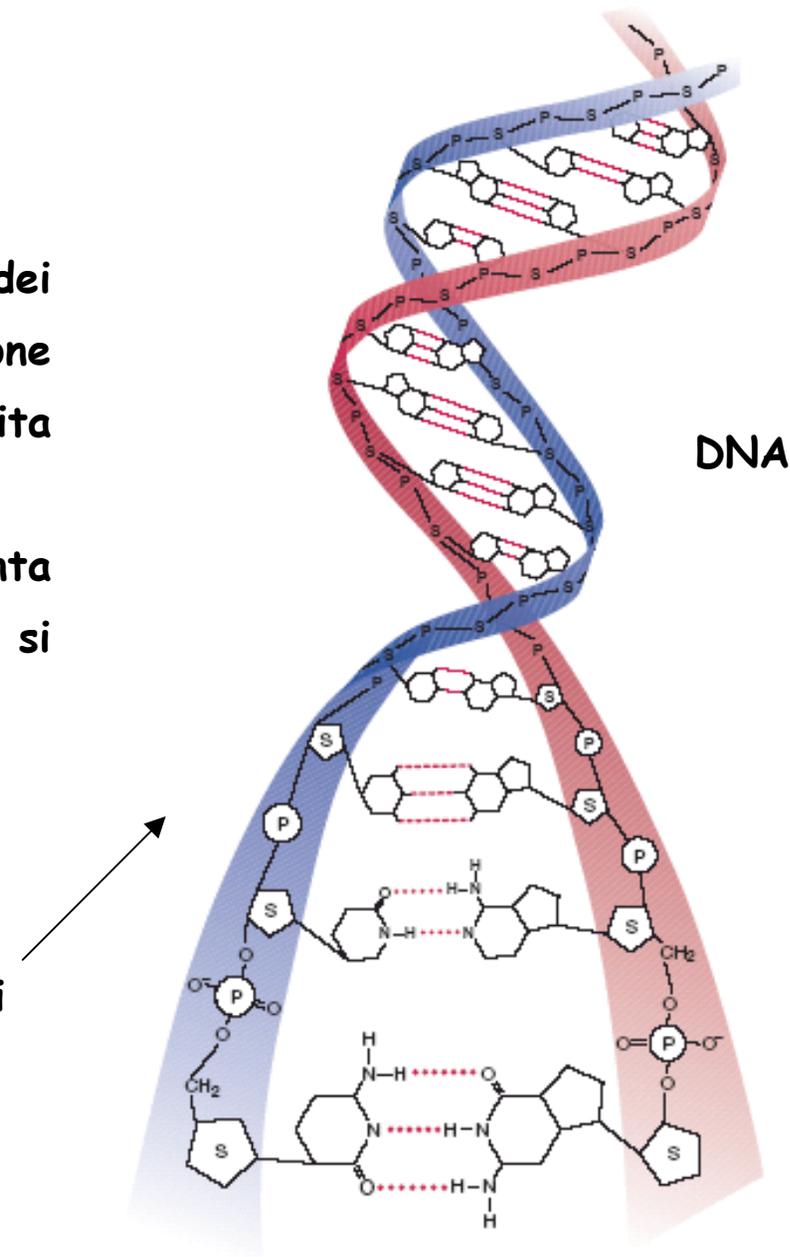
Il legame ad H costringe le molecole di acqua allo stato solido a creare degli spazi vuoti che determinano una densità inferiore.

Il legame ad H è' molto importante in ambito biologico:

Per esempio nelle proteine la rottura dei legami a idrogeno distrugge l'organizzazione delle catene proteiche con conseguente perdita delle loro funzioni.

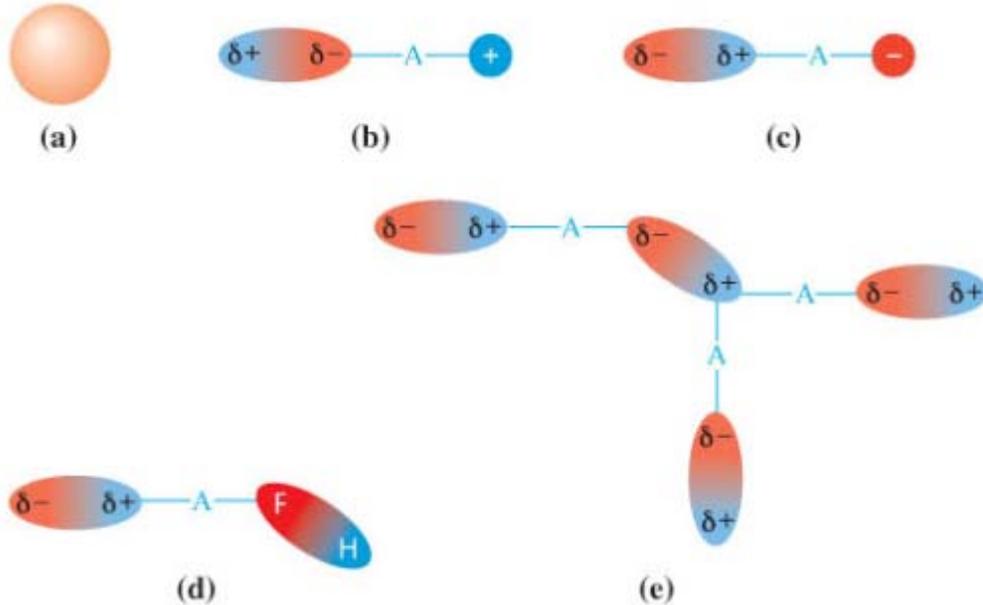
Nella cottura dell'uovo, l'albume diventa bianco perché le molecole proteiche si agrovigliano in maniera disordinata.

Un altro esempio è quello degli acidi nucleici



Interazioni ione-dipolo indotto, dipolo-dipolo indotto e dipolo indotto-dipolo indotto (forze di London)

La "nuvola" elettronica che circonda un atomo o una molecola priva di momento dipolare permanente può essere **polarizzata** dalla vicinanza di uno ione, di una molecola polare o dallo stesso atomo o molecola apolare:



(a): atomo o molecola apolare

(b): dipolo indotto da un catione

(c): dipolo indotto da un anione

(d): dipolo indotto da un dipolo

(e): dipolo indotto da un sistema apolare

Le energie di questi legami (0.05-40 kJ/mol) dipendono dalle cariche (o dai momenti dipolari) e dalla **polarizzabilità** del sistema apolare e sono inversamente proporzionali alla distanza (d^4 per ione-dipolo indotto e d^6 per le altre interazioni).

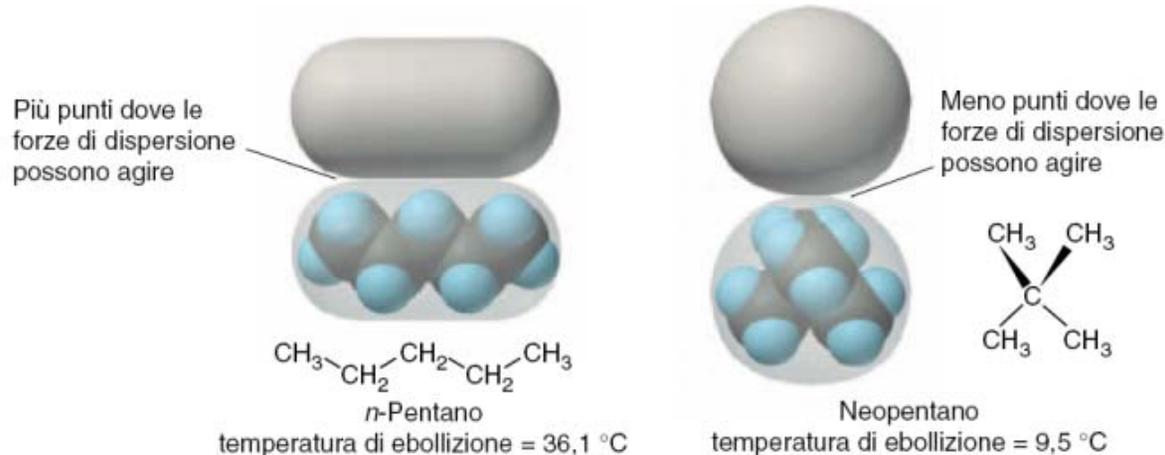
La **polarizzabilità** è direttamente proporzionale al numero di elettroni che costituiscono la "nuvola" elettronica

Temperature di ebollizione (1 atm)
di alcune molecole biatomiche
omonucleari

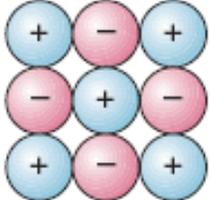
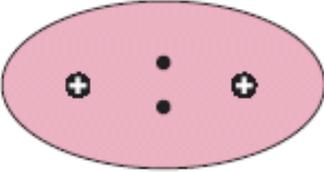
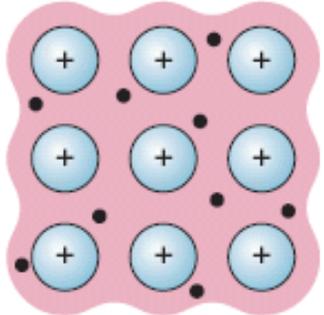
H ₂ -253				→	gas
	N ₂ -196	O ₂ -183	F ₂ -188	→	gas
			Cl ₂ -34	→	gas
			Br ₂ +59	→	liquido
			I ₂ +184	→	solido

La solubilità in acqua di gas apolari è funzione della loro polarizzabilità

La forma della molecola influenza l'energia delle forze di London



Uno sguardo d'insieme ai legami chimici: legami principali

Forza	Modello	Base dell'attrazione	Energia (kJ/mol)	Esempio
Forze di legame				
Forze di legame ionico		Catione-anione	400-4000	NaCl
Forze di legame covalente		Nuclei-coppia di e ⁻ condivisa	150-1100	H—H
Forze di legame metallico		Cationi-elettroni delocalizzati	75-1000	Fe

Uno sguardo d'insieme ai legami chimici: legami intermolecolari

Forza	Modello	Base dell'attrazione	Energia (kJ/mol)	Esempio
Forze di non legame (intermolecolari)				
Forze ione dipolo		Carica dello ione-carica del dipolo	40-600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$
Forze di legame idrogeno	$\delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^-$ —A—H·····:B—	Legame polare con carica H-dipolo (alta elettronegatività di N, O, F)	10-40	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\ \\ \text{H} \end{array} \cdots \cdots \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Forze dipolo-dipolo		Cariche dei dipoli	5-25	$\text{I—Cl} \cdots \cdots \text{I—Cl}$
Forze ione-dipolo indotto		Carica dello ione-nuvola elettronica polarizzabile	3-15	$\text{Fe}^{2+} \cdots \cdots \text{O}_2$
Forze dipolo-dipolo indotto		Carica del dipolo-nuvola elettronica polarizzabile	2-10	$\text{H—Cl} \cdots \cdots \text{Cl—Cl}$
Forze di dispersione (forze di London)		Nuvole elettroniche polarizzabili	0,05-40	$\text{F—F} \cdots \cdots \text{F—F}$

Gli stati di aggregazione della materia: i gas

I gas sono accomunati da alcune proprietà caratteristiche:

- sono facilmente comprimibili
- si espandono per riempire il contenitore che li ospita (non hanno forma propria)
- occupano uno spazio molto più grande dei solidi e liquidi da cui provengono

Tutte queste proprietà derivano dalla grande distanza che separa le molecole (o gli atomi) che compongono un gas



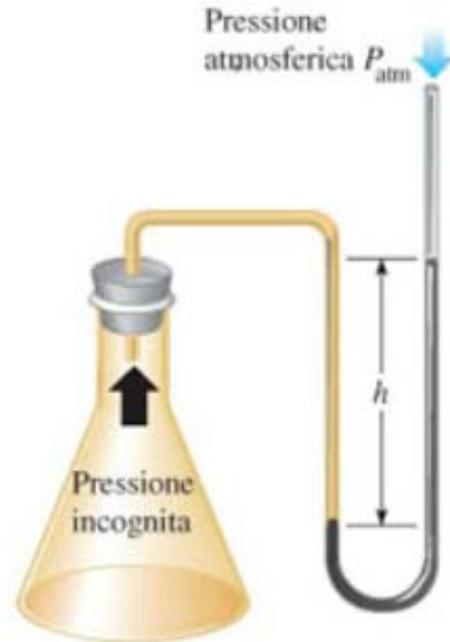
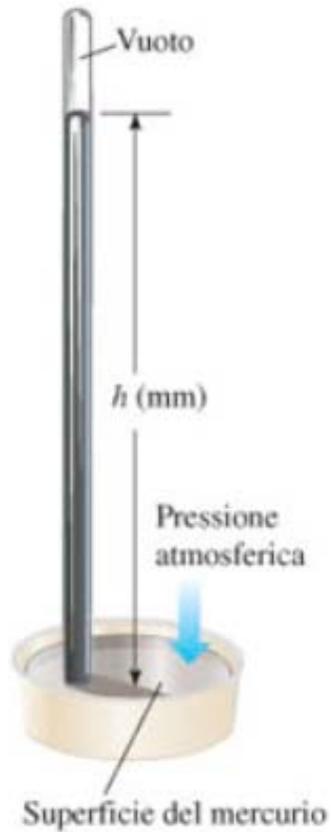
Il modello teorico che viene utilizzato per descrivere il comportamento dei gas (**teoria cinetica dei gas**) li considera come insiemi di molecole puntiformi (prive di dimensioni) in continuo moto casuale (moto rettilineo senza interazione tra le particelle, eccetto gli urti elastici con altre molecole).

Servono 4 grandezze per descrivere completamente lo stato di un gas:

- la sua **quantità** (n , in moli)
- la sua **temperatura** (T), espressa in gradi kelvin (K, gradi K = gradi °C + 273.15). La temperatura di un gas indica la velocità media con cui si muovono le particelle gassose
- il suo **volume** (V), espresso in litri (L)
- la sua **pressione** (P), espressa in atmosfere (atm). La pressione di un gas indica la forza esercitata dalle particelle gassose sull'unità di superficie delle pareti del contenitore.

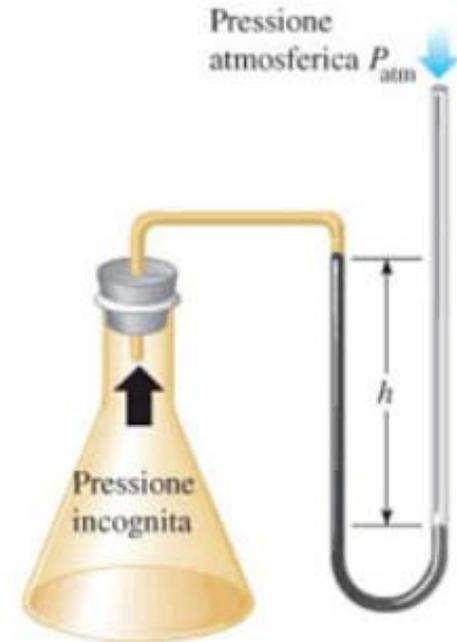
$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr o mmHg} = 1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2 = 1.013 \text{ bar}$$

Misurazione della pressione



La pressione del gas nella beuta è maggiore della pressione atmosferica

$$P_{gas} \text{ (in torr)} = P_{atm} \text{ (in torr)} + h \text{ torr}$$

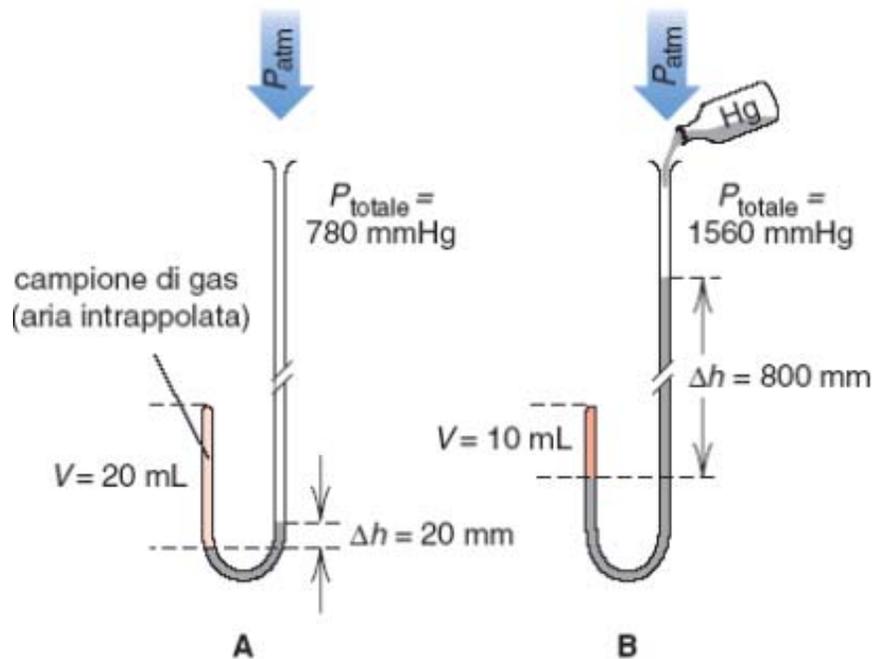


La pressione del gas nella beuta è minore della pressione atmosferica

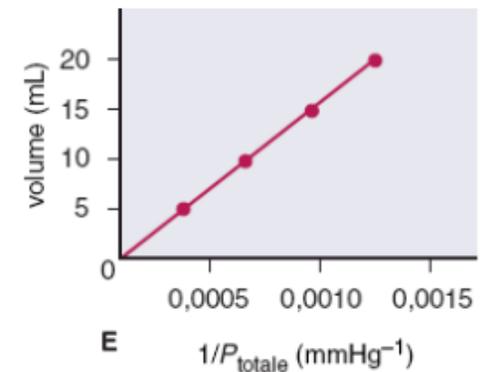
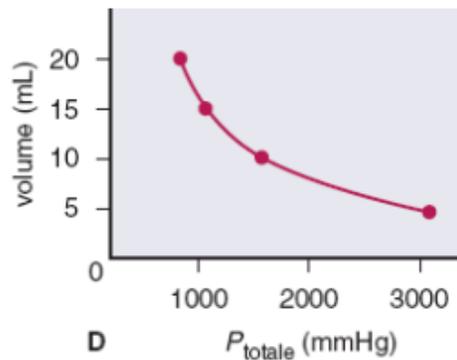
$$P_{gas} \text{ (in torr)} = P_{atm} \text{ (in torr)} - h \text{ torr}$$

Leggi fondamentali dei gas: legge di Boyle

“La pressione di una determinata quantità di gas, mantenuta a temperatura costante, è inversamente proporzionale al volume.”



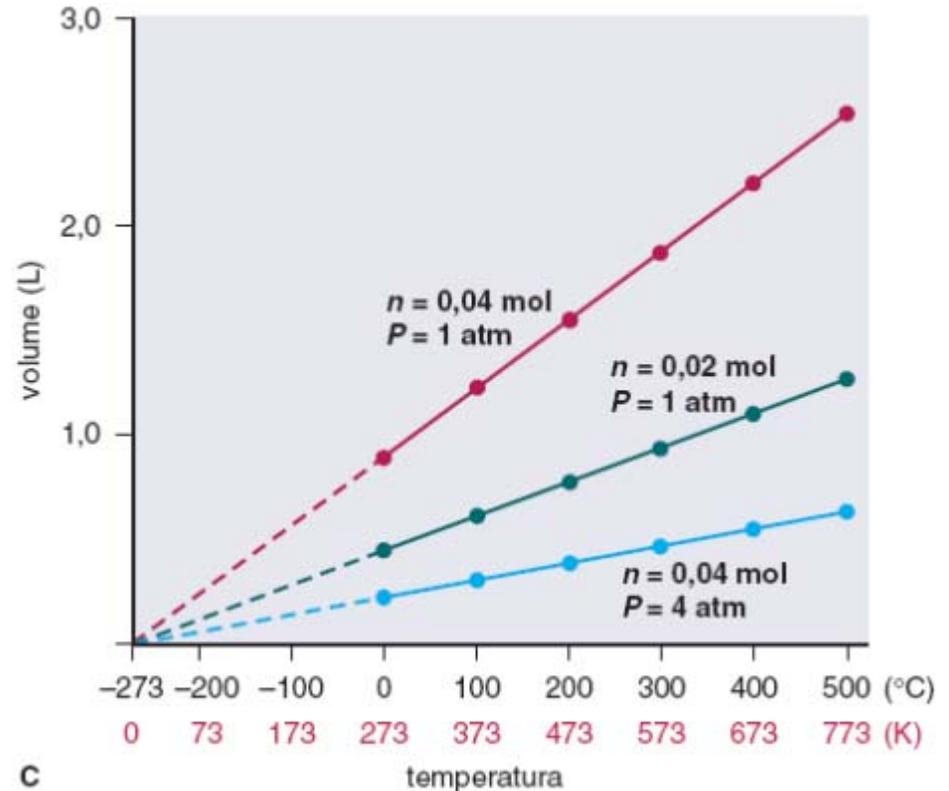
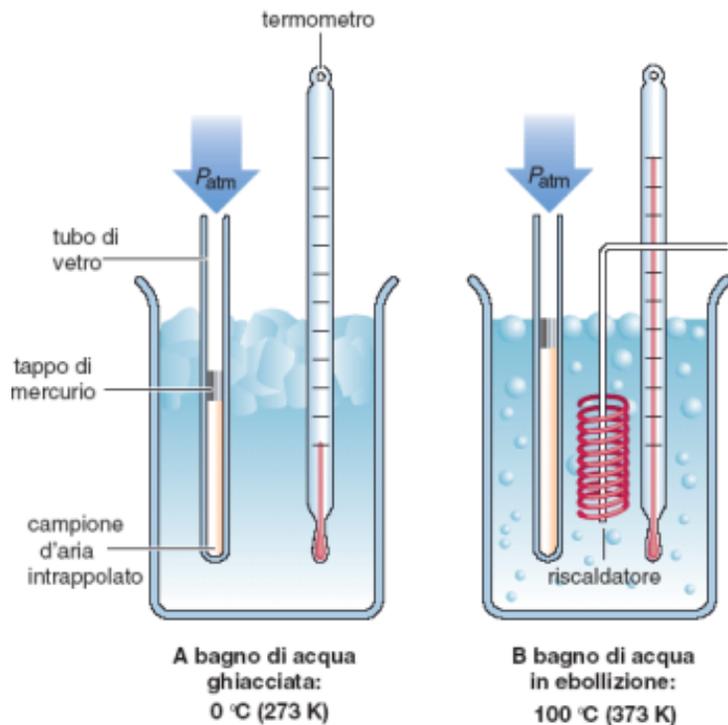
V (mL)	P (mmHg)			1/P _{totale}	PV (mmHg · mL)
	Δh	$+ P_{atm}$	$= P_{totale}$		
20,0	20,0	760	780	0,00128	$1,56 \times 10^4$
15,0	278	760	1038	0,000963	$1,56 \times 10^4$
10,0	800	760	1560	0,000641	$1,56 \times 10^4$
5,0	2352	760	3112	0,000321	$1,56 \times 10^4$



$$P \times V = \text{costante (a T ed n costante)}$$

Leggi fondamentali dei gas: legge di Charles

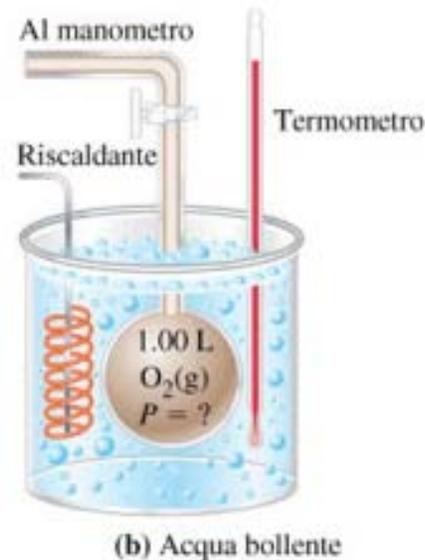
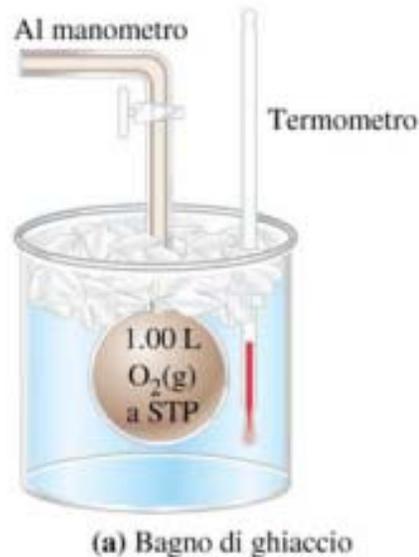
“Il volume di una determinata quantità di gas, mantenuta a pressione costante, è direttamente proporzionale alla temperatura.”



$$(V/T) = \text{costante (a } P \text{ ed } n \text{ costante)}$$

Leggi fondamentali dei gas: legge di Gay-Lussac

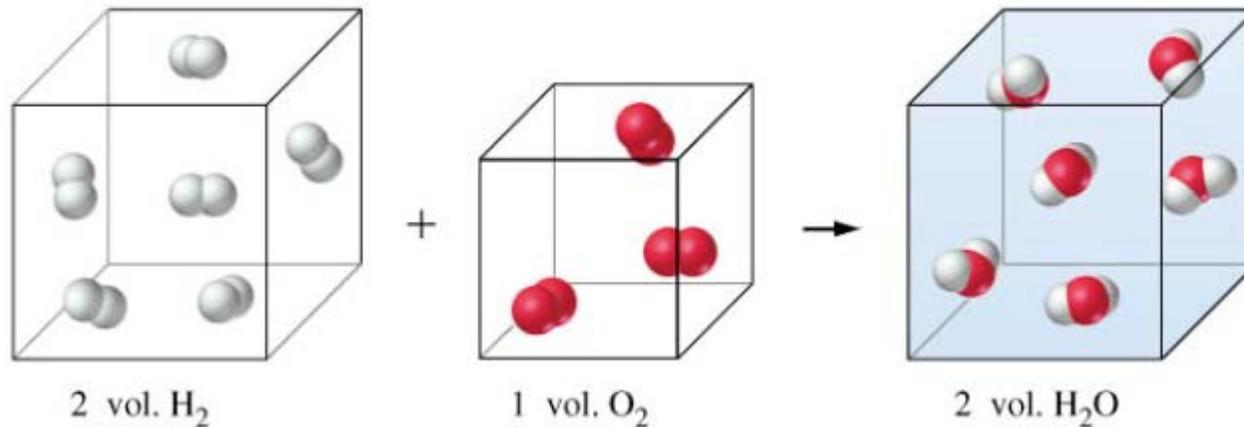
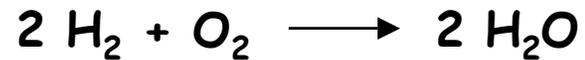
“La pressione di una determinata quantità di gas, mantenuta a volume costante, è direttamente proporzionale alla temperatura.”



$$(P/T) = \text{costante (a } V \text{ ed } n \text{ costante)}$$

Leggi fondamentali dei gas: principio di Avogadro

“Il volume occupato da un gas, a pressione e temperatura costante, è direttamente proporzionale al numero di moli di gas presenti.”



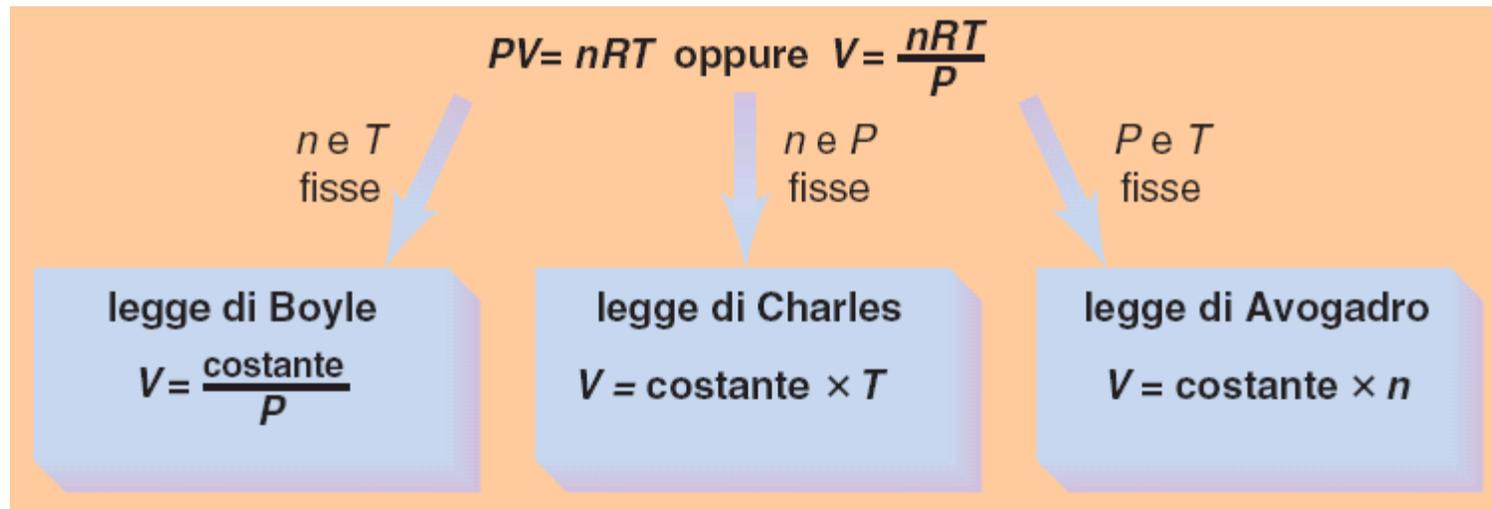
$(V/n) = \text{costante}$ (a P e T costante)

Equazione di stato dei gas perfetti

Si definisce gas **ideale** o **perfetto** quel gas il cui volume molecolare è trascurabile rispetto a quello del contenitore e le cui interazioni tra particelle sono nulle.

Un gas reale si avvicina alla condizione di idealità a basse pressioni ed alte temperature.

$$P V = n R T$$



La costante di proporzionalità **R** (costante universale dei gas) vale $0.082 \text{ (atm} \times \text{L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1})$ oppure $8.31 \text{ (J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1})$

L'equazione di stato dei gas perfetti permette di calcolare il volume occupato da una mole di un qualsiasi gas a un definito valore di pressione e temperatura.

In condizioni normali, $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (273.15 K) e $P = 1\text{ atm}$, il volume molare di un gas corrisponde a:

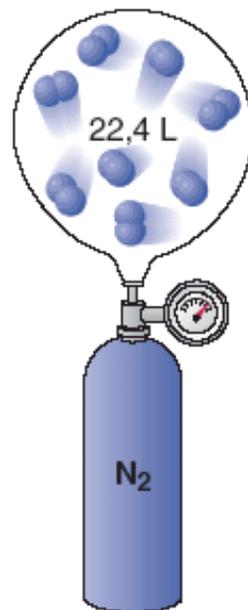
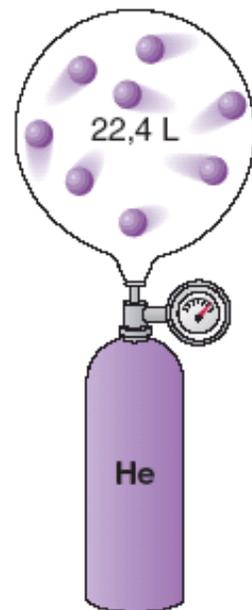
$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 0.082 \times 273.15}{1} = 22.414\text{ L}$$

L'equazione di stato dei gas perfetti è molto importante per correlare volumi/pressioni/moli di reagenti o prodotti gassosi coinvolti in una reazione chimica.

L'equazione di stato permette anche di determinare la densità di un gas ideale:

$$d = \frac{m}{V} \quad ; \quad PV = nRT \quad ; \quad PV = \frac{m}{PM} RT \quad ; \quad \frac{m}{V} = \frac{P \times PM}{RT}$$

la densità di un gas aumenta all'aumentare della pressione e al diminuire della temperatura (analogamente a quanto accade per un liquido)



$n = 1 \text{ mol}$	$n = 1 \text{ mol}$	$n = 1 \text{ mol}$
$P = 1 \text{ atm (760 mmHg)}$	$P = 1 \text{ atm (760 mmHg)}$	$P = 1 \text{ atm (760 mmHg)}$
$T = 0 \text{ }^\circ\text{C (273 K)}$	$T = 0 \text{ }^\circ\text{C (273 K)}$	$T = 0 \text{ }^\circ\text{C (273 K)}$
$V = 22,4 \text{ L}$	$V = 22,4 \text{ L}$	$V = 22,4 \text{ L}$
numero di particelle di gas $= 6,022 \times 10^{23}$	numero di particelle di gas $= 6,022 \times 10^{23}$	numero di particelle di gas $= 6,022 \times 10^{23}$
massa = 4,003 g	massa = 28,02 g	massa = 32,00 g
$d = 0,179 \text{ g/L}$	$d = 1,25 \text{ g/L}$	$d = 1,43 \text{ g/L}$

Miscele di gas non reagenti

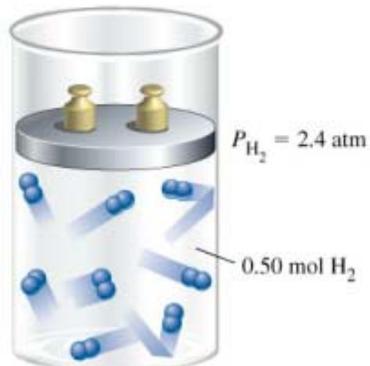
I gas rispondono tutti alla stessa maniera alle variazioni di P , T o V e ciò rende ininfluyente il sapere se le molecole del gas appartengono o no alla stessa specie. Una miscela di gas non reagenti (cioè che non reagiscono tra di loro) può essere trattata come un gas puro.

La **pressione parziale** di un gas è la pressione che esso eserciterebbe se occupasse da solo il recipiente; la **pressione totale** di una miscela di gas è la somma delle pressioni parziali (**Legge di Dalton delle pressioni parziali**).

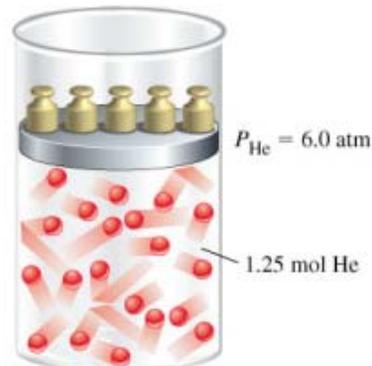
Esempio:
Miscela a
2 componenti

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B \quad P_A = \frac{n_A RT}{V} \quad ; \quad P_B = \frac{n_B RT}{V} \quad P_{\text{tot}} = \frac{(n_A + n_B) RT}{V}$$

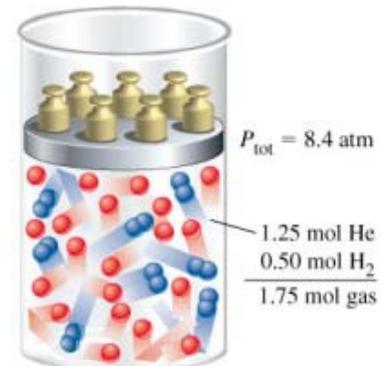
$$\chi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad P_A = \chi_A P_{\text{tot}}$$



(a) 5.0 L a 20 °C



(b) 5.0 L a 20 °C



(c) 5.0 L a 20 °C

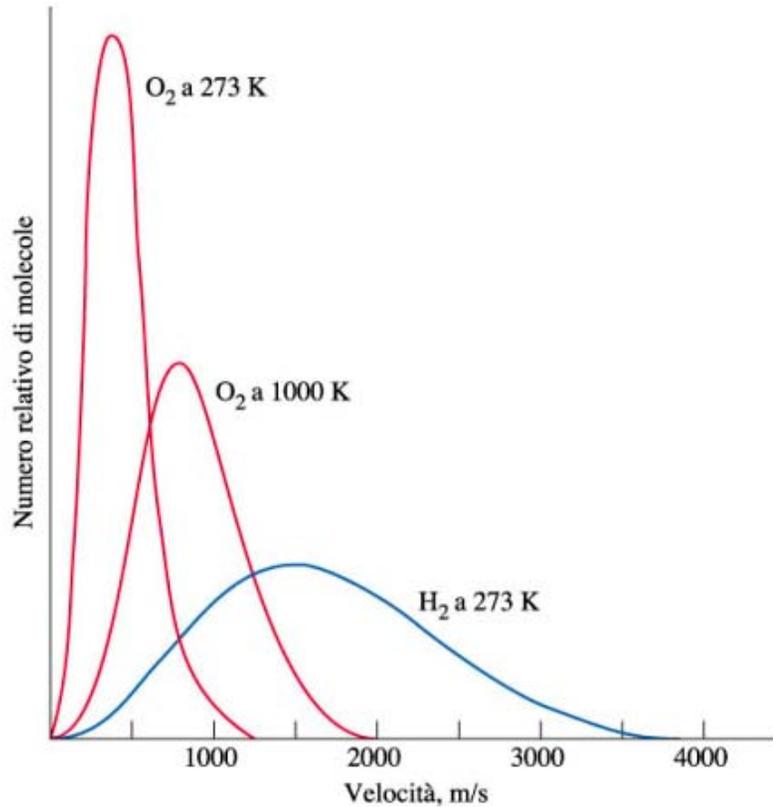
Teoria cinetica molecolare dei gas

Rappresenta il tentativo di descrivere su scala molecolare (o atomica) il comportamento macroscopico dei gas e le grandezze che lo caratterizzano.

Si basa sui seguenti punti:

- i gas consistono di particelle la cui separazione è molto più grande delle loro dimensioni
- le particelle di gas sono in continuo movimento, rapido e casuale
- l'energia cinetica media delle particelle gassose è determinata dalla temperatura del gas. Tutte le particelle, indipendentemente dalla loro massa, hanno la stessa energia cinetica media alla stessa temperatura
- le particelle di gas collidono l'una con l'altra e con le pareti del recipiente in cui si trovano senza perdita di energia (urti elastici)

Teoria cinetica molecolare dei gas: definizione di temperatura

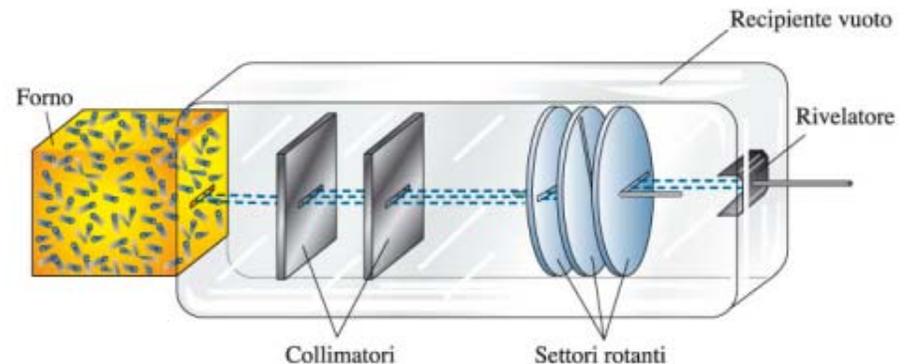
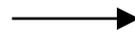


La temperatura è una misura della velocità media delle particelle del gas.

Aumentando la temperatura, aumenta la velocità media ed aumenta in particolare il numero delle particelle che si muovono più velocemente.

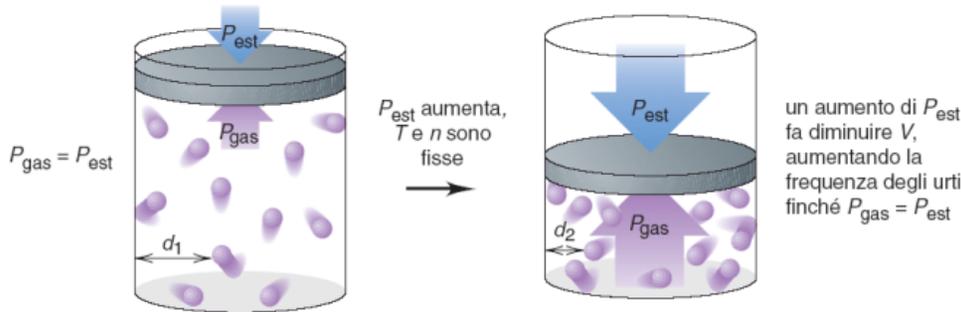
L'energia cinetica media è fissata dalla temperatura, ma la velocità media delle particelle è inversamente proporzionale alla massa delle particelle.

Per determinare la distribuzione delle velocità...



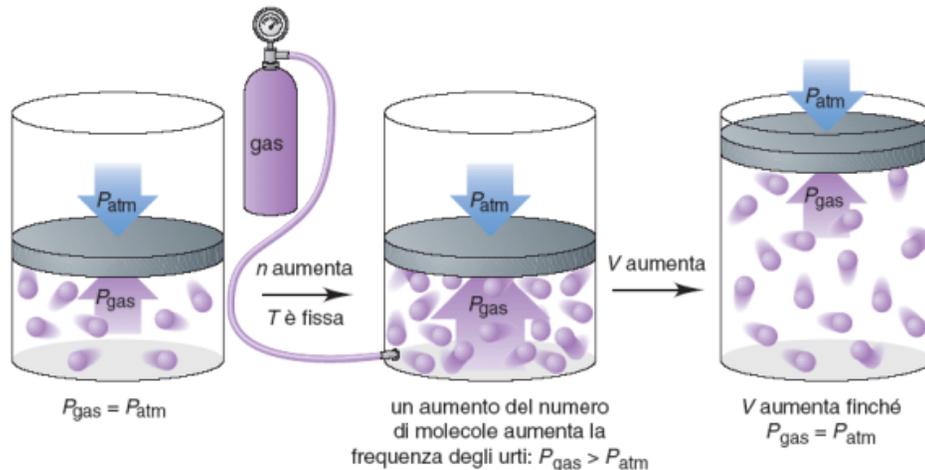
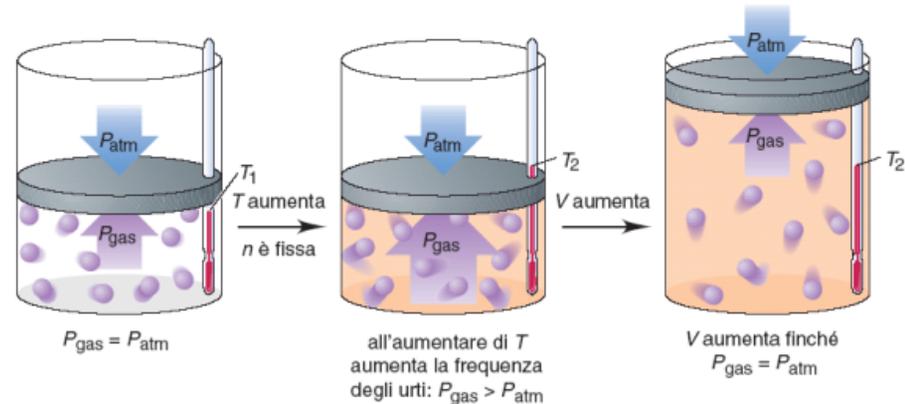
Teoria cinetica molecolare dei gas: definizione di pressione

Secondo la teoria cinetica la pressione è proporzionale al numero di urti delle particelle contro le pareti del contenitore.



Legge di Boyle

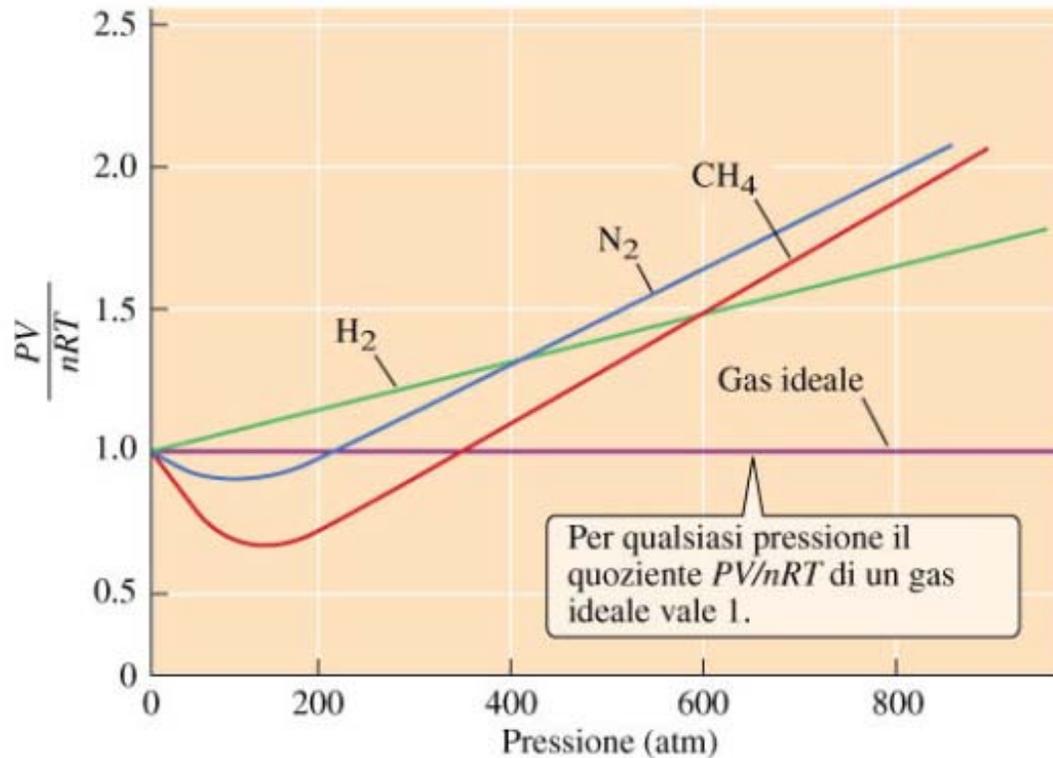
Legge di Charles



Principio di Avogadro

Gas reali

I gas reali mostrano un comportamento diverso da quello ideale a pressioni elevate:



All'aumentare della pressione, le particelle del gas si avvicinano tra loro a distanze prossime alle loro dimensioni e le interazioni diventano piuttosto forti ed il comportamento non è più ideale.

L'equazione di stato dei gas perfetti è stata modificata per poter essere utilizzata per i gas reali (equazione di van der Waals):

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Correzione per le forze
Intermolecolari.

La pressione del gas reale
è minore di quella ideale

Correzione per il
volume molare.

Il volume a disposizione del gas è
quello del contenitore meno quello
occupato dalle particelle

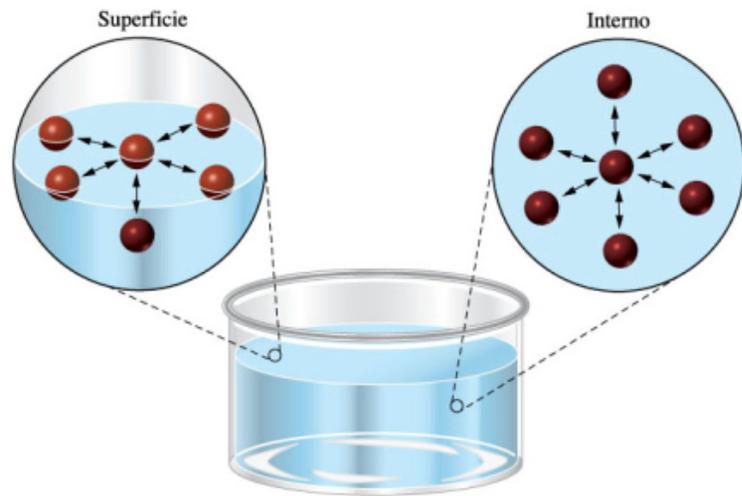
a e **b** sono due costanti che dipendono dal gas

Gli stati di aggregazione della materia: i liquidi

Dei 3 stati di aggregazione, lo stato liquido è quello meno compreso a livello molecolare. Il grado di disordine non è così elevato come nei gas ma è molto superiore a quello dei solidi. Inoltre il disordine non è omogeneamente distribuito nel campione.

Nonostante questa carenza, le proprietà macroscopiche dei liquidi sono ben note:

- **tensione superficiale**: è l'energia necessaria per aumentare di una quantità unitaria (es. 1 m^2) l'area superficiale di un liquido



Sostanza	Formula	Tensione superficiale (J/m^2) a 20°C	Forza(e) principale(i)
Etere dietilico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$1,7 \times 10^{-2}$	Dipolo-dipolo; dispersione
Etanolo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$2,3 \times 10^{-2}$	Legame idrogeno
Butanolo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$2,5 \times 10^{-2}$	Legame idrogeno; dispersione
Acqua	H_2O	$7,3 \times 10^{-2}$	Legame idrogeno
Mercurio	Hg	48×10^{-2}	Legame metallico



L'acqua ha un menisco concavo a causa delle forze adesive (legami a H) tra acqua e vetro.

Il Hg ha un menisco convesso poiché le forze coesive tra gli atomi di Hg sono superiori a quelli tra Hg e vetro



- **capillarità**: un liquido in uno spazio ristretto si comporta in apparente contrasto alle ordinarie leggi della statica dei fluidi risalendo nello spazio (per. es in un tubo capillare). Questo fenomeno è dovuto ad una competizione tra le forze intermolecolari del liquido (forze coesive) e quelle con le pareti del tubo (forze adesive)

- **viscosità**: costituisce la resistenza allo scorrimento tra le molecole di un liquido. E' anch'essa legata alle forze intermolecolari. Diminuisce all'aumentare della temperatura. Dipende anche dalla forme delle molecole.

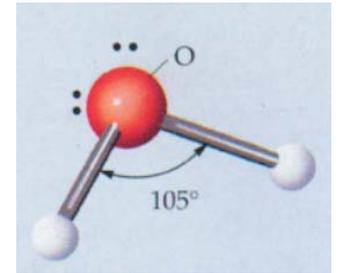
H₂O

Temperatura (°C)	Viscosità (N · s/m ²)*
20	1,00 × 10 ⁻³
40	0,65 × 10 ⁻³
60	0,47 × 10 ⁻³
80	0,35 × 10 ⁻³

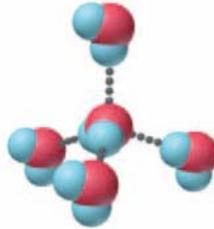
L'unicità dell'acqua

L'acqua è una sostanza con proprietà e caratteristiche uniche.

È una molecola polare a geometria angolare (angolo di legame 105°)



Forma forti legami a idrogeno

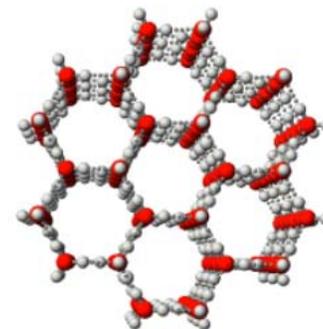


Ha un elevato potere solvente a causa della sua elevata polarità. Può sciogliere solidi ionici (formazione di legami ione-dipolo), sostanze non ioniche polari (es. zuccheri, alcol a basso PM mediante formazione di legami a H), gas apolari (interazioni dipolo-dipolo indotto).

Ha un elevatissimo calore specifico ed un elevato calore di vaporizzazione. Entrambe queste proprietà sono molto importanti per la nostra esistenza.

Ha un'elevata tensione superficiale ed alta capillarità

La densità allo stato liquido è più alta dello stato solido



Gli stati di aggregazione della materia: i solidi

I solidi si possono suddividere in due classi principali:

- **solidi cristallini**, che hanno generalmente una forma ben definita perché gli atomi, le molecole o gli ioni che li compongono sono disposti ordinatamente nello spazio

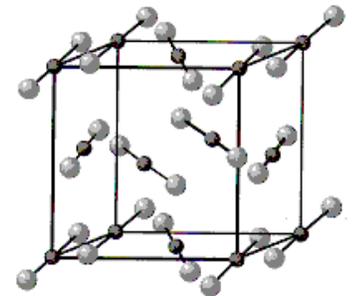
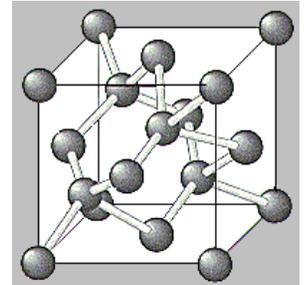
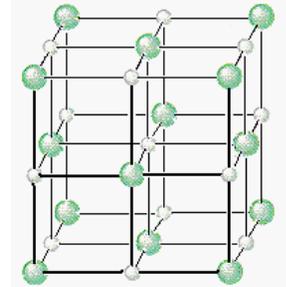
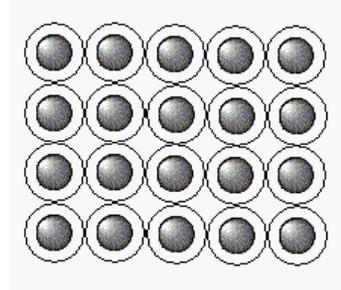


Cristalli di CuSO_4

- **solidi amorfi**, che hanno forme mal definite perché sono privi di ordine a livello molecolare (es. vetri, materiali plastici, gomme,...). Non possiedono una T fusione definita

Solidi cristallini

- **solidi metallici**: sono costituiti da cationi metallici tenuti insieme da un mare di elettroni (vedi legame metallico); malleabili, duttili, conducono l'elettricità ed il calore
- **solidi ionici**: sono costituiti da ioni legati da legame ionico (sali); duri, fragili, punti di fusione ed ebollizione elevati quelli solubili in acqua danno soluzioni che conducono l'elettricità
- **solidi covalenti o reticolari**: sono costituiti da atomi legati tra loro da legami covalenti; duri, fragili, punti di fusione ed ebollizione elevatissimi, insolubili in acqua
- **solidi molecolari o atomici**: sono costituiti da molecole (o atomi) distinte congiunte tra loro da forze intermolecolari deboli (es. CO_2); punti di fusione ed ebollizione relativamente bassi, fragili se puri.

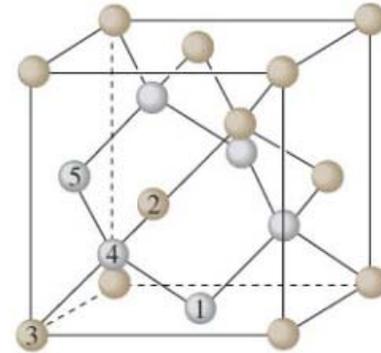
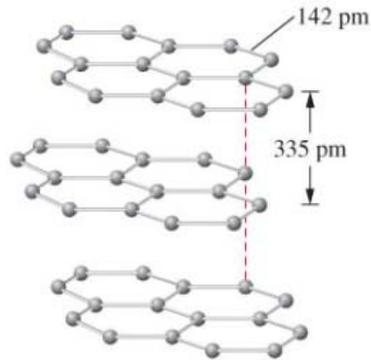


Solidi cristallini

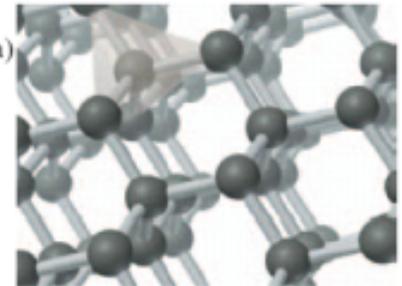
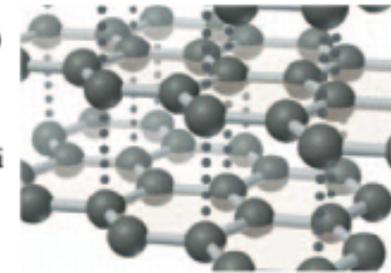
	Particelle	Forze interparticellari	Comportamento fisico	Esempi [temperatura di fusione, °C]
Solidi atomici	Atomi	Forze di dispersione	Teneri, temperatura di fusione molto bassa, cattivi conduttori termici ed elettrici	Gruppo 8A(18) [Ne -249 a Rn -71]
Solidi molecolari	Molecole	Forze di dispersione, forze dipolo dipolo, legami idrogeno	Piuttosto teneri, temperature di fusione da basse a moderate, cattivi conduttori termici ed elettrici	<i>Non polare*</i> O ₂ [-219], C ₄ H ₁₀ [-138] Cl ₂ [-101], C ₆ H ₁₄ [-95] P ₄ [44,1] <i>Polare</i> SO ₂ [-73], CHCl ₃ [-64] HNO ₃ [-42], H ₂ O [0,0] CH ₃ COOH [17]
Solidi ionici	Ioni positivi e negativi	Attrazione ione-ione	Duri e fragili, temperatura di fusione alta, buoni conduttori termici ed elettrici quando nello stato fuso	NaCl [801] CaF ₂ [1423] MgO [2852]
Solidi metallici	Atomi	Legame metallico	Da teneri a duri, temperatura di fusione da bassa a molto alta, eccellenti conduttori termici ed elettrici, malleabili e duttili	Na [97,8] Zn [420] Fe [1535]
Solidi reticolari	Atomi	Legame covalente	Molto duri, temperatura di fusione molto alta, di solito cattivi conduttori termici ed elettrici	SiO ₂ (quarzo) [1610] C(diamante) [~4000]

Solidi cristallini: il carbonio

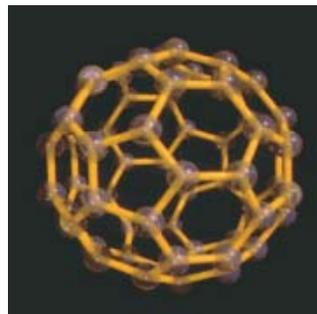
Solidi covalenti



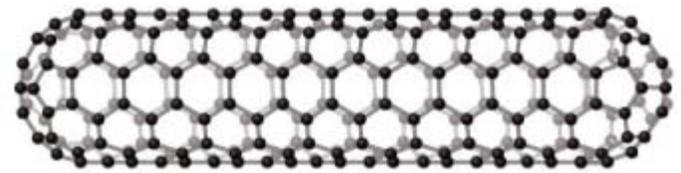
Proprietà	Grafite	Diamante
Densità (g/cm ³)	2,27	3,51
Durezza	<1 (molto tenera)	10 (la sostanza più dura)
Temperatura di fusione (K)	4100	4100
Colore	Nero lucente	Trasparente incolore
Conduktività elettrica	Alta (lungo i piani reticolari)	Nulla
ΔH_{comb}^0 (kJ/mol)	-393,5	-395,4
ΔH_f^0 (kJ/mol)	0 (stato standard)	1,90



Solidi molecolari



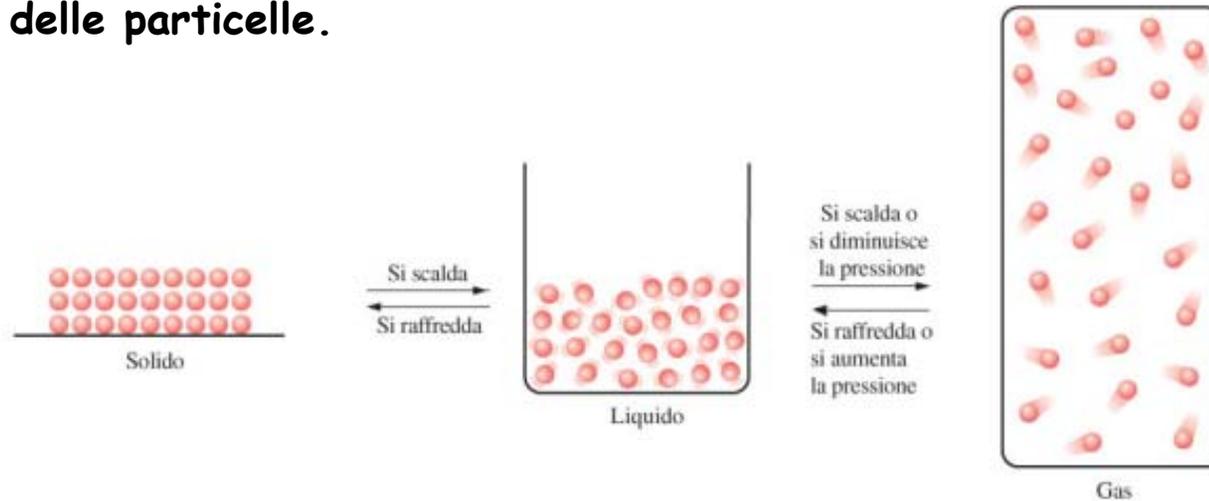
Fullereni



Nanotubi

Transizioni di fase

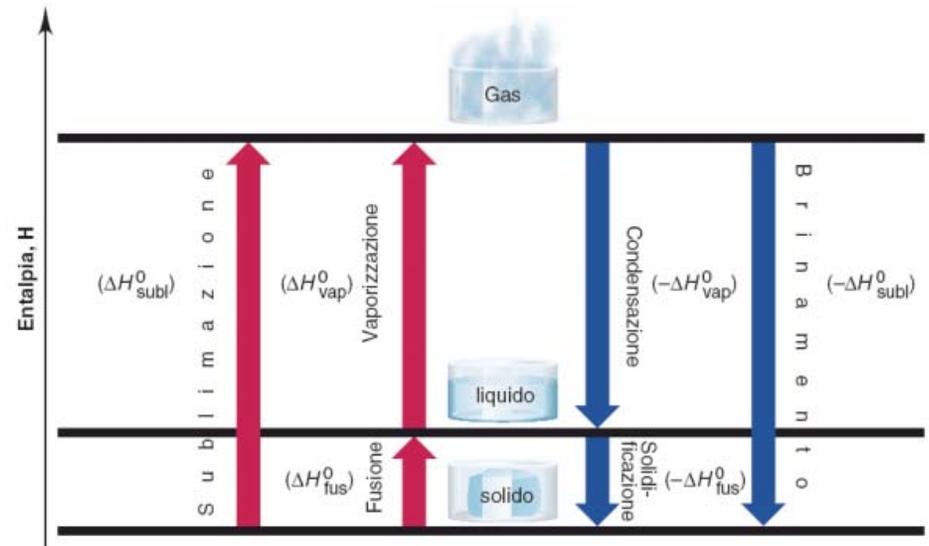
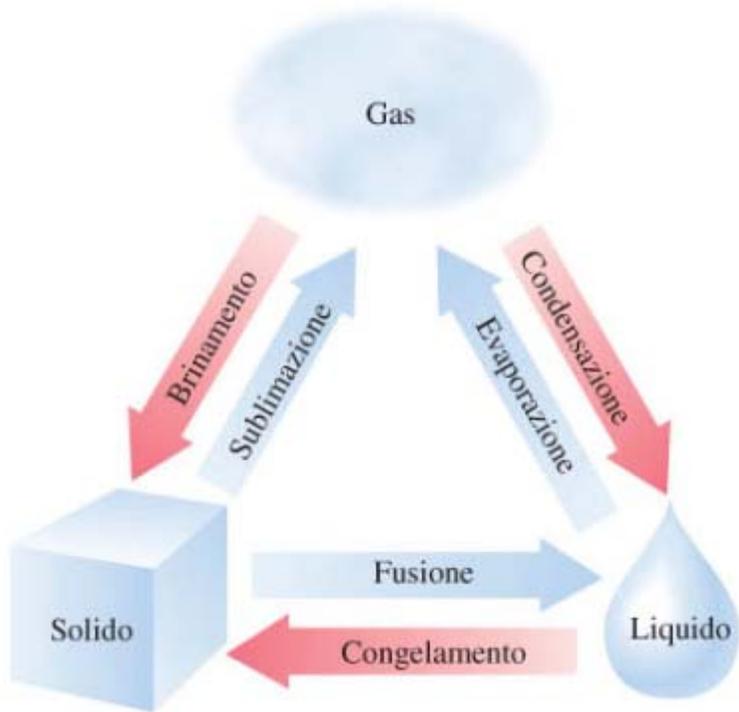
Il fatto che una sostanza si trovi nello stato gassoso, liquido o solido è il risultato tra l'energia dei legami intermolecolari che tendono a unire le particelle e la loro energia cinetica che tende ad allontanarle. L'energia cinetica media di un sistema è direttamente proporzionale alla temperatura. L'aumento della temperatura facilita il distacco delle particelle.



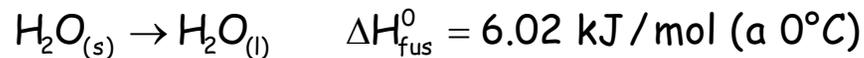
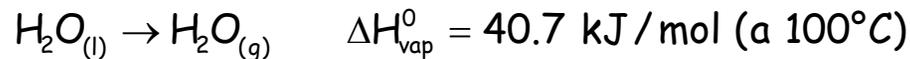
Nello stato gassoso l'energia di attrazione è inferiore rispetto a quella cinetica

Nello stato liquido l'energia di attrazione è più elevata, ma l'energia cinetica consente ancora alle particelle di muoversi in modo casuale

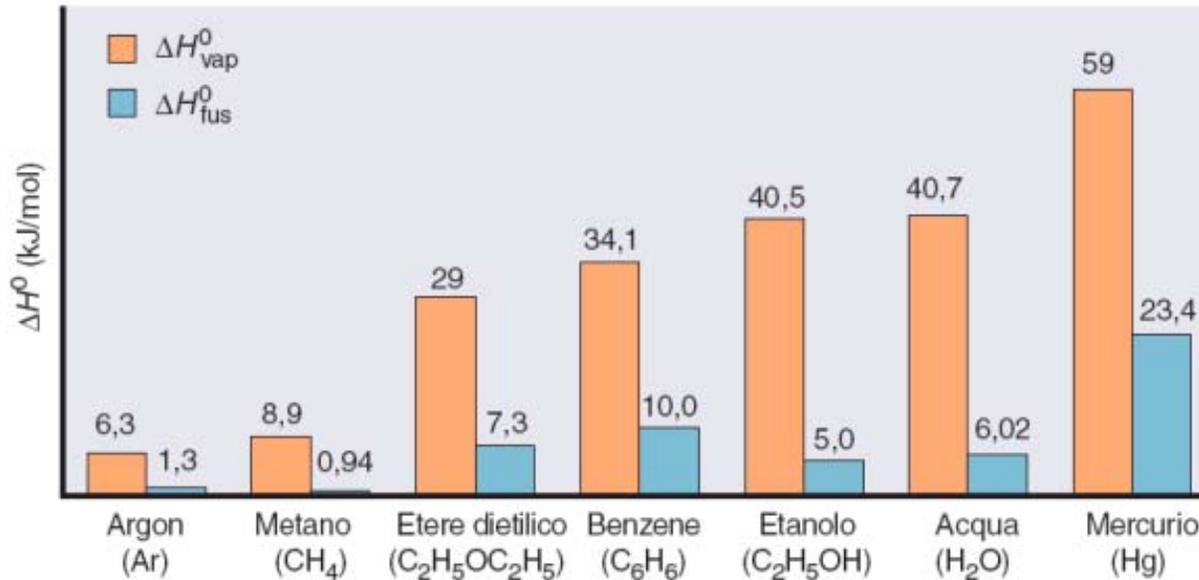
Nello stato solido le forze di attrazioni prevalgono e le particelle possono soltanto oscillare attorno alle loro posizioni



In una sostanza pura ogni transizione di fase avviene ad una ben definita pressione e temperatura ed è accompagnata da una specifica variazione energetica che di norma è misurata alla pressione di 1 atm e alla temperatura della transizione



Di norma per una sostanza pura $\Delta H_{\text{fus}}^0 < \Delta H_{\text{vap}}^0$



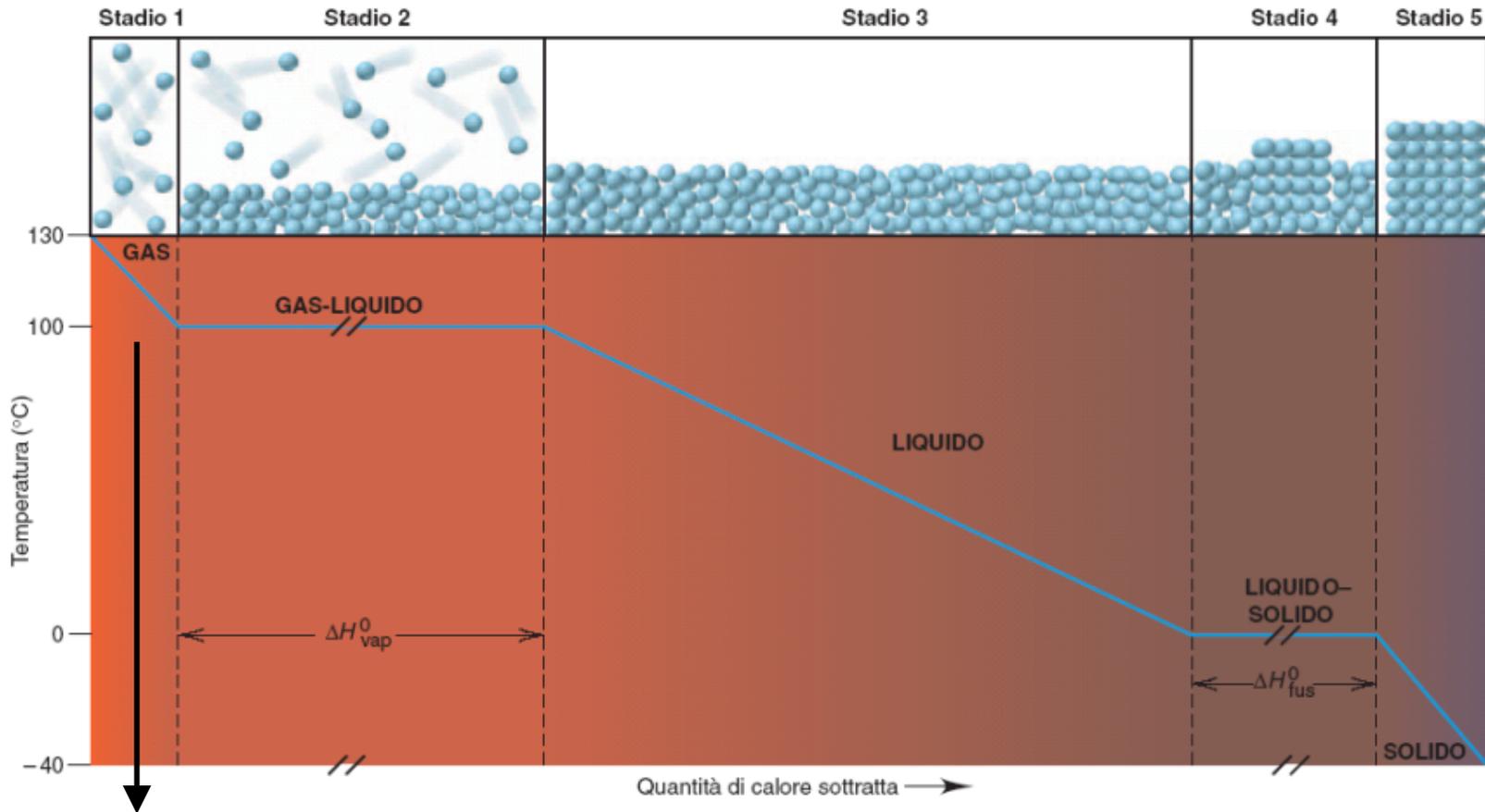
Per alcune sostanze (es. CO_2) riscaldando il solido (ghiaccio secco) a pressione atmosferica si passa direttamente alla fase gassosa. Questo processo è detto **sublimazione** (il processo inverso è il **brinamento**).

L'energia coinvolta nel processo di sublimazione è la somma del calore di fusione e quello di vaporizzazione:

$$\Delta H_{\text{sub}}^0 = \Delta H_{\text{fus}}^0 + \Delta H_{\text{vap}}^0$$

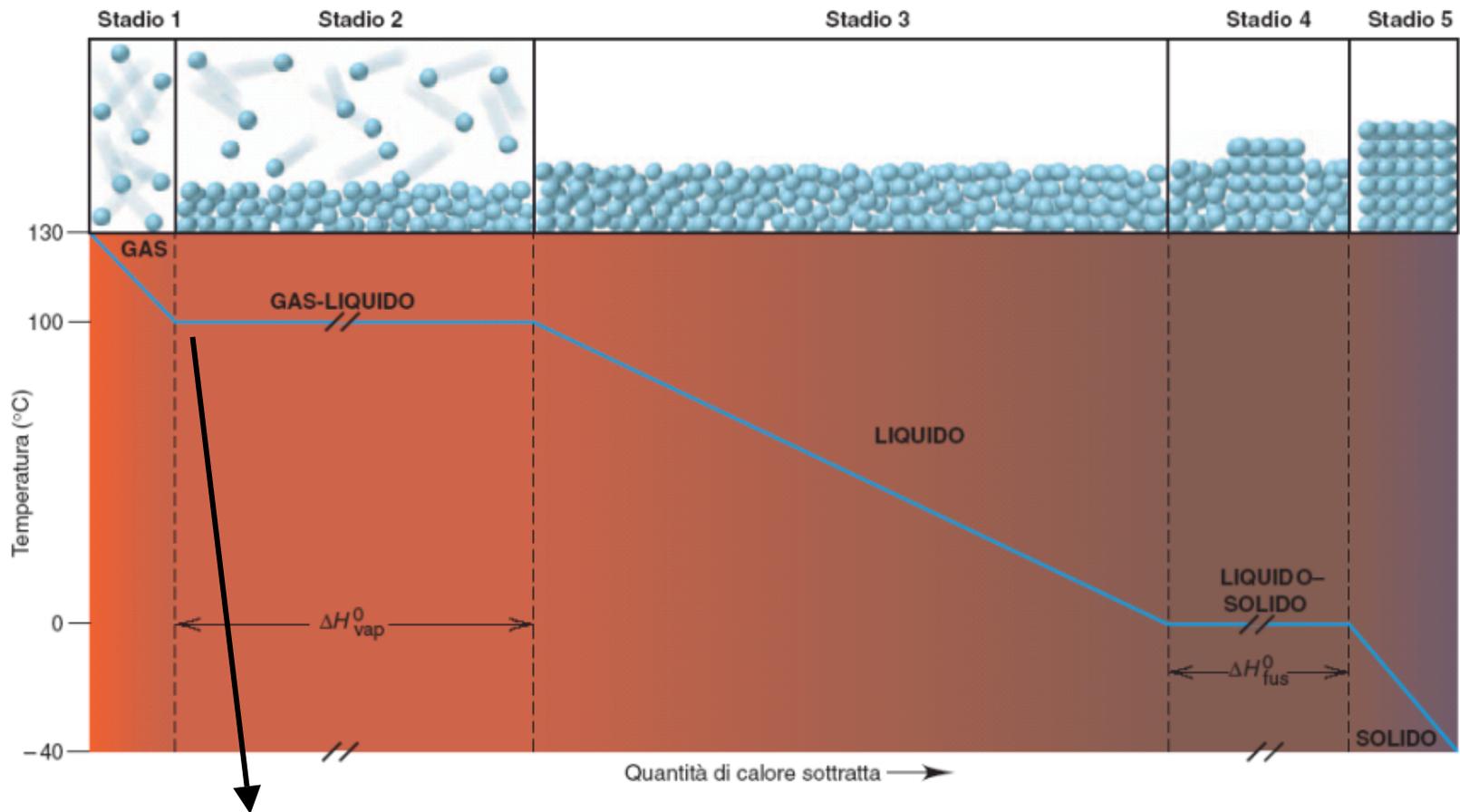
$$\Delta H_{\text{brin}}^0 = -\Delta H_{\text{sub}}^0$$

Curva di raffreddamento/riscaldamento dell'acqua a pressione atmosferica

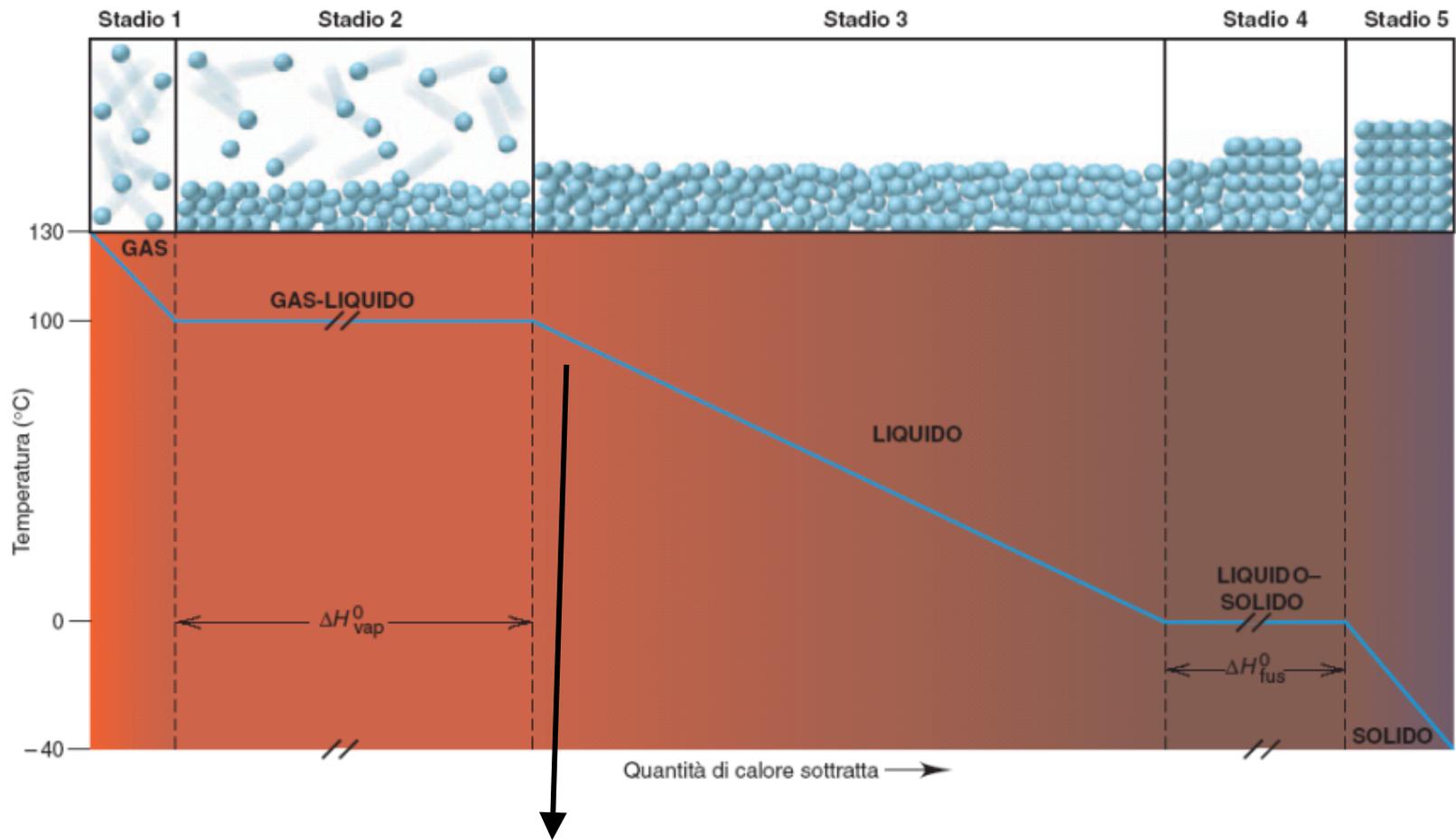


Stadio 1: raffreddamento dell'acqua gassosa da 130 °C a 100°C. La quantità di calore che viene sottratta è $n \times C_{\text{acqua}(g)} \times \Delta T$, dove n è il numero di moli, $C_{\text{acqua}(g)}$ è il calore specifico molare dell'acqua gassosa e ΔT è la differenza di temperatura.

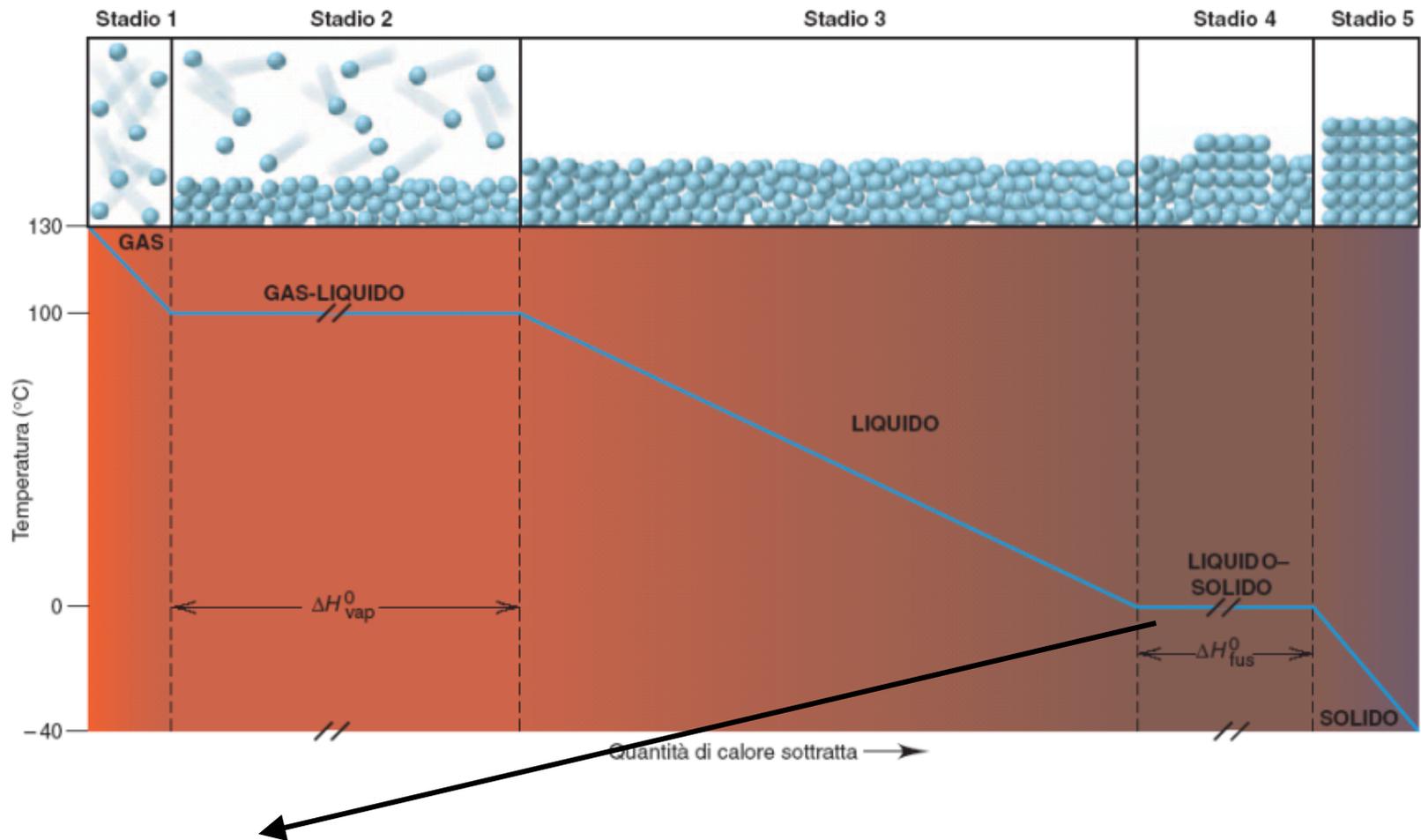
Poiché ΔT è negativa (100 - 130 = -30), il calore sarà negativo cioè fuoriesce dal sistema.



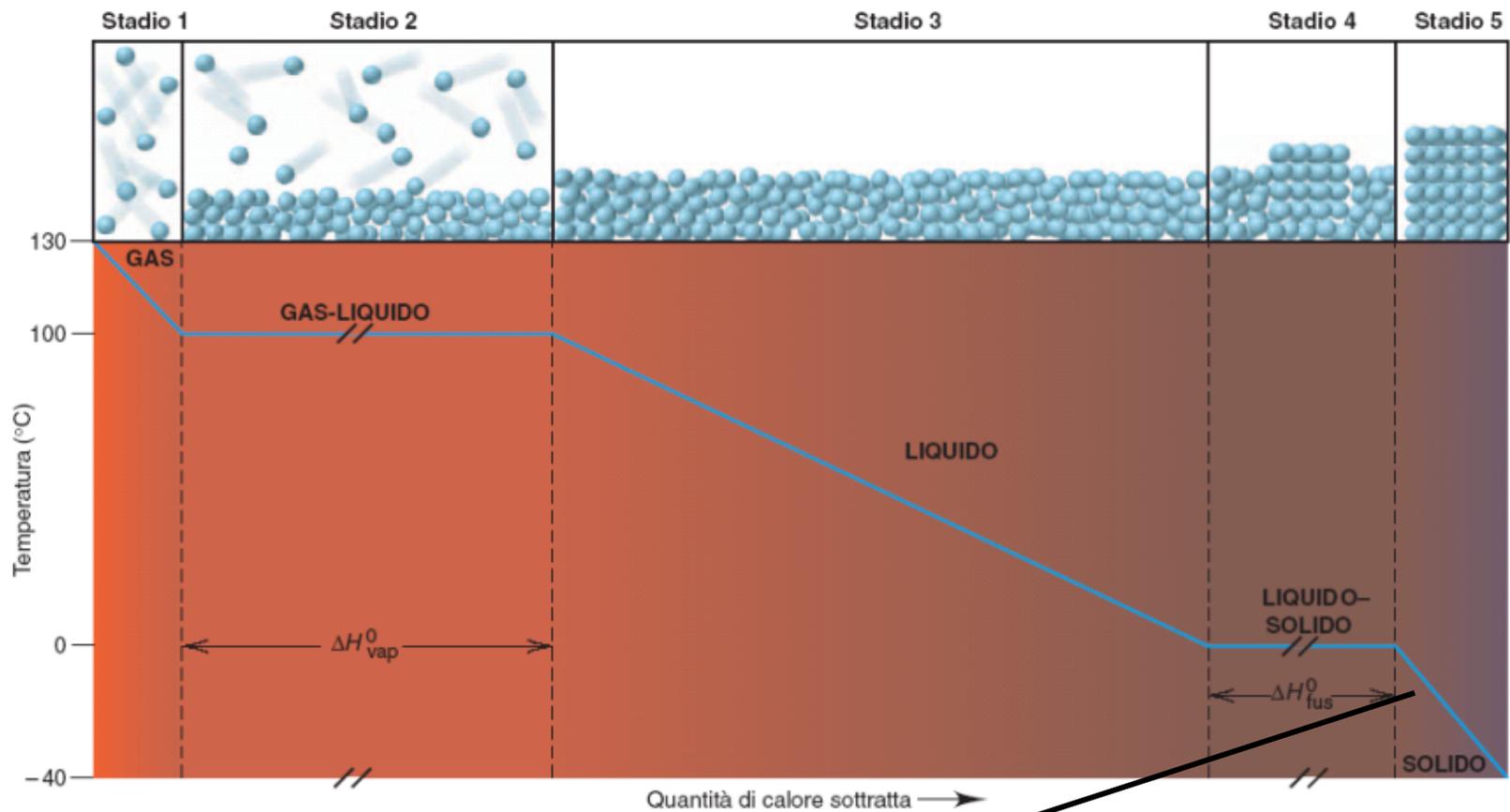
Stadio 2: condensazione dell'acqua a 100 °C. A questa temperatura l'energia cinetica è minore e le molecole di acqua iniziano a rimanere "invischiate". Continuando a raffreddare il sistema un numero superiore di molecole passano allo stato liquido, ma la temperatura rimane costante poichè l'energia cinetica media non varia. Quella che varia (diminuendo) è l'energia potenziale del sistema poiché le molecole si attraggono e si avvicinano tra di loro. Il calore rilasciato è $n \times \Delta H_{\text{cond}}^0 = -(n \times \Delta H_{\text{vap}}^0)$



Stadio 3: raffreddamento dell'acqua liquida. Analogamente allo stadio 1 la temperatura si abbassa fino a 0 °C e la quantità di calore che viene sottratta è pari a $n \times C_{\text{acqua(l)}} \times \Delta T$.



Stadio 4: solidificazione dell'acqua a 0 °C. A questa temperatura l'energia cinetica è tale che alcune molecole si legano fortemente tra di loro. Analogamente allo stadio 2 durante la transizione di fase la temperatura rimane costante sino a che tutta la massa di acqua non si trova allo stato solido. Il calore rilasciato è $n \times \Delta H^{\circ}_{\text{solid}} = -(n \times \Delta H^{\circ}_{\text{fus}})$

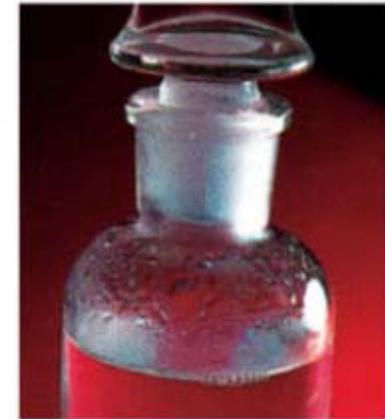
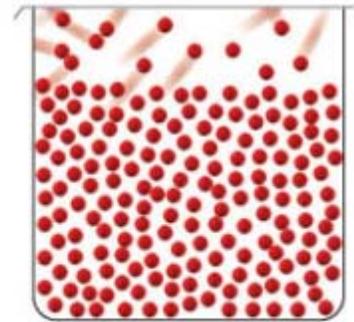
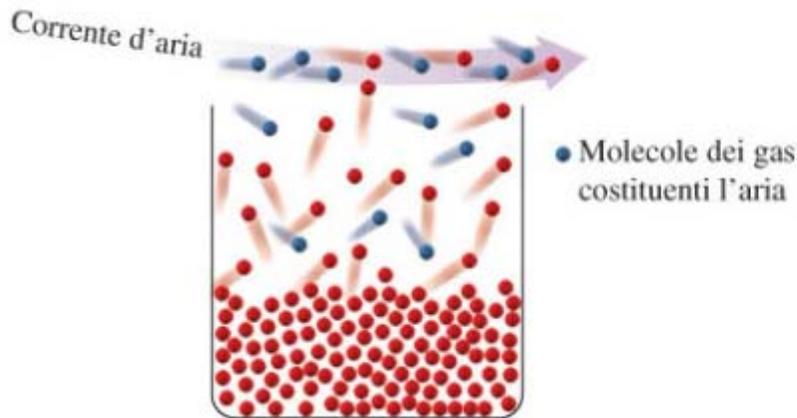


Stadio 5: raffreddamento dell'acqua solida. Analogamente agli stadi 1 e 3 la sottrazione di calore riduce l'energia cinetica media del sistema e la temperatura si abbassa. La quantità di calore che viene sottratta è pari a $n \times C_{\text{acqua(s)}} \times \Delta T$.

Le transizioni da fase sono processi dinamici di equilibrio

Equilibrio liquido-gas

Un liquido evapora continuamente da un recipiente



Se il recipiente è aperto l'evaporazione continua fino a che tutto il liquido evapora perché le molecole gassose vengono continuamente rimosse

Se il recipiente è chiuso si raggiunge un equilibrio dinamico in cui la velocità di evaporazione uguaglia quella di condensazione.

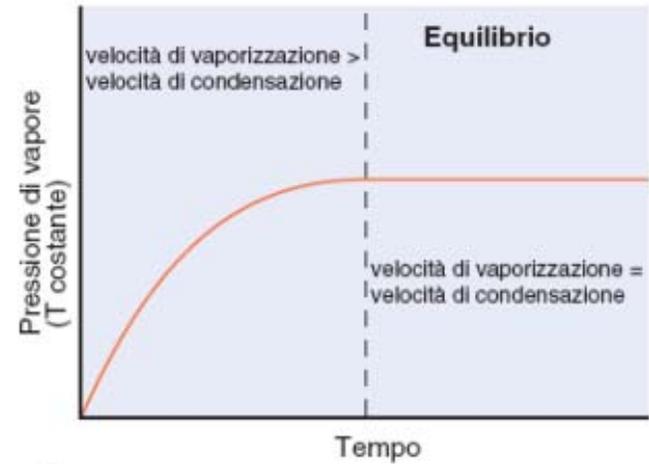
Equilibrio liquido-gas



A Le molecole nel liquido vaporizzano



B Il numero delle molecole che entrano nel liquido nell'unità di tempo è uguale al numero di quelle che ne escono



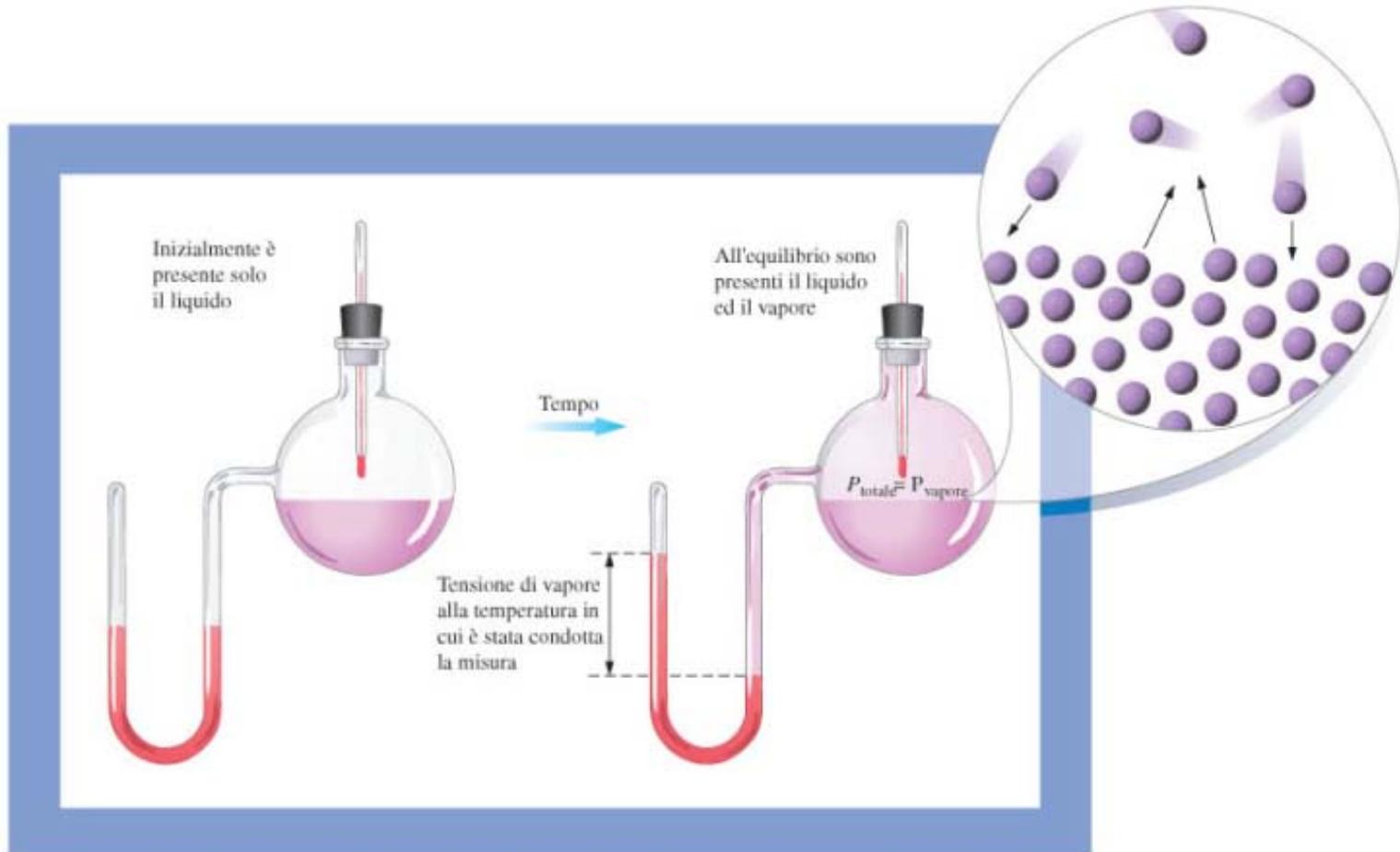
C

La pressione esercitata dal gas in equilibrio con il liquido è nota come **pressione (o tensione) di vapore**. Se all'equilibrio sottraggo o aggiungo sostanza gassosa, il sistema ritorna all'equilibrio opponendosi alla perturbazione.

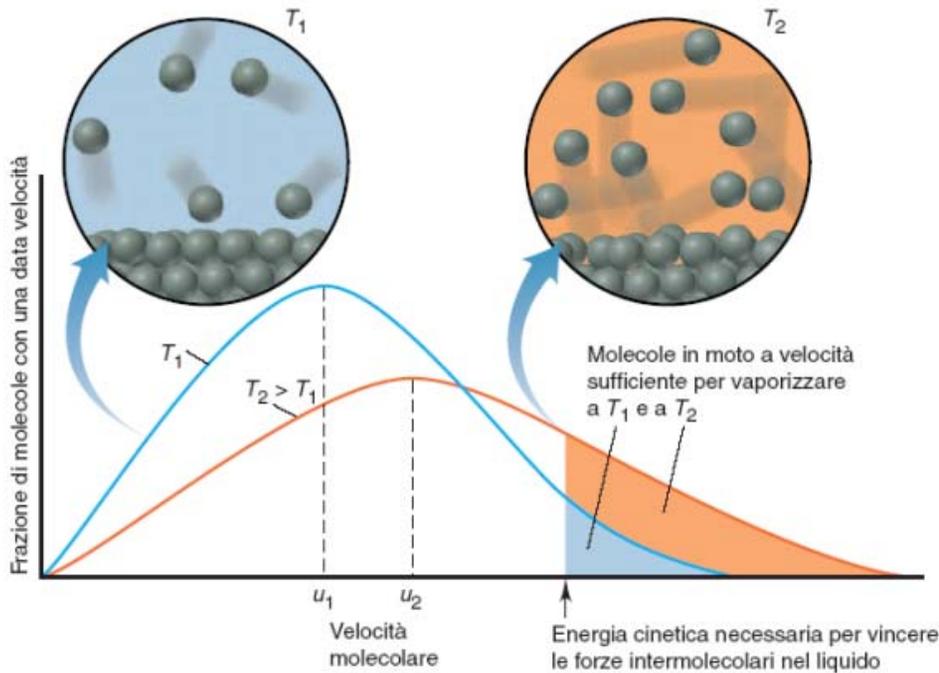
La pressione di vapore non dipende dalle dimensioni del recipiente (deve essere sufficientemente piccolo per non far evaporare tutto il liquido), è direttamente proporzionale alla temperatura e dipende dall'entità delle forze intermolecolari

Equilibrio liquido-gas

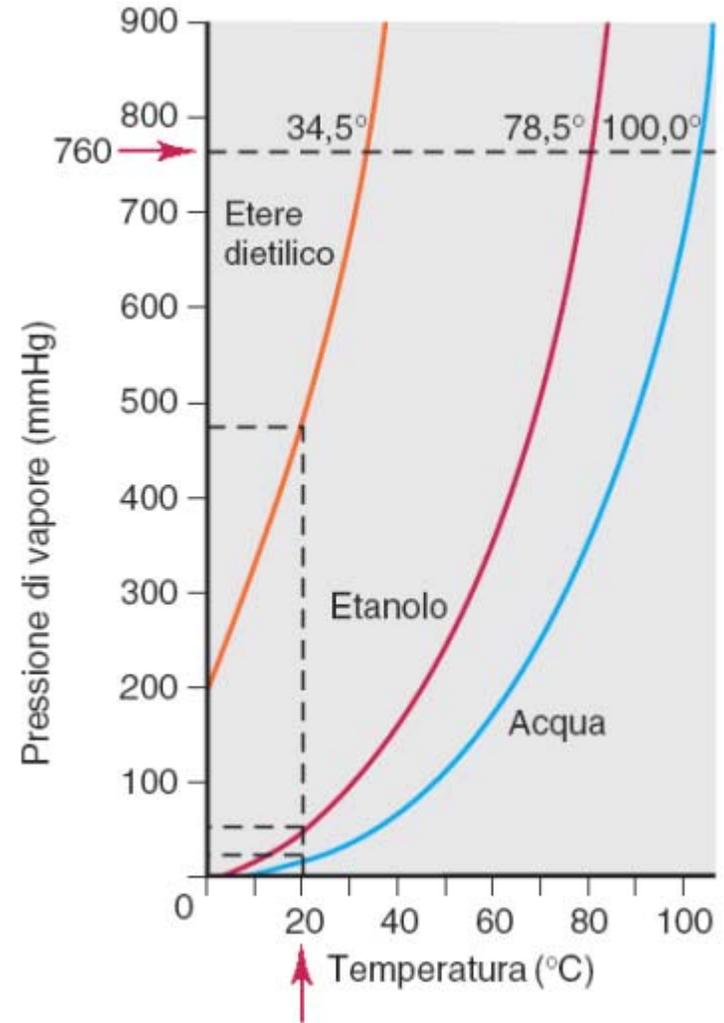
Misura della pressione di vapore



Equilibrio liquido-gas



La pressione di vapore aumenta con la T perché un numero maggiore di molecole possiedono l'energia cinetica sufficiente per abbandonare la superficie del liquido.



La temperatura a cui la pressione di vapore eguaglia quella atmosferica corrisponde alla temperatura di ebollizione.

Equilibrio solido-liquido

Anche il processo di fusione/solidificazione è un processo dinamico e alla temperatura a cui avviene solido e liquido coesistono in equilibrio.

A differenza dell'ebollizione/condensazione la pressione ha un minimo effetto sulla temperatura di fusione/solidificazione.

Equilibrio solido-gas

I solidi hanno pressioni di vapore molto più basse dei liquidi. Ci sono però alcuni solidi (CO_2 , I_2 , deodoranti solidi, ...) che riscaldati a pressione atmosferica passano direttamente dallo stato solido a quello gassoso (**sublimazione**). La pressione influenza notevolmente la temperatura della transizione solido/gas. L'andamento è simile a quello della transizione liquido/gas.

Diagrammi di stato

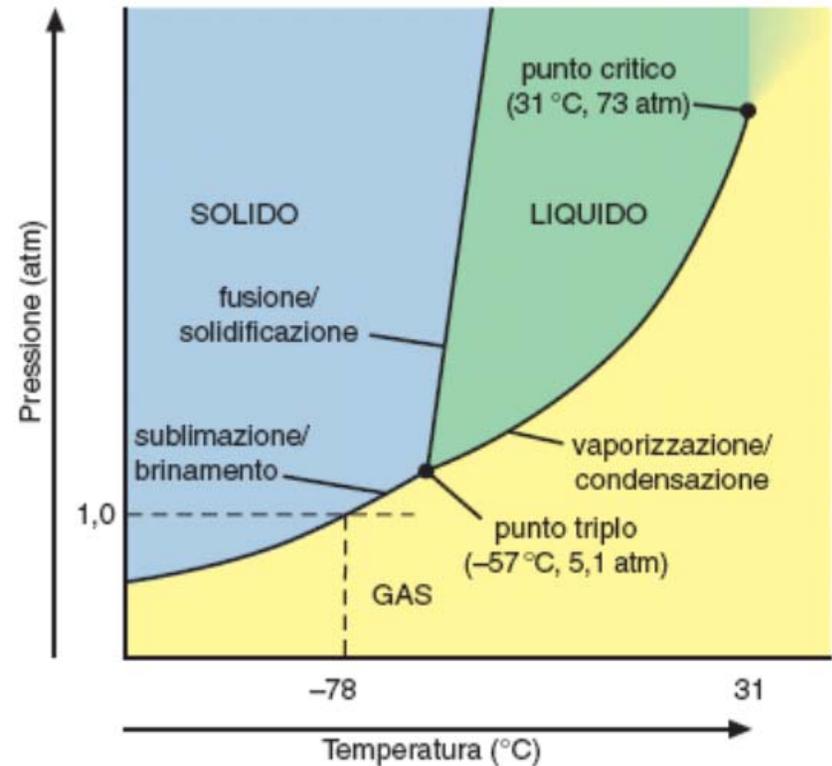
Permettono di identificare lo stato di aggregazione più stabile di una sostanza ad una data temperatura e pressione.

Un diagramma di stato ha le seguenti caratteristiche:

- **regioni del diagramma**: identificano gli stati di aggregazione della sostanza
- **curve del diagramma**: identificano le curve P/T delle transizioni di stato. In ogni punto delle curve coesistono due fasi
- **punto triplo**: identifica il punto in cui coesistono le tre fasi
- **punto critico**: identifica il punto in cui termina la curva liquido/gas. Nel punto critico liquido e solido hanno la stessa densità

A T e P superiori la sostanza si comporta come fluido supercritico con proprietà fisiche e chimiche molto particolari (si espande/contracte come un gas, ma ha le proprietà solventi di un liquido)

Esempio: CO_2



Raggiungimento del punto critico



Circa 10 °C
sotto a T_c



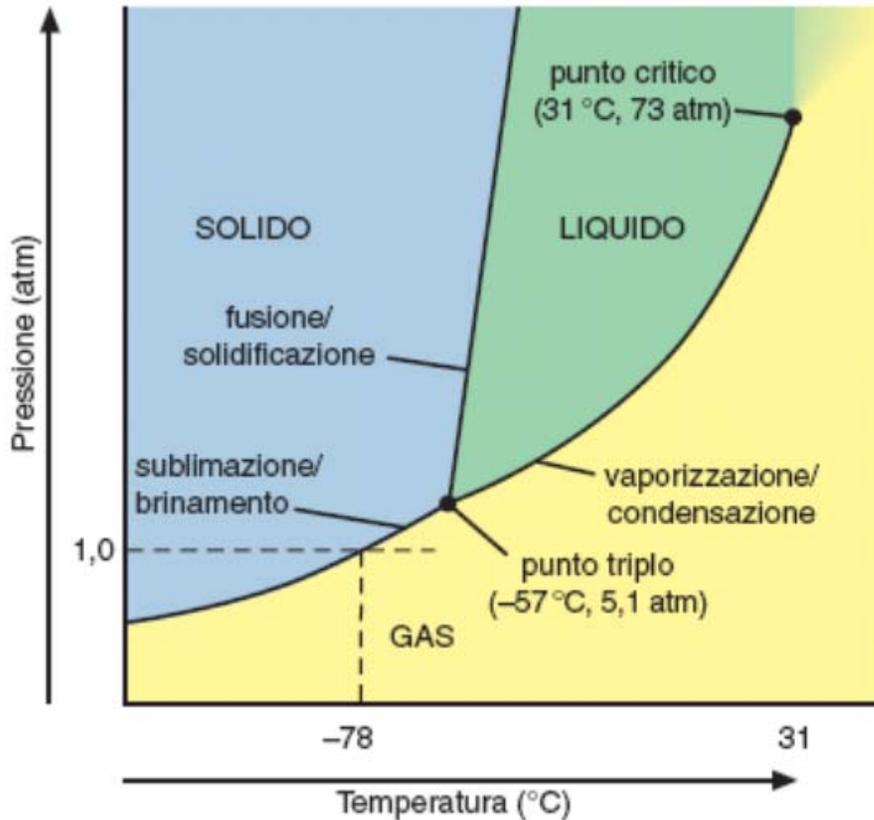
Circa 1 °C
sotto a T_c



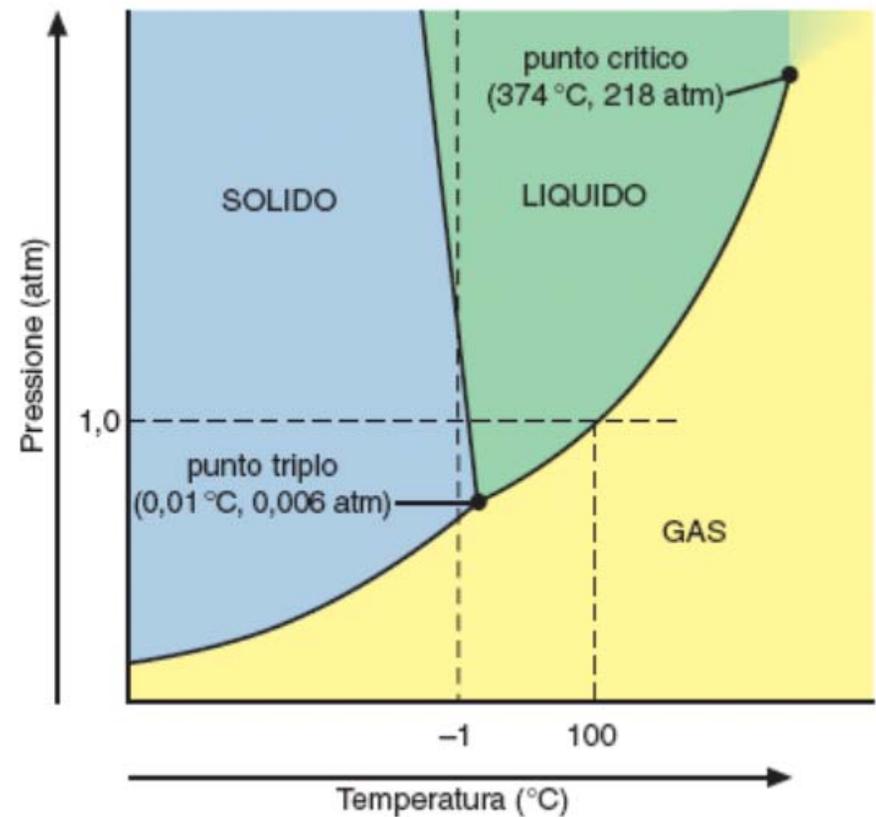
Temperatura
critica T_c

Diagrammi di stato

CO_2



H_2O



A parte le differenze nei valori di P e T delle varie fasi, il diagramma dell'acqua è caratterizzato da una pendenza negativa della curva solido-liquido.

Ciò significa che se si aumenta la pressione in un presenza dell'equilibrio solido-liquido l'acqua diventa liquida (è dovuta alla maggiore densità dell'acqua liquida a causa del legame a H).