

# CHIMICA GENERALE

# LA MATERIA E LA SUA STRUTTURA

## INTRODUZIONE

Chimica  $\Rightarrow$  studia le proprietà delle sostanze e le reazioni che le trasformano in altre sostanze.

Macroscopicamente in buona parte le sostanze ci appaiono nei tre stati fondamentali, che sono solidi, liquidi e gas. Per spiegare le proprietà macroscopiche della materia (quelle osservabili ad occhio nudo), occorre considerare il livello microscopico (atomi, molecole, ioni).

Elemento  $\Rightarrow$  stato più semplice della materia, con proprietà fisiche e chimiche esclusive. È costituito da una sola specie di atomi, e non può venir scomposto in sostanze più semplici. Gli elementi sono stati ordinati, nella tavola periodica, in base alle loro proprietà.

Sostanza pura  $\Rightarrow$  costituita da una sola specie chimica.

Composto  $\Rightarrow$  sostanza costituita da due o più elementi chimicamente legati tra loro.

Miscela  $\Rightarrow$  insieme di due o più sostanze che sono mescolate fisicamente; può essere omogenea (soluzione) o eterogenea (materiale composito).

## STRUTTURA ATOMICA

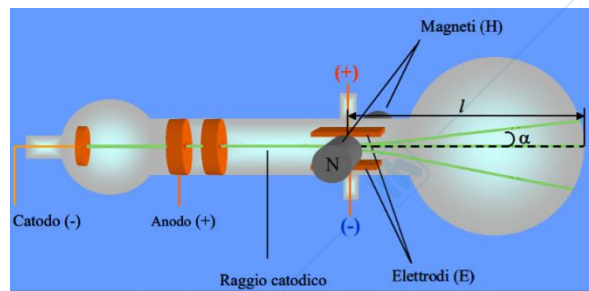
Con Democrito nasce la teoria atomica della materia. Democrito intuisce che la materia è formata da piccolissime particelle che chiama atomi.

A elaborare ulteriormente il concetto di atomo fu Dalton. Fu il primo a formulare (1803) una **TEORIA ATOMICA** basata sulle intuizioni di Democrito. Tale teoria si fonda sui seguenti postulati:

- la materia è costituita da particelle indivisibili: **ATOMI**
- l'atomo è la più piccola parte di un **ELEMENTO**
- gli atomi di un elemento sono tutti uguali
- le reazioni chimiche avvengono tra atomi interi
- in una reazione chimica gli atomi degli elementi rimangono **INALTERATI** in **NUMERO** e **QUALITÀ** (legge di Lavoisier sulla conservazione della massa  $\Rightarrow$  in tutte le reazioni chimiche la massa si conserva).

Atomo secondo Dalton  $\Rightarrow$  sferetta indivisibile di materia neutra.

## MODELLO DI THOMSON




Thomson, nel 1897, osservò che in un tubo sottovuoto, con all'estremità due elettrodi collegati ad un generatore di differenza di potenziale, si forma una scarica elettrica proveniente dal catodo. La scarica è detta «raggio catodico».

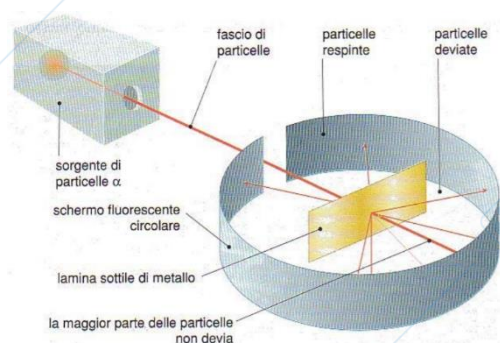
Questi raggi:

- deviano se sottoposti ad un campo magnetico esterno, quindi devono essere costituiti da particelle cariche
- sottoposti ad un campo elettrico esterno, deviano verso il polo positivo, quindi le cariche devono essere negative.

Poiché i raggi non dipendevano dalla natura del catodo Thomson comprese che queste particelle negative erano le stesse in ogni atomo. Queste particelle prendono il nome di **ELETTRONI**.

Nell'atomo di Thompson queste particelle cariche negativamente sono bilanciate da altrettante particelle cariche positivamente che prendono il nome di **PROTONI**. 

## MODELLO DI RUTHERFORD



Bombardando con particelle  $\alpha$  ( $\text{He}^{2+}$ ) una sottilissima lamina di oro, buona parte delle particelle oltrepassano la lamina d'oro, altre deflettono con una distribuzione non omogenea e qualche particella rimbalza indietro.

Se fosse valida la teoria di Thomson tutte le particelle  $\alpha$  avrebbero dovuto attraversare gli atomi di oro. Rutherford demolisce la teoria di Thomson ed introduce il modello di ATOMO NUCLEARE.

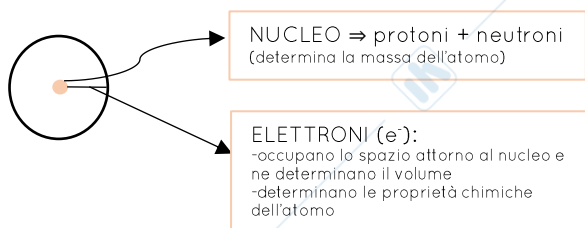
NUCLEO  $\Rightarrow$  è lo spazio molto piccolo dove si concentra gran parte della massa dell'atomo e la sua carica positiva; esso è circondato da un enorme spazio "vuoto", occupato dai soli elettroni che formano una "nuvola" di carica negativa.



## NEUTRONE: CHADWICH

Bombardando con particelle  $\alpha$  un cristallo di berillio, venne scoperta una nuova particella subatomica la cui massa è 1839 volte maggiore di quella dell'elettrone, alla quale non è associata alcuna carica elettrica. Venne chiamato NEUTRONE. Esso si trova all'interno del nucleo.

## RIEPILOGO ATOMO



raggio atomico  $\Rightarrow 10^{-8}$  cm = 1 Å = 100 pm  
raggio nucleare  $\Rightarrow 10^{-13}$  cm =  $10^{-5}$  Å =  $10^{-3}$  pm

	massa	carica elettrica
$e^-$	$9.31 \cdot 10^{-31}$ kg	$-1.6 \cdot 10^{-19}$ C
$p^+$	$1.67 \cdot 10^{-27}$ kg	$+1.6 \cdot 10^{-19}$ C
n	$1.67 \cdot 10^{-27}$ kg	

L'atomo di fatto è una struttura vuota; la materia occupa una regione limitata di spazio disponibile (il nucleo).

## RADIOATTIVITÀ

Esistono atomi dello stesso elemento che hanno masse diverse, e per certi elementi, alcuni atomi, sono indefinitamente stabili. Alcuni atomi si trasformano in altri elementi. Questo fenomeno è tipico di quegli atomi, dell'elemento preso in considerazione, che pesano relativamente di più (hanno più neutroni). Questi vengono chiamati ISOTOPI.

Alcuni di questi elementi instabili si trasformano (con conservazione di massa ed energia) in altri elementi (stabili oppure anch'essi instabili) emettendo radiazioni alfa ( $\alpha$ , He $^{++}$ ), beta ( $\beta$ , elettrone), oppure gamma ( $\gamma$ , fotoni).

## MASSA

La massa di un atomo è concentrata principalmente nel nucleo, dove sono contenuti i protoni e i neutroni. Gli atomi di un certo elemento contengono nel nucleo lo stesso numero di protoni, ciò che può cambiare è il numero di neutroni (isotopi).

9	18,9984
<b>F</b>	
Fluoro	
$1s^2 2s^2 2p^5$	
-1	4,0

numero atomico (Z)  $\Rightarrow$  9  
protoni  $\Rightarrow$  9  
neutroni  $\Rightarrow$  10  
massa =  $19 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27}$  kg  
numero di massa (A)  $\Rightarrow$  19

Le dimensioni degli atomi sono molto piccole, per cui occorrono unità di misura specifiche. Si assume come unità di misura, quindi, l'unità di massa atomica ( $u \Rightarrow uma$ ) che è un  $1/12$  della massa di un isotopo 12 del carbonio che contiene nel suo nucleo 6 neutroni.

Essendo gli atomi delle entità molto piccole, non è conveniente contarli specificando il numero esatto di atomi contenuti in un campione materiale. Il numero di Avogadro è una comoda unità di misura per contare atomi e molecole presenti in un oggetto materiale.

Numero di Avogadro  $\Rightarrow 6,02 \cdot 10^{23}$

È il numero esatto di atomi contenuti in 12 g dell'isotopo 12 del carbonio.

## MOLE

Per mole si intende la quantità di materia che contiene un numero di Avogadro di particelle.

Moli di elettroni, atomi, molecole hanno masse diverse contenendo lo stesso numero di particelle di massa diversa (perché devo sommare la massa atomica dei vari elementi che contengono la molecola).

Di fatto la mole è la quantità in grammi di un atomo o di una molecola pari alla sua massa atomica o molecolare.

numero di massa  $F_{(fase)}$  carica  
numero atomico numero di atomi

## ALLOTROPIA

Proprietà di un elemento di esistere in forme diverse (si riferisce alla struttura dei legami tra atomi, non allo stato fisico della materia).

- Carbonio  $\Rightarrow$  possono essere il diamante (C si lega a 4C formando reticolo tridimensionale infinito con angoli di legame tutti uguali) e la grafite (ogni C si lega ad altri 3C tramite un legame doppio e due singoli; tanti strati di queste strutture sovrapposte formano la grafite).
- Ossigeno  $\Rightarrow$  atomi di ossigeno possono formare  $O_2$  oppure  $O_3$ .
- Fosforo  $\Rightarrow$  può essere bianco ( $P_4$ ) o rosso (polimerico, si incendia facilmente all'aria)
- Uranio  $\Rightarrow$  può formare geometrie tridimensionali diverse
  - o forma alfa (ortorombico);
  - o beta (tetragonale);
  - o gamma (cubico).

## POLIMORFISMO

Indica che un composto solido (non un elemento puro) può presentare più forme cristalline.

$CaCO_3$  può esistere come aragonite (cristalli lunghi e allungati, sistema cristallino rombico) e calcite (sistema cristallino trigonale). La diversa forma macroscopica del carbonato di calcio è una conseguenza macroscopica che i cationi di calcio e gli anioni sono disposti secondo geometrie diverse formando materiali con diverse proprietà.

Ogni atomo è disposto con una certa geometria e quindi ha una sua forma cristallina. Ricristallizzando una molecola in un diverso solvente si ottiene un cristallo diverso (stesse molecole disposte in modo diverso  $\Rightarrow$  diversa T di fusione, solubilità...). L'attività del composto generalmente dipende dal suo stato sciolto in cellula.

# LA MECCANICA QUANTISTICA

## EFFETTO FOTOELETTRICO

Secondo il modello atomico appena elaborato la carica elettrica non varia in modo continuo ma in modo discreto, quindi questa grandezza ha dei mattoni elementari indivisibili chiamati fotoni. Ogni carica elettrica in fenomeni macroscopici sarà un multiplo di questo singolo pacchetto di energia elettromagnetica. Ogni fotone ha:

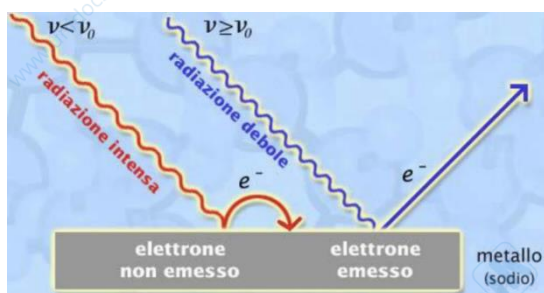
$$E = h \cdot f$$

Secondo la meccanica classica è possibile prevedere la posizione futura e l'energia di un gruppo di particelle conoscendone la posizione attuale, la quantità di moto e le forze che agiscono su di esse. Le grandezze sono sempre divisibili ulteriormente, perciò variano in modo continuo. Questo modello non è applicabile ad atomi, nuclei ed elettroni, infatti provando ad applicare la meccanica classica su scala atomica arriviamo ad ottenere dei paradossi.

Le radiazioni elettromagnetiche hanno proprietà discrete, quindi non è possibile dividere la loro intensità in modo indefinito in quanto l'intensità di queste radiazioni è per forza multipla di quella del fotone.

**Quantizzazione della radiazione** ⇒ Irradiando un blocco di metallo con due tipi differenti di radiazione (monocromatiche):

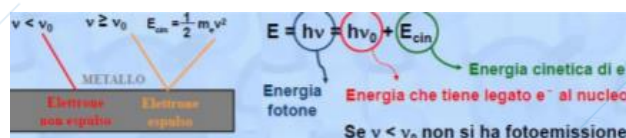
- radiazione rossa: alta intensità e bassa frequenza;
- radiazione blu: bassa intensità ma alta frequenza, quindi alta energia e bassa lunghezza d'onda.



Secondo la teoria classica l'energia della radiazione elettromagnetica dipende dall'intensità e non dalla frequenza della radiazione. Se gli elettroni potessero cambiare il loro livello energetico in modo continuo, essi assorbirebbero con continuità l'energia della radiazione che dovrebbe permettere l'uscita degli elettroni. Questo, però, non succede. Sempre secondo questa teoria la radiazione blu, di minor intensità, non dovrebbe strappare elettroni.

Modello di Einstein: la luce ha natura particellare, le particelle di energia sono i fotoni (pacchetti discreti di energia). Diminuendo la lunghezza d'onda aumenta l'energia dei singoli fotoni, mentre aumentando l'ampiezza (cioè l'intensità) si aumenta il numero di fotoni ma non la loro energia che dipende dalla frequenza ( $E = hf$ ). L'emissione di elettroni è indipendente dall'intensità di radiazione, essa si ottiene solo se la lunghezza d'onda, cioè l'energia, legata alla radiazione è sufficiente.

L'energia dell'elettrone varia in modo discreto, quindi può passare da uno stato all'altro solo se gli viene fornito un quanto di energia sufficiente per permettere il salto. Se il fotone che conferisce energia all'elettrone ha più energia di quella necessaria, l'eccesso di energia costituisce l'energia cinetica dell'elettrone che si allontana.



Secondo la fisica classica l'atomo non dovrebbe essere stabile, perché gli elettroni nella loro orbita dovrebbero collassare sul nucleo, cosa che non avviene. Sono in realtà stabili.

**Spettri atomici** ⇒ Essi sono la dimostrazione di quantizzazione degli stati energetici accessibili ad un elettrone dentro l'atomo. Se si eccita (tramite riscaldamento o scarica elettrica) un elemento chimico emette luce.

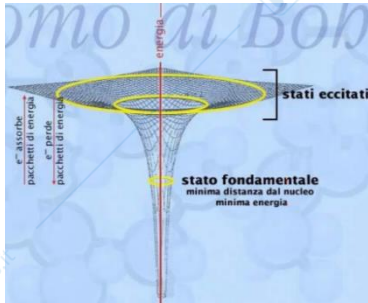
Se la luce emessa viene fatta passare attraverso un prisma per scomporla nelle lunghezze d'onda componenti e si registra la luce scomposta, si nota uno spettro (di emissione) in cui compaiono righe isolate di colori diversi e caratteristiche dell'elemento in esame.

Analogamente se ho una radiazione continua (luce bianca) la faccio passare attraverso degli elementi vedo che essi non hanno assorbito in modo uniforme tutte le lunghezze d'onda ma solo alcune. Lo spettro di emissione di un certo composto è il complementare dello spettro di assorbimento. Ogni elemento assorbe quelle lunghezze d'onda che emette.

Nell'emissione un elemento irradia energia luminosa ( $hf$ ) di sole determinate frequenze, nell'assorbimento quello stesso elemento assorbe energia luminosa ( $hf$  delle stesse frequenze che è in grado di emettere). Quindi l'elettrone all'interno dell'atomo può avere solo valori discreti di energia ( $E_1, E_2, \dots, E_n$ ), e quindi l'energia dell'elettrone è quantizzata.

## ATOMO DI BOHR

Lui ha quantizzato sia gli aspetti geometrici (raggio orbita) che energetici. Nel movimento attorno al nucleo l'elettrone deve muoversi secondo orbite discrete ("stati stazionari" a cui corrisponde un certo numero quantico intero  $n$ ) caratterizzate da uno specifico livello energetico dell'elettrone.



La differenza di energia tra due orbite è l'energia che deve essere fornita all'elettrone per permettere il salto, emettendo fotoni.

Difetto principale  $\Rightarrow$  l'elettrone in questo modello non ubbidisce (giustamente) alle leggi della fisica classica, ma queste leggi sono usate per definire la sua orbita stazionaria (posizione) e la sua energia (velocità), ovvero attribuisce all'elettrone un comportamento classico e deterministico.

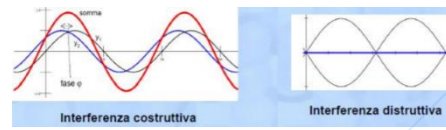
## RIPASSO: ONDE

- Lunghezza d'onda  $\Rightarrow$  distanza tra due massimi o minimi successivi;
- Ampiezza  $\Rightarrow$  spostamento del massimo dell'oscillazione dalla condizione di assenza di perturbazione (è distanza tra massimo e minimo);
  - o Secondo la fisica classica l'energia di un'onda dipende dall'ampiezza ( $A$ ) ed è proporzionale ad  $A^2$ . Quindi l'onda sarebbe un flusso continuo di energia.
- Frequenza  $\Rightarrow$  numero di massimi o minimi che passano per un determinato punto in ogni secondo;
- Velocità  $\Rightarrow c = \lambda \cdot f$  (lunghezza d'onda  $\times$  frequenza).

L'onda che si scontra contro qualcosa dà origine al fenomeno dell'interferenza. Essa può essere:

- distruttiva  $\Rightarrow$  si genera quando l'onda colpisce qualcosa a metà della sua ampiezza d'intensità, rimbalza in un certo modo e l'onda rimbalzante ha ampiezza opposta (negativa) all'onda incidente = appiattimento onda;

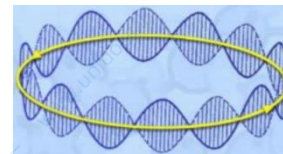
- costruttiva  $\Rightarrow$  le onde propagandosi creano interferenza costruttiva e avremo onda rossa.



Un'onda stazionaria è una perturbazione periodica di un mezzo materiale, le cui oscillazioni sono limitate nello spazio.

$$L = n \frac{\lambda}{2}$$

Se il modello di un elettrone in un atomo è descritto attraverso un'onda stazionaria, la quantizzazione è inerente al modello dell'onda stazionaria e non è imposta dall'esterno.



De Broglie assocerà all'elettrone un'onda stazionaria localizzata attorno al nucleo.

Perché il movimento dell'elettrone sia invariante nel tempo, l'onda che ne descrive il movimento deve seguire una circonferenza (ritorna sempre su sé stessa), all'interno della quale deve essere contenuto un numero intero di lunghezze d'onda  $\rightarrow 2\pi r = n\lambda$ .

## MODELLO DI DE BROGLIE

De Broglie quantizza l'energia ma non associa ad esso una posizione nello spazio (componente deterministica), ma solo la probabilità che sia in una certa regione di spazio (componente indeterministica).

Qualunque oggetto quantizzato che si muove con una quantità di moto pari a  $p$  mostra un comportamento ondulatorio dove  $\lambda = h/p$ , quindi gli è associata un'onda. L'elettrone dentro all'atomo manifesta in modo chiaro un comportamento ondulatorio mentre fuori diventa manifesto quello corpuscolare. In realtà, però, se faccio passare un fascio di elettroni da una piccola fessura, il fascio presenta lo stesso fenomeno di diffrazione che ha un'onda elettromagnetica.

$$\left. \begin{array}{l} E = h\nu \text{ (Plank - Einstein)} \\ \text{ma anche} \\ E = m \cdot c^2 \text{ (Einstein)} \end{array} \right\}$$

Se alla luce, che è un fenomeno ondulatorio, sono associate anche caratteristiche corpuscolari della materia, allora deve essere vero anche il contrario.

Noi sappiamo che il fotone ha  $E = hf$  e che Einstein dice che a oggetto materiale di massa  $m$  corrisponde  $E = mc^2$ , allora  $hf = mc^2 \rightarrow \lambda = h/mc$ . Allora anche la materia ha una lunghezza d'onda ad essa associata (onda di materia).

L'ampiezza dell'onda che associamo a un qualunque oggetto caratterizzato da una quantità di moto  $p$  è proporzionale alla probabilità di localizzare l'oggetto in una determinata zona dello spazio, quindi il concetto di probabilità sostituisce il concetto di conoscenza esatta della posizione di un oggetto materiale.

Ogni cosa in natura possiede sia le proprietà di una particella (entità discreta) che le proprietà di un'onda (entità continua). L'aspetto particellare è più importante nel descrivere oggetti di massa relativamente grande; l'aspetto ondulatorio è più importante nel descrivere oggetti di massa minuta (come elettroni, neutroni, protoni).

## PRINCIPIO DI HEISENBERG

Il principio di indeterminazione di Heisenberg dice che non è possibile misurare contemporaneamente e con elevata precisione sia la posizione che la quantità di moto di una particella. Se voglio la posizione precisa diminuirà  $\Delta X$  (incertezza su parametro  $x$ ) e aumenterà  $\Delta P$  (incertezza su quantità di moto).

## EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

Descriviamo il comportamento di un elettrone in un atomo attraverso una funzione d'onda  $\Psi$ .

Schrödinger applicò la relazione di De Broglie anche al moto di particelle vincolate (quali sono gli elettroni all'interno dell'atomo). Ricavò così un'equazione d'onda, che descrive gli elettroni all'interno di un atomo come onde materiali tridimensionali stazionarie (nello spazio limitato intorno al nucleo). L'ampiezza dell'onda o funzione d'onda è detta  $\psi$  e la formulazione matematica dell'equazione risulta:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m(E-V)}{h^2} \cdot \psi = 0$$

$m$  = massa  $e^-$ ;  $E$  = energia totale;  $V$  = energia potenziale;  
 $x, y, z$  = coordinate cartesiane;  $h$  = costante di Planck

$$\Psi^2(x, y, z) \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$$

è la probabilità di trovare l'elettrone  
nella zona di spazio  $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$

L'ampiezza dell'onda associata all'equazione di Schrodinger dà probabilità di trovare elettrone in una certa zona di spazio e quindi anche di trovare l'energia ad essa associata.

L'equazione d'onda ammette infinite soluzioni, ma solo le funzioni d'onda associate a onde stazionarie (si mantengono indefinitamente dando origini a stati stazionari, ovvero di energia costante) sono soluzioni accettabili per descrivere il comportamento dell'elettrone vicino al suo nucleo.

## CRITICITÀ APPROCCIO BOHR

Sostituendo l'orbita di Bohr con la funzione d'onda di Schrodinger, invece che dire che l'elettrone si muove secondo un'orbita in modo deterministico, si può dire che elettrone si muove in certe zone di spazio con una certa probabilità di essere qui o là avendo una certa energia.

La quantizzazione di Bohr riguardo l'energia è rimasta invariata ma è cambiata la quantizzazione dello spazio. Bohr aveva detto che solo orbite discrete erano accessibili, ma ora si dice che zone di spazio sono occupate da elettroni con una certa probabilità.

Riducendo dimensioni di spazio, riduco la probabilità con cui posso dire che l'elettrone è in quella zona di spazio. Ho aumentato precisione in localizzazione ma ho pagato sulla conoscenza di dove l'elettrone è (punto preciso) perché il determinismo della fisica classica viene meno nei modelli che descrivono grandezze fisiche molto piccole.

# ORBITALI ATOMICI, ENERGIA DI IONIZZAZIONE, AFFINITÀ ELETTRONICA

## EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

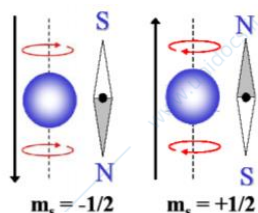
Nell'equazione di Schrödinger la quantizzazione degli stati accessibili all'elettrone è descritta non da un singolo numero quantico, ma da più numeri quantici.

numero quantico	simbolo	significato fisico	valori possibili
principale	$n$	<ul style="list-style-type: none"> <li>dimensione dell'orbitale</li> <li>energia dell'elettrone (in prima approssimazione)</li> </ul>	1, 2, 3, ...
secondario (o del momento angolare)	$l$	forma dell'orbitale	numero intero $0 \leq l \leq n-1$
magnetico	$m_l$	orientamento dell'orbitale nello spazio	$0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
di spin (associato all'elettrone non all'orbitale)	$m_s$	senso di rotazione	+1/2, -1/2

La funzione d'onda che è soluzione dell'equazione di Schrödinger descrive l'orbitale. Associa ad una regione di spazio una probabilità alta di trovarvi l'elettrone con un determinato valore di energia. Ogni orbitale è identificato nelle sue caratteristiche di dimensione, forma, orientazione nello spazio e contenuto energetico, da tre numeri quantici:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ .

- L'orbitale è la funzione d'onda  $\Psi_{n,l,m}$  che rappresenta lo stato fisico quantistico dell'elettrone nell'atomo. L'ampiezza dell'onda ( $A$ ) non ha nessun significato fisico.
- Il quadrato della funzione d'onda  $\Psi^2_{n,l,m}$  è legato alla densità di probabilità di trovare l'elettrone in una zona di spazio e identifica la forma dell'orbitale.
- In un'onda elettromagnetica l'intensità  $I$  dell'onda in un punto (direttamente proporzionale a  $A^2$ ) indica la densità dei fotoni in quel punto.
- $\Psi^2_{n,l,m}$  permette di visualizzare graficamente le zone di spazio attorno al nucleo aventi più alta densità di carica elettronica. L'informazione è di tipo statico: non possiamo dire dove si trova esattamente la particella e in ogni istante, ma solo indicare quale probabilità essa abbia di trovarsi in una determinata zona dello spazio.

I tre numeri quantici consentono di definire l'orbitale ( $\Psi_{n,l,m}$ ) e la sua energia ( $E = f(n,l)$ ), ma non definiscono ancora il singolo elettrone perché non tengono conto dello SPIN dell'elettrone.



L'elettrone ruota su sé stesso creando un CAMPO MAGNETICO in 2 direzioni:  $m_s = -1/2$  e  $m_s = +1/2$ .

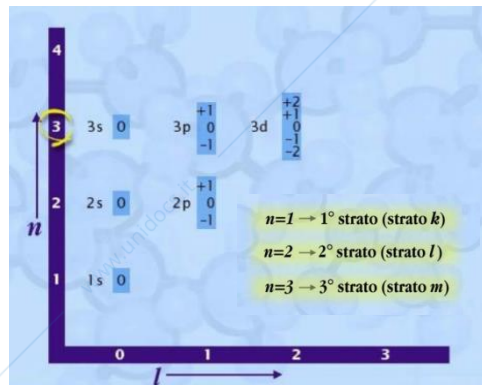
## PROPRIETÀ MAGNETICHE

Le proprietà magnetiche degli elementi derivano dalla configurazione elettronica degli atomi.

- Atomi (o molecole, o sostanze) con ELETTRONI SPAIATI ( $\sum m_s \neq 0$ ) diventano magneti e vengono attratti da un campo magnetico. Tali sostanze vengono dette PARAMAGNETICHE. Dalla forza di attrazione magnetica si può determinare il numero di elettroni spaiati nell'atomo.
- Atomi con solo ELETTRONI ACCOPPIATI ( $\sum m_s = 0$ ) sono debolmente respinti da un campo magnetico e sono detti DIAMAGNETICI (il campo magnetico esterno perturba il moto degli elettroni ed induce un campo magnetico (Legge di Lorenz) che ha direzione opposta al campo magnetico applicato).

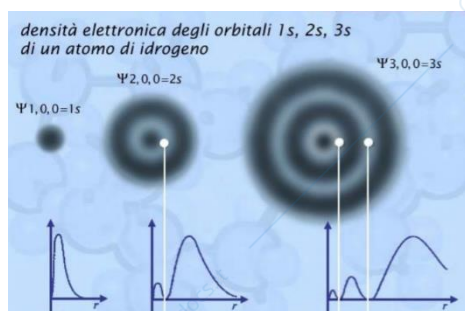
Il paramagnetismo, quando presente, maschera il diamagnetismo, essendo prevalente in termini di grandezza.

Strato (o guscio)  $\Rightarrow$  L'insieme degli orbitali aventi stesso numero quantico principale.



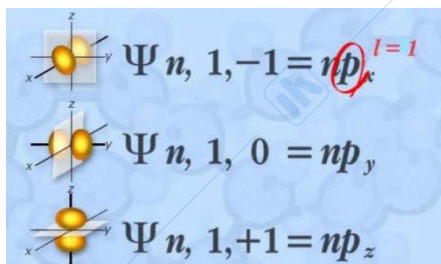
## ORBITALI S

Gli orbitali sono di tipo s, quando  $l$  è uguale a 0.



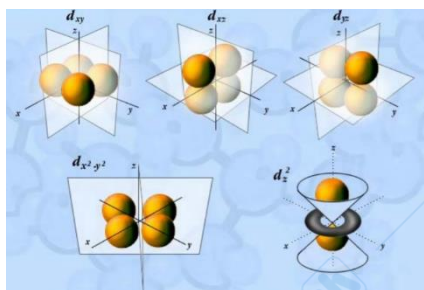
## ORBITALI P

Gli orbitali p sono lobi concentrici di dimensioni maggiori e di contenuto energetico maggiore al crescere di n. Hanno forma analoga e diverso orientamento nello spazio in funzione dei valori di m<sub>l</sub>.



## ORBITALI D

Gli orbitali sono di tipo d, quando l è uguale a 2. Le dimensioni e i valori energetici degli orbitali crescono al crescere di n.



## ELETTRONI NEGLI ORBITALI

Gli elettroni si dispongono intorno al nucleo secondo diverse geometrie. Elementi diversi si caratterizzano per un diverso numero di protoni nel nucleo e di elettroni intorno al nucleo. La densità elettronica totale intorno al nucleo può essere stimata come la somma delle densità dei singoli elettroni.

## PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI

Due elettroni in un atomo non possono avere i loro quattro numeri quantici uguali.

Ogni orbitale è caratterizzato da tre numeri quantici: il quarto (spin) è associato all'elettrone. Quindi perché tutti gli elettroni siano identificati da un diverso set di numeri quantici, ogni orbitale può essere occupato da un massimo di due elettroni aventi spin (m<sub>s</sub>) opposto.

(N.B. In questo modo il campo magnetico risultante è uguale a 0 e la repulsione magnetica è minimizzata)

## REGOLA DI HUND

Se sono disponibili più orbitali aventi la stessa energia (degeneri), gli elettroni si dispongono preferenzialmente in orbitali diversi e con lo stesso valore di numero quantico di spin.

Per Z = 1 l'energia degli orbitali dipende solo dal numero quantico principale n. Per Z > 1 l'energia dipende sia dal numero quantico n che dal numero quantico secondario l.

PERCHE'? ⇒ EFFETTO SCHERMO

- Se in un atomo ci sono più elettroni, questi risentiranno non solo della forza attrattiva del nucleo (e<sup>-</sup> con nucleo<sup>n+</sup>), ma anche della forza repulsiva tra gli elettroni (tra e<sup>-</sup> ed e<sup>-</sup>).
- Si osserva uno schermo della carica nucleare (di valore Z), nei confronti di un e<sup>-</sup> qualunque, da parte degli e<sup>-</sup> più interni.

$$Z_{\text{eff}} = Z - S$$

S ⇒ Schermo degli e<sup>-</sup> più interni

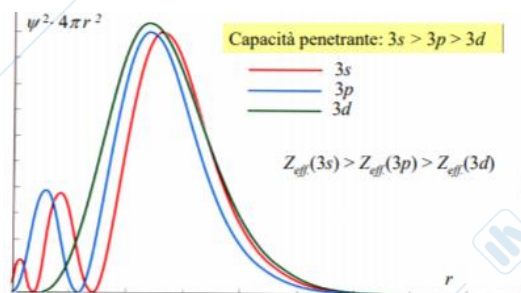
Z ⇒ Numero atomico (n° protoni)

Carica efficace ⇒ sempre minore della carica nucleare effettiva, esprime la carica risentita da ogni singolo elettrone valutando l'effetto schermante del nucleo esercitato da tutti gli altri elettroni.

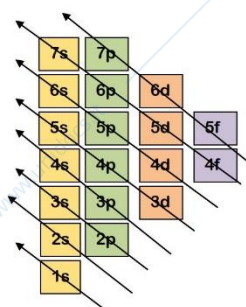
## ORBITALI 3S, 3P, 3D

- L'elettrone nell'orbitale s spende più tempo vicino al nucleo dell'elettrone p avente lo stesso numero quantico n; ovvero gli elettroni s di uno strato «schermano» dal nucleo gli elettroni p dello stesso strato;
- Quindi gli elettroni 2p risentono di una carica nucleare Z<sub>eff</sub> minore degli elettroni 2s e E<sub>2s</sub> < E<sub>2p</sub>.
- Analogo discorso vale per gli elettroni d:

$$\left. \begin{array}{l} 3s \text{ scherma } 3p \\ 3s, 3p \text{ schermano } 3d \end{array} \right\} E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}$$



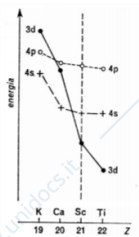
## INVERSIONE LIVELLI ENERGETICI



Gli elettroni "occupando" gli orbitali disponibili a più bassa energia rendono minima l'energia dell'atomo nello stato fondamentale. Gli orbitali s contengono 2 elementi, gli p orbitali ne contengono 6 mentre gli orbitali d 10.

## ORBITALI 4S, 4P, 3D

- Variazione dei livelli energetici degli orbitali atomici al crescere del numero atomico Z
- L'energia di un certo orbitale diminuisce al crescere di Z



Inversione dei livelli energetici 4s, 4p, 3d:  
 per  $Z \leq 20$   $E_{4s} < E_{3d}$   
 per  $Z > 20$   $E_{4s} > E_{3d}$

## TAVOLA PERIODICA

Le proprietà chimiche e fisiche degli elementi derivano dalla distribuzione degli elettroni del guscio di valenza e dal tipo di orbitali che occupano.

La tavola periodica è divisa in gruppi e periodi:

- Gruppo  $\Rightarrow$  insieme di elementi che si trovano nella stessa colonna (analoga distribuzione degli elettroni nel guscio esterno)
- Periodo  $\Rightarrow$  insieme degli elementi che si trovano nella stessa riga

## TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

Elementi del primo gruppo  $\Rightarrow$  metalli alcalini.  
 Elementi del secondo gruppo  $\Rightarrow$  metalli alcalini terrosi.  
 Elementi del settimo gruppo  $\Rightarrow$  alogeni.  
 Elementi dell'ottavo gruppo  $\Rightarrow$  gas nobili, rari o inerti.

Metalli  $\Rightarrow$  Lucentezza  
 (sx riga) Conducibilità termica ed elettrica

Non metalli  $\Rightarrow$  a destra della riga

## PROPRIETÀ PERIODICHE

Le proprietà periodiche dipendono dall'andamento di  $Z_{eff} = Z - S$   
 $\downarrow$   $\downarrow$   
 Carica nucleare sentita dagli e<sup>-</sup> più esterni (di valenza)      schermatura e<sup>-</sup> più interni

$Z_{eff}$  determina:

- dimensioni dell'atomo (raggio atomico)
- energia di ionizzazione ( $E_i$  o I)
- affinità elettronica (EA)

COME VARIA  $Z_{eff}$ ?

Poiché gli e<sup>-</sup> in un certo livello n:

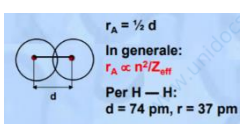
- sono scarsamente schermati dagli altri e<sup>-</sup> nello stesso livello;
- sono fortemente schermati dagli elettroni nei livelli sottostanti.

$Z_{eff}$ :

- aumenta lungo un periodo (aumenta la forza attrattiva del nucleo mentre i nuovi e<sup>-</sup>, che si posizionano sullo stesso livello, schermano scarsamente);
- varia poco lungo il gruppo (Z e S aumentano entrambi e di conseguenza le variazioni sono poco significative).

## RAGGI ATOMICI

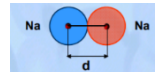
RAGGIO ATOMICO ( $r_A$ )  $\Rightarrow$  metà della distanza di avvicinamento tra due atomi dello stesso elemento in una molecola (gas) o in un cristallo metallico.



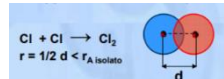
$r_A$ :

- diminuisce lungo periodo ( $n = \text{cost.}; Z_{eff}$  aumenta)
- aumenta lungo gruppo ( $n$  aumenta;  $Z_{eff} \sim \text{cost.}$ )

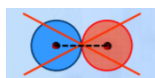
Per i metalli  $\Rightarrow$  il raggio metallico è metà della distanza tra i nuclei di due atomi nel metallo solido cristallino.



Per i non metalli  $\Rightarrow$  RAGGIO COVALENTE  $\Rightarrow$  metà della distanza tra i nuclei di due atomi identici uniti da un legame covalente (con sovrapposizione di orbitali)



Per i gas nobili  $\Rightarrow$  esistono solo come atomi isolati. I dati sono estrapolati come se esistesse un'ipotetica molecola biatomica.



I raggi atomici crescono in un gruppo, decrescono in un periodo.

## RAGGI IONICI

I raggi ionici si ricavano sperimentalmente dalle distanze fra ioni in un cristallo ionico ( $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ).

Atomo  $\rightarrow e^- + \text{CATIONE}$

$$r_{\text{catione}} \ll r_{\text{atomo}}$$

Atomo +  $e^- \rightarrow \text{ANIONE}$

$$r_{\text{anione}} \gg r_{\text{atomo}}$$

Catione  $\Rightarrow$  quando un elemento perde uno o più elettroni si trasforma in uno ione positivo.

Anione  $\Rightarrow$  quando un elemento acquista un elettrone si trasforma in uno ione negativo.

## ENERGIA DI IONIZZAZIONE

È la minima quantità di energia necessaria per rimuovere un elettrone da un atomo nello stato fondamentale (processo in fase gassosa). È l'energia necessaria per trasformare l'atomo di un elemento nel suo catione monopositivo.

È l'opposto dell'energia che si libera quando un elettrone viene attratto dal nucleo.

La quantità di energia necessaria per rimuovere un elettrone dallo ione monopositivo o dallo ione due volte positivo (energia di seconda e terza ionizzazione).

Determina la facilità con cui un atomo può cedere un elettrone ad un altro atomo per trasformarsi nel suo catione. Elementi con bassa energia di ionizzazione facilmente si trasformano nei loro cationi.

EI:

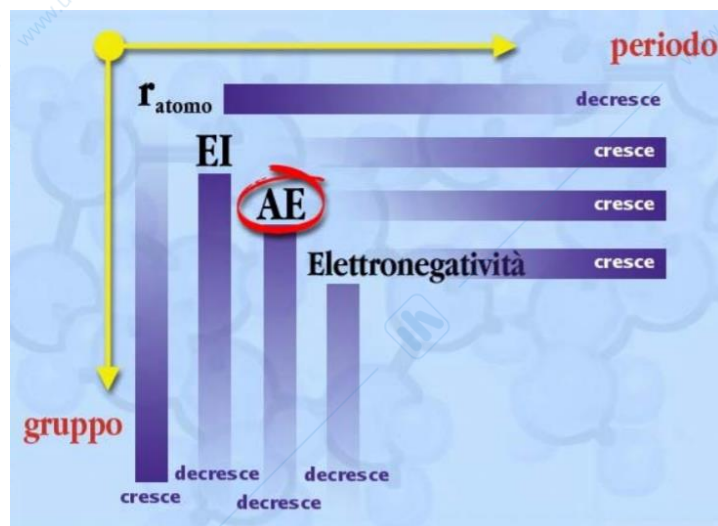
- aumenta molto lungo il periodo ( $Z_{\text{eff}}$  aumenta mentre  $r_A$  diminuisce)
- diminuisce poco lungo il gruppo ( $Z_{\text{eff}}$  costante mentre  $r_A$  aumenta)

## AFFINITÀ ELETTRONICA

È la quantità di energia che un atomo libera allorché cattura un elettrone che si trova a distanza infinita con valore "0" di energia cinetica.

AE:

- aumenta (in valore assoluto) lungo il periodo ( $Z_{\text{eff}}$  aumenta mentre  $r_A$  diminuisce)
- diminuisce poco lungo il gruppo ( $Z_{\text{eff}} \sim$  costante mentre  $r_A$  aumenta)



# LEGAMI CHIMICI

## LEGAMI

La maggior parte degli elementi in natura non esistono allo stato atomico. Per legarsi fra loro e formare delle molecole, gli atomi modificano la distribuzione degli elettroni attorno al proprio nucleo. Gli elettroni coinvolti nella formazione del legame sono quelli degli strati più esterni, quelli del guscio di valenza.

Tipi di legame

- IONICO: nei composti ionici (sali, ossidi basici, idruri metallici)
- COVALENTE: negli elementi e composti molecolari
- METALLICO: negli elementi metallici
- DI COORDINAZIONE: con gli elementi di transizione

ELEMENTI legami tra atomi uguali

- Solo i gas nobili (VIII gruppo,  $ns^2 np^6$ ) esistono in natura come ATOMI SINGOLI
- metalli: LEGAME METALLICO (Fe, Cu, Pt, ...)
- non metalli: esistono in natura come molecole ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ , ...) con LEGAME COVALENTE

COMPOSTI legami tra atomi diversi

- ionici: LEGAME IONICO; porta a cristallo ionico
- molecolari: LEGAME COVALENTE; porta a molecola

Se due atomi (uguali o diversi) reagiscono spontaneamente per formare molecole o composti cristallini è perché la formazione del legame porta ad uno sviluppo di energia (un sistema ha tendenza ad assumere lo stato a minor contenuto energetico).

Soprattutto per gli elementi del secondo periodo, la formazione di legami chimici tende a permettere agli atomi di avere otto elettroni nello strato esterno (regola dell'ottetto). Questo avviene tramite:

- TRASFERIMENTO di elettroni da un atomo all'altro (**legame ionico**, cristallo ionico, solido cristallino)
- COMPARTICIPAZIONE di una o più coppie di elettroni (**legame covalente**, molecola).

## REGOLA DELL'OTTETTO

Regola dell'ottetto  $\Rightarrow$  Quando due o più atomi si legano tra di loro ridistribuiscono gli elettroni del guscio di valenza in modo che ogni atomo abbia nel suo guscio di valenza otto elettroni. La regola dell'ottetto vale sia nel legame covalente che in quello ionico (non vale per H e i gas nobili).

Per la regola dell'ottetto la distribuzione degli elettroni si modifica in modo che ogni atomo completi la configurazione elettronica del guscio di valenza corrispondente a quella del gas nobile dello stesso periodo o del periodo precedente.

## LUNGHEZZA DI LEGAME

È la distanza media tra gli atomi coinvolti nel legame. Distanza media perché gli atomi oscillano e vibrano attorno a una posizione di equilibrio (tranne che a  $0^\circ K$ ). La lunghezza di legame non è uguale alla somma dei raggi atomici degli elementi coinvolti: è invariabilmente più piccola.

La lunghezza del legame H-X decresce lungo il periodo.

La lunghezza del legame X-X cresce in un gruppo all'aumentare del numero quantico principale.

## ORDINE DI LEGAME

È il numero di coppie di elettroni condivisi tra due atomi. Ad un maggior numero di legame corrisponde una minore distanza di legame.

$C-C$ 154 pm	legame singolo: 2 elettroni condivisi	ordine di legame 1
$C=C$ 134 pm	legame doppio: 4 elettroni condivisi	ordine di legame 2
$C\equiv C$ 120 pm	legame triplo: 6 elettroni condivisi	ordine di legame 3

## ENERGIA DI LEGAME

È l'energia che si deve fornire a un legame per romperlo. L'energia decresce all'aumentare del numero quantico principale. Ad un maggior ordine di legame corrisponde una maggiore energia di legame.

## LEGAME IONICO

Il legame ionico avviene per cessione di elettroni da un elemento ad un altro elemento per dare origine a ioni: atomi molecole non elettricamente neutri.

Cationi  $\Rightarrow$  ioni con carica positiva

Anioni  $\Rightarrow$  ioni con carica negativa

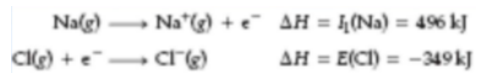
L'elemento che si trova sulla sinistra della tavola periodica cede elettroni all'elemento che si trova sulla destra.

Tutti i sali che si ottengono combinando in rapporto 1:1 un metallo alcalino e un alogeno sono stabili: la loro formazione è esotermica.

Volume di un atomo  $\Rightarrow$  spazio occupato dai suoi orbitali.

Un catione è sempre più piccolo dell' atomo neutro, mentre un anione è sempre più grande dell' atomo neutro. Un anione è quasi sempre più grande di un catione.

Esiste un'attrazione elettrostatica tra cariche di segno opposto: ogni anione attrae tutti i cationi che lo circondano e a sua volta fanno lo stesso i cationi nei confronti dagli anioni.



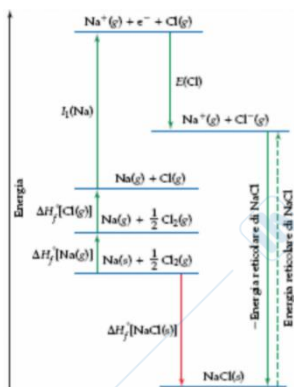
5. Avviciniamo  $\text{Na}^+(\text{g})$  e  $\text{Cl}^-(\text{g})$  per formare  $\text{NaCl}(\text{s})$

La somma dei cinque passaggi della via indiretta fornisce  $\text{NaCl}(\text{s})$  da  $\text{Na}(\text{s})$  e  $1/2 \text{Cl}_{2(\text{g})}$

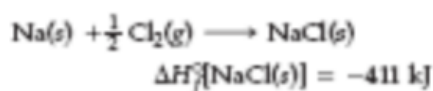
$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ[\text{NaCl}(\text{s})] &= \Delta H_f^\circ[\text{Na}(\text{g})] + \Delta H_f^\circ[\text{Cl}(\text{g})] \\ &+ I_1(\text{Na}) + E(\text{Cl}) - \Delta H_{\text{reticolare}} \\ -411 \text{ kJ} &= 108 \text{ kJ} + 122 \text{ kJ} + 496 \text{ kJ} - 349 \text{ kJ} - \Delta H_{\text{reticolare}} \end{aligned}$$

Energia reticolare di  $\text{NaCl} \Rightarrow 788 \text{ kJ/mol}$ .

## CICLO DI BORN-HABER

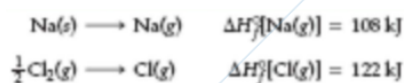


Nel ciclo di Born-Haber per  $\text{NaCl}$ , consideriamo la formazione di  $\text{NaCl}(\text{s})$  dagli elementi  $\text{Na}(\text{s})$  e  $\text{Cl}_{2(\text{g})}$  per due strade differenti. La variazione d'entalpia per la via diretta (freccia rossa) è il calore di formazione di  $\text{NaCl}(\text{s})$ :



La via indiretta consiste di cinque passaggi (freccie verdi):

1. generiamo atomi di sodio gassosi vaporizzando il sodio metallico
2. formiamo atomi di cloro in fase gas rompendo i legami di  $\text{Cl}_2$  gassoso



3. Strappiamo un  $\text{e}^-$  da  $\text{Na}(\text{g})$  per formare  $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$  (EI Na)
4. aggiungiamo un  $\text{e}^-$  a  $\text{Cl}(\text{g})$  per formare  $\text{Cl}^-(\text{g})$  (AE Cl)