

#### Esercitazione 4

1) Supponiamo che un atomo abbia un raggio atomico di  $10^{-10}$  m, raggio nucleare di  $10^{-16}$  m e massa di  $1.7 \times 10^{-27}$  Kg, calcolare la densità dell'atomo e la densità del nucleo (N.B. per il calcolo della densità del nucleo si trascuri la massa dell'elettrone).

R: Partendo dal presupposto che l'atomo sia una sfera, è possibile calcolarne il volume noto il raggio atomico.

$$V_{\text{atomico}} = 4\pi(r_{\text{atomico}})^3/3 = 4\pi(10^{-10})^3/3 = 4.19 \times 10^{-30} \text{ m}^3$$

Dal valore di massa e V, calcoliamo la densità sfruttando la relazione  $d = m/V$

$$d_{\text{atomica}} = 1.7 \times 10^{-27} / 4.19 \times 10^{-30} = 405 \text{ Kg/m}^3$$

Approccio analogo si può applicare per il calcolo della densità del nucleo

$$V_{\text{nucleo}} = 4\pi(r_{\text{nucleo}})^3/3 = 4\pi(10^{-16})^3/3 = 4.19 \times 10^{-48} \text{ m}^3$$

$$d_{\text{nucleo}} = 1.7 \times 10^{-27} / 4.19 \times 10^{-48} = 4.06 \times 10^{20} \text{ Kg/m}^3$$

N.B. Come specificato nel testo, si ignora la massa dell'elettrone in quanto è ordini di grandezza più piccola rispetto a quella del nucleo, che la cui massa rappresenta la maggior parte della massa atomica.

2) Scrivere la configurazione elettronica delle seguenti specie: C, O,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , Cr. Quanti elettroni appaiati ci sono nel livello occupato a maggior energia di ognuna delle specie? Avranno spin uguale o opposto?

R: La configurazione elettronica di un atomo (o di uno ione) rappresenta come gli elettroni sono disposti all'interno degli orbitali atomici. Nella configurazione elettronica, gli elettroni vengono identificati da un numero (numero quantico principale) il quale indica il livello energetico, e da una lettera (il numero quantico secondario), il quale individua il sottolivello energetico, associato ad una determinata simmetria dell'orbitale. La costruzione della configurazione elettronica segue l'AufBau, che prevede il rispetto delle seguenti regole:

1) Principio della minima energia, secondo il quale vengono riempiti prima gli orbitali ad energia inferiore;

2) Principio di esclusione di Pauli, secondo il quale ciascun elettrone è identificato

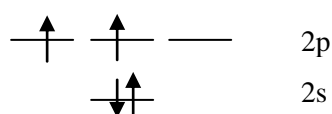
UNIVOCAMENTE da una quaterna di numeri quantici. Il risultato è che in ciascun orbitale possono essere alloggiati al massimo 2 elettroni disposti con spin antiparallelo;

3) Regola di Hund (o principio della massima molteplicità di spin), secondo cui in presenza di orbitali degeneri, gli elettroni tenderanno ad occuparne il massimo numero possibile mantenendo lo spin parallelo.

Il numero di elettroni di un elemento è identificato dal suo numero atomico. Per gli ioni, gli elettroni possono essere ricavati aggiungendo (ioni negativi) o sottraendo (ioni positivi) elettroni al numero atomico in numero pari alla carica dello ione stesso.

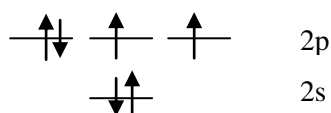
C:  $1s^2 2s^2 2p^2$  oppure  $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ , il che indica che il guscio corrispondente al gas nobile indicato è completamente riempito.

Per capire come sono disposti gli elettroni, dobbiamo rappresentare graficamente la configurazione elettronica esterna (per comodità "trascuriamo" quella del gas nobile precedente, nel nostro caso He).



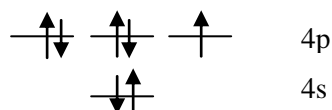
L'orbitale ad energia più elevata è il 2p e contiene 2 elettroni spaiati.

O:  $[\text{He}] 2s^2 2p^4$



Nel caso dell'ossigeno, l'orbitale ad energia più elevata è il 2p ed ospita 2 elettroni spaiati con spin parallelo e 2 elettroni appaiati, a spin antiparallelo.

$\text{Br}^-$ :  $[\text{Ar}] 4s^2 4p^5$



L'orbitale ad energia più alta è il 4p, che ospita due coppie di elettroni a spin antiparallelo (accoppiati) ed un elettrone spaiato.

$\text{Ca}^{2+}$ : La configurazione dello ione  $\text{Ca}^{2+}$  corrisponde a quella di [Ne]. L'orbitale ad energia più elevata è il 2p ed, essendo completamente pieno, è occupato da 3 coppie di elettroni con spin antiparallelo.

Cr: Secondo le regole di riempimento, la configurazione elettronica di Cr risulterebbe  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$ .

Negli elementi del blocco di transizione, la differenza energetica tra gli orbitali 4s e 3d diminuisce al punto da diventare trascurabile. Nel caso della configurazione elettronica del Cromo, gli effetti stabilizzanti dovuti al parziale riempimento degli orbitali 3d (5 elettroni a spin parallelo) risultano in una configurazione elettronica più stabile,  $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ . Un discorso analogo vale per il completo riempimento degli orbitali d. Infatti la configurazione elettronica del Cu sarà  $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$  e non  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^9$ .

3) A quale elemento corrisponde la configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ? A quali ioni stabili isoelettronici con carica +1, +2, -1 corrisponde questa configurazione elettronica? Da cosa dipende la loro stabilità?

R: L'elemento è l'Argon. Uno ione isoelettronico avrà lo stesso numero di elettroni dell'elemento in questione. La carica risulterà dal fatto che sarà differente il numero di protoni contenuti nel nucleo. Gli ioni isoelettronici +1, +2 e -1 saranno rispettivamente  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Cl^-$

4) Tre ioni hanno ciascuno 18 elettroni, ma rispettivamente 15, 16 e 17 protoni. Identificare gli ioni in oggetto, scrivendone la configurazione elettronica ed ordinarli secondo raggio ionico crescente, spiegando la motivazione.

R: Gli ioni in oggetto sono  $P^{3-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ . Il raggio atomico è una proprietà periodica degli elementi e diminuisce lungo il periodo in quanto gli elettroni appartenenti allo stesso livello energetico risentono man mano di una carica nucleare efficace (Zeff) sempre maggiore, dovuta al crescente numero di protoni. I tre 3 elementi appartengono tutti allo stesso periodo, quindi il loro raggio atomico aumenta da destra a sinistra (Cl, S, P). La carica negativa di uno ione ne influenza il raggio atomico (maggiore carica negativa corrisponde a maggiore raggio ionico, perchè minore risulterà la carica nucleare efficace). Questo effetto esacerba l'andamento già valido per gli elementi.

Gli ioni disposti secondo raggio ionico crescente saranno quindi  $Cl^- < S^{2-} < P^{3-}$ .

5) Per ognuno dei seguenti raggruppamenti, indicare lo ione con raggio maggiore:

a)  $Cs^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Na^+$

b)  $Cl^-$ ,  $K^+$ ,  $S^{2-}$

R: Per il raggruppamento a), si tratta di ioni positivi mono carica di elementi appartenenti allo stesso gruppo, quindi il raggio ionico segue l'andamento del raggio atomico (aumenta dall'alto al basso).

ORDINE CORRETTO:  $Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$

Per il raggruppamento b) lo ione con raggio ionico minore sarà quello carico positivamente (maggiore carica efficace),  $K^+$ .  $Cl^-$  e  $S^{2-}$  appartengono allo stesso periodo ed inoltre lo zolfo presenta due cariche negative, mentre Cl solo una. Il raggio ionico di  $Cl^-$  sarà quindi minore di  $S^{2-}$ .

ORDINE CORRETTO:  $K^+ < Cl^- < S^{2-}$

6) L'energia di prima ionizzazione dell'azoto (N) è 1402,3 kJ/mol mentre quella dell'ossigeno è 1313,9 kJ/mol. Spiegare il motivo di questa controtendenza rispetto al normale comportamento di questa proprietà periodica.

R: L'energia di prima ionizzazione (EI) è associata all'allontanamento di un elettrone dal guscio elettronico più esterno dall'atomo neutro

$A \rightarrow A^+ + e^-$

ed aumenta in maniera corrispondente all'aumento di carica nucleare efficace (tanto maggiore è la carica nucleare efficace e tanto più difficile risulterà "strappare" un elettrone all'atomo neutro), quindi da sinistra a destra. Ci si aspetterebbe quindi che l'azoto abbia una EI inferiore a quella dell'ossigeno, ma dati sperimentali dimostrano il contrario. Questa controtendenza può essere spiegata considerando la configurazione elettronica dei due elementi.

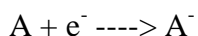


Gli orbitali ad energia più elevata sono in entrambi i casi i 2p. Ricordando quello che era stato detto per il Cr, la parziale occupazione di orbitali degeneri porta ad una configurazione più stabile.

"Strappando" un elettrone dal guscio esterno dell'ossigeno si arriva, quindi, ad una configurazione più stabile e quindi energeticamente più vantaggiosa. Questo potrebbe spiegare il più basso valore di EI dell'ossigeno.

7) Spiegare perché l'affinità elettronica del sodio (Na) è positiva, mentre quella del magnesio (Mg) è negativa.

R: L'affinità elettronica è associata all'acquisto di un elettrone da parte di un atomo neutro:



Assieme alla carica nucleare efficace ed al raggio, effetti importanti sul suo valore sono giocati dalla configurazione elettronica esterna.



L'elettrone aggiunto al sodio (Na) completerebbe il suo guscio elettronico esterno, portandolo ad una configurazione stabile. Nel caso di K, invece, l'elettrone aggiunto andrebbe posto in un orbitale 3p ad energia decisamente maggiore, rendendolo un fenomeno energeticamente più sfavorevole.

L'affinità elettronica sarà quindi negativa.

8) Disporre i seguenti composti in ordine di energia reticolare: LiCl, KBr, CaO

R: L'energia reticolare è quel quantitativo di energia liberato in seguito al passaggio degli ioni dallo stato gassoso ad un reticolo ionico cristallino. L'energia reticolare è direttamente proporzionale al prodotto delle cariche degli ioni (tanto maggiore quanto maggiore è la carica) ed inversamente proporzionale alla loro distanza (tanto maggiore quanto minore sarà il raggio ionico). Tra i tre composti ionici riportati, quello con energia reticolare maggiore sarà quindi CaO, in quanto è composto da ioni doppiamente carichi ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ ). La discriminante tra KBr e LiCl sarà dettata quindi dal raggio ionico degli ioni costituenti.  $\text{Li}^+$  e  $\text{Cl}^-$  sono più piccoli rispetto a  $\text{K}^+$  e  $\text{Br}^-$  e saranno quindi più vicini, causando un più alto valore di energia reticolare. L'ordine sarà quindi



9) Calcolare l'energia reticolare di  $\text{MgH}_2$ , costruendone un ciclo di Born-Haber, noto che per  $\text{MgH}_2$

$$\Delta H_f(\text{MgH}_2) = 75.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{sublimazione}}(\text{Mg}) = 174.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{EI}_1(\text{Mg}) = 373.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{EI}_2(\text{Mg}) = 1450.7 \text{ kJ/mol}$$

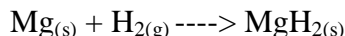
$$E_{\text{H-H}} = 436.0 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{AE}_1(\text{H}) = 78.2 \text{ kJ/mol}$$

R: Il ciclo di Born-Haber è un ciclo termodinamico che ci permette di calcolare l'energia reticolare di un composto sfruttando dati facilmente reperibili e noti. Il processo parte dagli elementi del solido ionico allo stato solido, i quali vengono portati allo stato gassoso, ionizzati e poi accoppiati a generare nuovamente il solido ionico di partenza, in un ciclo termodinamico chiuso. Consideriamo il processo complessivo come somma dei singoli processi costituenti, di cui conosciamo i valori di energia (entalpia), in quanto noti in letteratura. Essendo l'entalpia una funzione di stato, l'entalpia complessiva di un ciclo chiuso deve essere pari a zero. I processi coinvolti nel ciclo di Born-Haber dell'idruro di magnesio sono i seguenti (V. diagramma sotto):

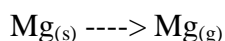
a) "Dissociazione" di  $\text{MgH}_2$  negli elementi costituenti:  $\text{MgH}_{2(s)} \rightarrow \text{Mg}_{(s)} + \text{H}_{2(g)}$

N.B. Il valore che ci è fornito dal testo è quello dell'entalpia di formazione, associata al processo opposto a quello che deve realmente avvenire:



Il valore di entalpia relativo al processo di "dissociazione" dell'idruro di magnesio sarà quindi opposta in segno rispetto a quella di formazione tabulata.

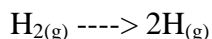
b) Sublimazione del  $\text{Mg}_{(s)}$  ad  $\text{Mg}_{(g)}$



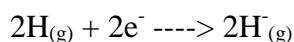
c) Ionizzazione di  $\text{Mg}_{(g)}$  ad  $\text{Mg}^{2+}_{(g)}$  che coinvolge le due ionizzazioni del  $\text{Mg}_{(g)}$



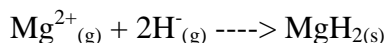
d) Dissociazione della molecola di idrogeno



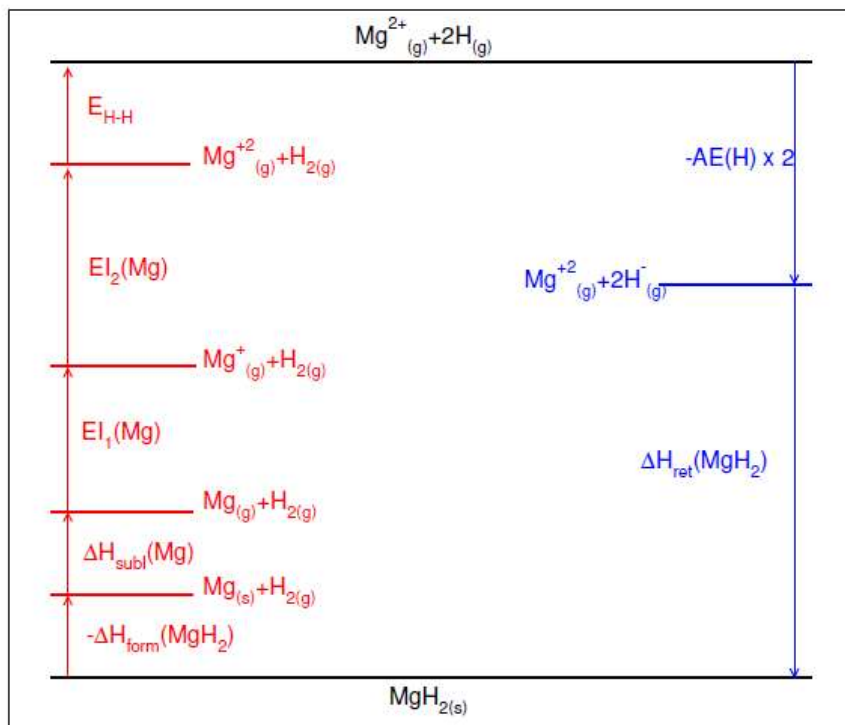
e) Cattura di un elettrone da parte dell'atomo di idrogeno, la cui entalpia di processo ha valore opposto rispetto al valore di affinità elettronica



L'ultimo processo in gioco è l'entalpia di formazione del reticolo cristallino, associata al processo



che sarà opposto al processo a cui è legata l'energia reticolare. Il valore di energia reticolare avrà quindi segno opposto rispetto a quello di entalpia reticolare.



L'equazione da impostare sarà quindi la seguente

$$-\Delta H_f(\text{MgH}_2) + \Delta H_{\text{sublim}}(\text{Mg}) + E\text{I}_1(\text{Mg}) + E\text{I}_2(\text{Mg}) + E_{\text{H-H}} - 2 \times AE_1(\text{H}) + \Delta H_{\text{ret}}(\text{MgH}_2) = 0$$

da cui ricaviamo

$$-\Delta H_{\text{ret}}(\text{MgH}_2) = E_{\text{ret}}(\text{MgH}_2) = -\Delta H_f(\text{MgH}_2) + \Delta H_{\text{sublim}}(\text{Mg}) + E\text{I}_1(\text{Mg}) + E\text{I}_2(\text{Mg}) + E_{\text{H-H}} - 2 \times AE_1(\text{H})$$

$$= E_{\text{ret}} = (-75.3 + 174.1 + 373.7 + 1450.7 + 436 - 2 \times 78.2) \text{ kJ/mol} = 2701.2 \text{ kJ/mol}$$