

Chimica

Marco Militello

Indice

1	Introduzione	3
1.1	Stati aggregazione della materia	3
1.2	Proprietà della materia	3
1.3	Composizione della materia	3
2	Teoria atomica	5
2.1	Teoria atomica di Dalton	5
2.2	Simbolo atomico, numero atomico e numero di massa	7
2.3	Atomi e molecole	7
3	Stechiometria	9
3.1	Equazioni chimiche	10
3.2	Percentuale in massa dalla formula chimica	11
3.3	Formule empiriche e molecolari	11
3.4	Equazioni chimiche	11
4	Teoria quantistica e spettri atomici	13
4.1	Debolezze modello planetario atomo	13
4.2	Luce	13
4.3	Radiazione di corpo nero e quantizzazione dell'energia	13
4.4	Quantizzazione dell'energia	14
4.5	Effetto fotoelettrico e fotoni	14
4.6	Spettro a righe dell'idrogeno	14
4.7	Dualismo onda particella di materia e energia	15
4.8	Principio di indeterminazione di Heisenberg	15
4.9	Il modello quantomeccanico dell'atomo	15
4.10	Numeri quantici e orbitali	15
4.11	Livelli energetici dell'atomo di idrogeno	16
4.12	Numeri quantici e il principio di esclusione di Pauli	16
4.13	Schermatura ed energia degli orbitali	16
4.14	Penetrazione ed energia dei sottolivelli	16
4.15	Separazione dei livelli in sottolivelli	17
4.16	Configurazione elettronica e diagrammi degli orbitali	17
4.17	Configurazioni elettroniche entro i gruppi	17
4.18	Classificazione degli elettroni	17
4.19	Carica nucleare efficace	18
4.20	Raggio metallico e raggio covalente	18
4.21	Tendenze nei raggi atomici	18
4.22	Tendenze dell'energia di ionizzazione	18
4.23	Tendenze nell'affinità elettronica	18

5	Legami chimici	19
5.1	Le tappe di conversione di una formula molecolare in una formula di Lewis	19
5.2	Strutture di risonanza	19
5.3	Ibrido di risonanza	19
5.4	Delocalizzazione degli elettroni	19
5.5	Carica formale	20
5.6	Carica formale e numero di ossidazione	20
5.7	Eccezioni regola dell'ottetto	20
5.8	Teoria della repulsione delle coppie di elettroni del guscio di valenza	20
5.9	Disposizione dei gruppo di elettroni e geometrie molecolari	20
5.10	Angoli di legame	21
5.11	Le tappe per convertire una formula molecolare in una strutture molecolare	21

Capitolo 1

Introduzione

La chimica è lo studio della materia, delle sue proprietà, delle trasformazioni subite dalla materia e dell'energia associata a queste trasformazioni

Materia Tutto ciò che ha una massa e un volume

Composizione I tipi e le quantità di sostanze più semplici che costituiscono la materia

Proprietà Le caratteristiche che conferiscono a ciascuna sostanza la sua identità esclusiva

1.1 Stati aggregazione della materia

- Un *solido* ha forma e volumi fissi. I solidi possono essere duri, teneri, rigidi o flessibili
- Un *liquido* si adatta alla forma del recipiente, ma un volume fisso. Un liquido forma una superficie
- Un *gas* si adatta alla forma del recipiente e lo riempie completamente, perciò non forma una superficie

1.2 Proprietà della materia

Proprietà fisiche

Le proprietà che una sostanza presenta di per sé senza trasformarsi in, o interagire con, un'altra sostanza

- colore, temperatura di fusione, densità

Proprietà chimiche

Le proprietà che una sostanza presenta quando si trasforma in, o interagisce con, un'altra sostanza

- infiammabilità, corrosività

1.3 Composizione della materia

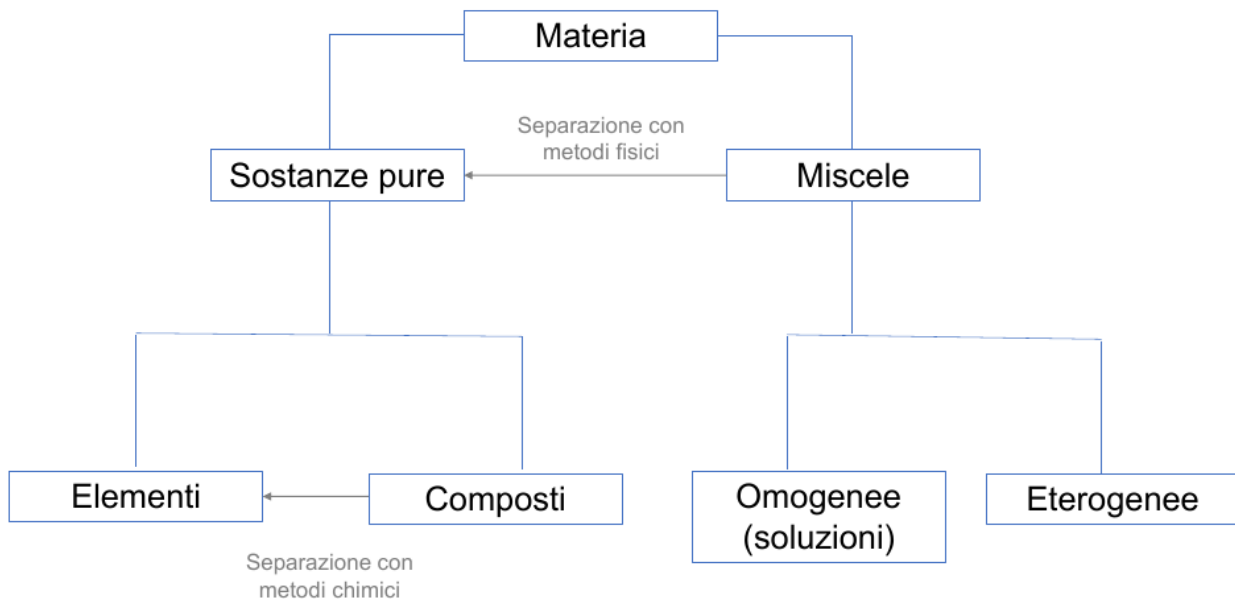
Sostanze pure

Una sostanza che ha proprietà e composizione proprie, che non dipendono dal campione

Le sostanze pure possono essere sostanze elementari (*elementi*) o *composti*. I composti possono essere trasformati in sostanze elementari tramite trasformazioni chimiche

Miscela

Una sostanza che ha una composizione variabile, le cui proprietà dipendono dal campione analizzato
Le miscele possono essere separate nelle sostanze costituenti mediante metodi fisici



Capitolo 2

Teoria atomica

2.1 Teoria atomica di Dalton

1. Tutta la materia è costituita da atomi, piccole particelle indivisibili di un elemento che non possono essere nè create, nè distrutte
2. Gli atomi di un elemento non possono essere convertiti in atomi di un altro elemento
3. Gli atomi di un elemento sono identici nella massa e nelle altre proprietà e sono diversi dagli atomi di qualsiasi altro elemento
4. I composti sono formati dalla combinazione di uno specifico rapporto di atomi differenti

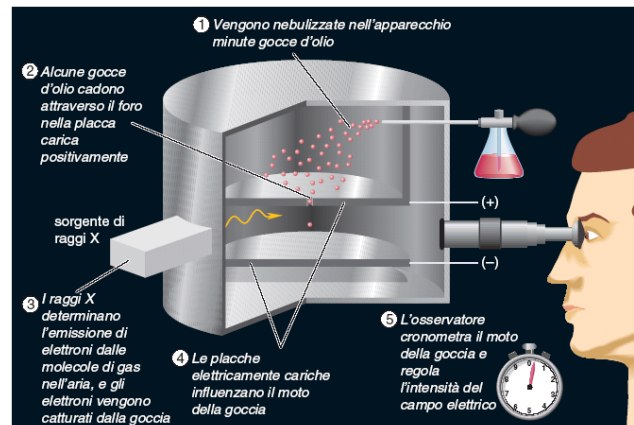
La teoria di Dalton spiega le leggi delle combinazioni chimiche

- Legge della composizione definita
Indipendentemente dalla sua fonte, un particolare composto chimico è costituito dagli stessi elementi negli stessi rapporti in massa
- Legge della conservazione della massa
In base al postulato 3 della legge di Dalton gli atomi, e quindi la loro massa, vengono conservati nelle reazioni chimiche

Scoperta delle particelle sub-atomiche: raggi catodici

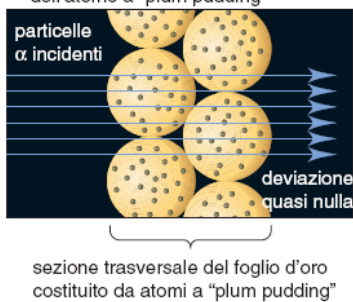
- Il raggio devia in presenza di un campo elettrico o magnetico \Rightarrow Consiste in particelle cariche di cui si determina il rapporto carica/massa
- In presenza di un campo elettrico esterno il raggio devia verso la carica positiva \Rightarrow Consiste in particelle negative
- Il raggio è identico per ogni catodo \Rightarrow Le particelle fanno parte di tutta la materia

Esperimento di Millikan

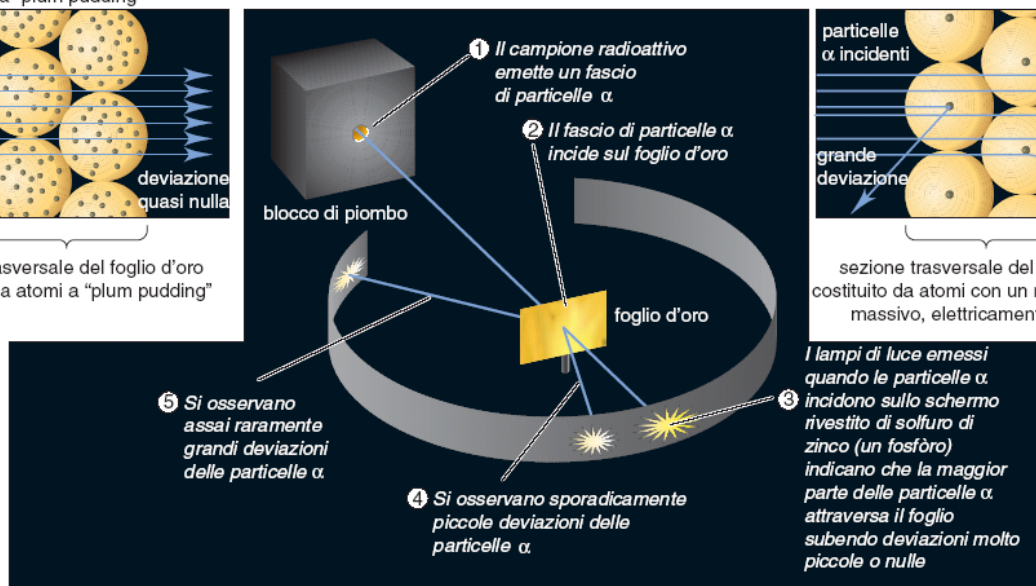


$$\text{massa elettrone} = \left(\frac{\text{massa}}{\text{carica}} \right) \text{carica} = 9.109 \times 10^{-28} g$$

A Ipotesi: il risultato atteso sulla base del modello dell'atomo a "plum pudding"



B Esperimento



C Risultato reale

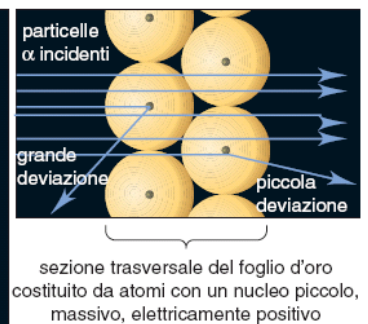
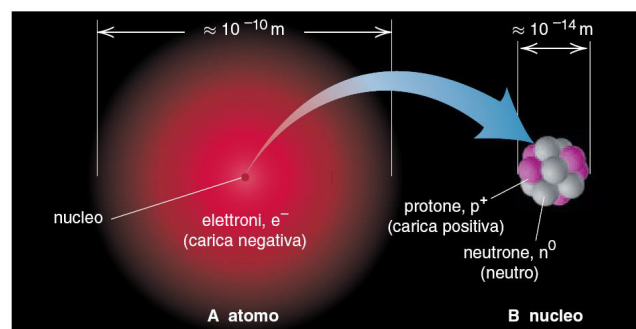


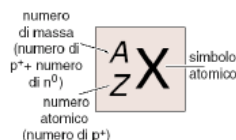
Figura 2.1:



A. Una nuvola di elettroni carichi negativamente, in modo rapido, occupa pressochè tutto il volume atomico e circonda il minuscolo nucleo centrale

- B. Il nucleo contiene pressochè tutta la massa dell'atomo ed è costituito da protoni carichi positivamente e neutroni elettricamente neutri

2.2 Simbolo atomico, numero atomico e numero di massa



X	simbolo atomico dell'elemento
Z	numero atomico (numero di protoni nel nucleo)
A	numero di massa

$$A = Z + N$$

Isotopi

Gli isotopi sono atomi di un elemento con lo stesso numero di protoni, ma con diverso numero di neutroni; gli isotopi hanno lo stesso numero atomico, ma diverso numero di massa

Teoria atomica moderna

1. Tutta la materia è costituita da atomi. L'atomo è la particella più piccola che identifica univocamente un elemento
2. Gli atomi di un elemento non possono trasformarsi negli atomi di un altro elemento in una trasformazione chimica. Elementi possono convertirsi in altri elementi solo in una reazione nucleare
3. Tutti gli atomi di un elemento hanno lo stesso numero di protoni e elettroni che determina il comportamento chimico dell'elemento. Gli isotopi di un elemento differiscono nel numero di neutroni, dunque nel numero di massa. Un campione di elemento viene considerato come se tutti i suoi atomi avessero una massa media
4. i composti sono formati dalla combinazione chimica di due o più elementi in rapporti specifici

Tecniche di separazione fondamentali

Filtrazione: separa i componenti di una miscela sulla base di differenze tra le dimensioni delle particelle. La filtrazione viene usata spesso per separare un solido da un liquido

Cristallizzazione: la separazione è basata sulle differenze di solubilità dei componenti di una miscela

Distillazione: separa i componenti sulla base di differenze di volubilità

Estrazione: la separazione è basata sulle differenze di solubilità in diversi solventi

Cromatografia: la separazione è basata sulle differenze di solubilità in una fase stazionaria

2.3 Atomi e molecole

Una molecola è un'unità strutturale indipendente costituita da uno o più atomi, tenuto insieme da legami chimici (legami covalenti). Una molecola è la più piccola particella di una sostanza che ne mantenga la composizione e le proprietà chimiche. Le molecole sono le unità fondamentali dei composti molecolari

Formule chimiche

In una formula chimica, i simboli degli elementi e i pedici numerici indicano la specie e il numero di ciascun atomo presente nella più piccola unità della sostanza. Esistono più tipi di formule chimiche di una composto

Formula empirica: mostra il numero relativo di atomi in ciascun elemento nel composto. È il tipo più semplice di formula chimica

Formula molecolare: mostra il numero reale di atomi di ciascun elemento in una molecola di composto

Formula di struttura: mostra il numero di atomi e i legami tra di essi, cioè le posizioni reciproche e le connessioni degli atomi nella molecola

Ione: un singolo atomo (ione monoatomico) o un gruppo di atomi (ione poliatomico) legati mediante legami covalenti che ha una carica netta

Catione: ione di carica positiva ($\# \text{ protoni} > \# \text{ elettroni}$)

Anione: ione di carica negativa ($\# \text{ elettroni} > \# \text{ protoni}$)

I composti ionici sono costituiti da ioni, che sono l'unità fondamentale

Capitolo 3

Stechiometria

Studio delle relazioni di massa in chimica

Masse atomiche: le masse relative gli atomi dei diversi elementi si esprimono secondo le loro masse atomiche

$$u = \frac{1}{12}m(^{12}\text{C})$$

Nella tavola periodica è riportata la massa atomica media pesata per l'abbondanza isotopica

Massa molecolare: la massa molecolare si ottiene sommando le masse atomiche secondo la formula chimica

Per i composti ionici si parla di massa formula perchè i composti ionici non sono costituiti da molecole

Mole

Le trasformazioni chimiche avvengono in seguito a reazioni tra atomi, molecole o ioni; è quindi fondamentale conoscere il numero di atomi presenti nella massa di sostanza sottoposta a reazione.

La **mole** (mol) è la quantità di sostanza che contiene tante entità elementari quante sono gli atomi in 12g di ^{12}C ; il termine entità si riferisce ad atomi, ioni, molecole, unità di formula, elettroni - ogni tipo di particelle

Una mole contiene 6.022×10^{23} entità; si chiama numero di Avogadro e si indica con N_A

Massa molare

La massa molare M di una sostanza è numericamente uguale alla massa di una mole di sue entità espressa in grammi; per gli elementi monoatomici, la massa molare, espressa in grammi per mole, è numericamente uguale alla massa atomica, espressa in unità di massa atomica. La massa atomica si legge sulla tavola periodica

Per gli elementi molari e per i composti, è necessario conoscere la formula per determinare la massa molare m : massa(g) n : numero di moli (mol) M : massa molare ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) N_A : numero di Avogadro
 N : numero di entità

$$\begin{aligned} n &= \frac{m}{M} & m &= nM \\ n &= \frac{N}{N_A} & N &= nN_A \end{aligned}$$

Per un elemento Massa elemento \xrightarrow{M} Quantità di massa $\xrightarrow{\text{numero di Avogadro}}$ atomi elementi

Per un composto Massa composto \xrightarrow{M} Quantità di composto $\xrightarrow{\text{numero di Avogadro}}$ Molecole di composto

Percentuale in massa della formula chimica

$$\%A = \frac{m_A}{m_{totale}} \times 100$$

La percentuale in massa può anche essere utilizzata per calcolare la massa di un particolare elemento in una data massa di composto

Formule empiriche

La formula empirica è la formula più semplice di un composto che sia in accordo con le analisi elementari. Mostra i numeri di moli interi più piccoli e dà il numero di atomi relativo di ogni elemento

Formula molecolare

La formula molecolare mostra il numero reale di atomi di ciascun elemento in una molecola di composto. La formula molecolare è un multiplo secondo un numero intero della formula empirica

3.1 Equazioni chimiche

Un'equazione chimica è un enunciato in formula che esprime le identità e quantità delle sostanze che partecipano a una trasformazione chimica o fisica

Una freccia indica la trasformazione dei reagenti nei prodotti; i reagenti si scrivono a sinistra, mentre i prodotti a destra

L'equazione deve essere bilanciata: lo stesso numero e tipo di atomi deve comparire nei due membri dell'equazione

Bilanciare un'equazione chimica

- traduzione dell'enunciato
- bilanciare gli atomi usando i coefficienti stechiometrici: le formule non possono essere modificate
- correggere i coefficienti se necessario
- verificare che l'equazione sia bilanciata
- specificare lo stato fisico

Calcoli stechiometrici

I coefficienti in un'equazione chimica bilanciata rappresentano i numeri relativi di particelle di reagenti e prodotti e i relativi numeri di moli. Poiché le moli sono correlate alla massa, l'equazione può essere utilizzata per calcolare masse di reagenti e/o prodotti coinvolti in una data reazione; i rapporti molari derivanti dall'equazione bilanciata rappresentano i fattori di conversione

Reazioni in sequenza

Le reazioni avvengono spesso in sequenza: il prodotto di una reazione diventa il reagente della successiva; la reazione complessiva è la somma delle varie reazioni. Ogni sostanza che si forma in una reazione ed è utilizzata in quella successiva può essere eliminata

Reagenti limitanti

Un reagente può limitare la quantità di prodotto che si forma. Il reagente limitante sarà completamente consumato nella reazione, mentre parte del reagente che non è limitante (eccesso) rimarrà inalterata alla fine della reazione

Resa

Resa teorica: quantità di prodotto calcolata utilizzando i rapporti molari dell'equazione bilanciata

Resa effettiva: quantità di prodotto ottenuta nella realtà

$$\text{Resa percentuale} = \frac{\text{resa effettiva}}{\text{resa teorica}} \times 100$$

3.2 Percentuale in massa dalla formula chimica

$$\%A = \frac{m_A}{m_{tot}} \times 100$$

La percentuale in massa può anche essere utilizzata per calcolare la massa di un particolare elemento in una data massa di composto

3.3 Formule empiriche e molecolari

La formula empirica è la formula più semplice di un composto che sia in accordo con le analisi elementari. Mostra i numeri di moli interi più piccoli e dà il numero di atomi relativo di ogni elemento

Esempio. *La formula empirica del perossido di idrogeno è HO*

La formula molecolare mostra il numero reale di atomi di ciascun elemento in una molecola di composto

Esempio. *La formula molecolare del perossido di idrogeno è H₂O₂*

Determinare la formula molecolare

La formula molecolare mostra il numero reale di atomi di ciascun elemento in 1 mole di composto. La formula molecolare è un multiplo intero della formula empirica

$$\frac{\text{massa molecolare (g/mol)}}{\text{massa della formula empirica (g/mol)}} = \text{multiplo intero}$$

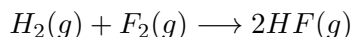
Si possono avere diversi composti che hanno la stessa formula molecolare, ma con proprietà

Esempio. *Etanolo e Dimetiletere*

3.4 Equazioni chimiche

Un'equazione chimica è un enunciato in formule che esprime le identità e le quantità delle sostanze che partecipano a una trasformazione chimica o fisica

Esempio.



Una freccia indica la trasformazione dei reagenti nei prodotti; i reagenti si scrivono a sinistra, i prodotti si scrivono a destra

L'equazione deve essere bilanciata: lo stesso numero e tipo di atomi deve comparire nei due membri dell'equazione

Per bilanciare un'equazione chimica bisogna seguire i seguenti passaggi

1. traduzione dell'enunciato
2. bilanciare gli atomi usando i coefficienti stechiometrici: le formule non possono essere modificate

3. correggere i coefficienti se necessario
4. verificare che l'equazione sia bilanciata
5. specificare lo stato fisico: solido (s), liquido puro (l), sostanza gassosa (g), ione o molecola in soluzione acquosa (aq)

I coefficienti in un'equazione chimica bilanciata rappresentano i numeri relativi di particelle di reagenti e prodotti e i relativi numeri di moli; poiché le moli sono correlate alla massa, l'equazione può essere utilizzata per calcolare masse di reagenti e/o prodotti coinvolti in una data reazione. I rapporti molari derivanti dall'equazione bilanciata rappresentano i fattori di conversione

Reazioni in sequenza

Le reazioni avvengono spesso in sequenza: il prodotto di una reazione diventa il reagente della successiva. la reazione complessiva (reazione netta) è la somma delle varie reazioni. Ogni sostanza che si forma in una reazione ed è utilizzata in quella successiva può essere eliminata

Capitolo 4

Teoria quantistica e spettri atomici

Gli atomi sono costituiti da nuclei estremamente piccoli come sede della quasi totalità della massa dell'atomo e di tutte le cariche positive; gli elettroni nel loro moto intorno al nucleo contribuiscono a dare volume all'atomo

4.1 Debolezze modello planetario atomo

Un nucleo e un elettrone si attraggono reciprocamente e quindi, affinché rimangano separati, l'energia cinetica degli elettroni deve bilanciare l'energia potenziale di attrazione nucleo-elettrone. Le leggi della fisica classica avevano stabilito che una particella negativa in moto in una traiettoria curva attorno ad una particella positiva doveva emettere radiazione e quindi perdere energia: quindi l'elettrone dovrebbe cadere sul nucleo con una traiettoria a spirale. Inoltre con questo modello non è possibile trattare gli atomi multi-elettronici (repulsione elettronica) e la formazione reversibile di legami chimici tra atomi. Per spiegare il comportamento degli elettroni nell'atomo dobbiamo abbandonare i concetti della fisica classica e introdurre i concetti della fisica quantistica. La comprensione del comportamento degli elettroni dell'atomo è derivato dall'analisi della luce emessa o assorbita dalle sostanze

4.2 Luce

La luce visibile è un tipo di radiazione elettromagnetica, detta anche energia radiante. Le proprietà ondulatorie delle radiazioni elettromagnetiche sono descritte da tre variabili

- frequenza (ν): cicli al secondo
- lunghezza d'onda (λ): distanza percorsa dall'onda in un ciclo
- ampiezza: l'altezza di massimo e la profondità di un minimo

La velocità della radiazione elettromagnetica è una costante

$$c = \nu\lambda = 3.00 \times 10^8 \frac{m}{s}$$

Fenomeno importante che riguarda le onde è la formazione di figure di interferenza

4.3 Radiazione di corpo nero e quantizzazione dell'energia

Un corpo solido emette luce visibile quando viene riscaldato a circa 1000 K. Questa radiazione è chiamata radiazione di corpo nero.

Il colore e l'intensità della luce variano al variare della temperatura. Il colore è correlato alla lunghezza d'onda e alla frequenza, mentre la temperatura è correlata all'energia. L'energia è perciò correlata alla lunghezza d'onda e alla frequenza:

$$E = nh\nu$$

dove n è un numero positivo e h è la costante di Planck che vale $6.626 \times 10^{-34} Js$

4.4 Quantizzazione dell'energia

Ogni oggetto (inclusi gli atomi) può emettere o assorbire determinate quantità di energia. L'energia è quantizzata: esiste solo in quantità fisse invece di essere continua. Ogni quantità fissa di energia è detta quanto. Un atomo può cambiare il suo stato energetico solo mediante l'assorbimento o l'emissione di quanti di energia

$$\Delta E = nh\nu$$

con $h\nu$ energia di quanto

Noi non ci accorgiamo che l'energia è quantizzata perchè la costante di Planck è molto piccola e quindi la quantizzazione dell'energia non impatta il mondo macroscopico, ma diventa rilevante a livello atomico

4.5 Effetto fotoelettrico e fotoni

La luce incidente che impatta su una superficie metallica causa l'emissione di elettroni. Una frequenza minima della luce, diversa per ogni metallo è necessaria per avere emissione di elettroni. Per spiegare l'effetto fotoelettrico, Einstein assunse che la radiazione elettromagnetica si comportasse come un fascio di pacchetti di energia, che chiamò fotoni.

$$E = h\nu \quad \text{energia fotone}$$

Gli elettroni vengono emessi dal metallo solo se i fotoni hanno energia (e quindi frequenza) sufficiente a vincere le forze attrattive che tengono l'elettrone al metallo

4.6 Spettro a righe dell'idrogeno

Analisi spettrale di una radiazione policromatica (contenente diverse lunghezze d'onda)

Tre serie di righe spettrali per l'atomo di idrogeno

Equazione di Rydberg

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

con R_H costante di Rydberg che vale $1.096776 \times 10^7 m^{-1}$; per la serie visibile $n_1 = 2$ e $n_2 = 3, 4, 5, \dots$

Modello di Bohr atomo di idrogeno

Il modello atomico di Bohr è basato su 3 postulati:

1. L'atomo di idrogeno ha soltanto certi livelli energetici permessi (stati stazionari) a ognuno dei quali è associata un'orbita circolare fissa dell'elettrone attorno al nucleo
2. L'atomo non irraggia energia mentre è in uno dei suoi stati stazionari
3. L'atomo compie una transizione in un altro stato stazionario soltanto assorbendo o emettendo un fotone la cui energia è uguale alla differenza di energia dei due stati ($\Delta E = h\nu$)

Quando l'elettrone dell'atomo di idrogeno H si trova nella prima orbita, l'atomo è nello stato fondamentale, il livello energetico più basso. Quando l'elettrone è in una qualsiasi orbita con $n > 1$ l'atomo è in uno stato eccitato

4.7 Dualismo onda particella di materia e energia

Materia ed energia sono forme alternative della stessa entità

$$E = mc^2$$

Tutta la materia mostra proprietà sia delle particelle che delle onde. Gli elettroni si muovono di moto ondulatorio e possono avere soltanto certi valori permessi di frequenze ed energie. Anche la materia ha natura ondulatoria, e la lunghezza d'onda di de Broglie per una qualsiasi particella è data da

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

con m massa e u velocità

4.8 Principio di indeterminazione di Heisenberg

Non è possibile conoscere simultaneamente posizione esatta e quantità di moto esatta di una particella

$$\Delta x \cdot m\Delta u \geq \frac{h}{4\pi}$$

Maggiore è l'accuratezza con cui conosciamo la velocità, minore è l'accuratezza con cui conosciamo la posizione e viceversa

4.9 Il modello quantomeccanico dell'atomo

La materia-onda associata all'elettrone si muove nello spazio attorno al nucleo da cui è continuamente influenzata. L'elettrone è descritto da una funzione d'onda. L'equazione d'onda di Schrodinger ci permette di calcolare i livelli energetici permessi per gli elettroni in un atomo. Il quadrato della funzione d'onda dà la densità di probabilità, una misura della probabilità di trovare un elettrone con una particolare energia in una particolare regione dell'atomo

4.10 Numeri quantici e orbitali

La soluzione dell'equazione di Schrodinger per l'atomo di idrogeno dà luogo a un set di funzioni d'onda chiamate orbitali. Un orbitale atomico è specificato da 3 numeri quantici

- Il numero quantico principale (n) è un intero positivo. Il valore di n indica la dimensione relativa dell'orbitale e, conseguentemente, la sua distanza relativa dal nucleo
- Il numero quantico del momento angolare (l) è un numero intero compreso tra 0 e (n-1). Il valore di l indica la forma dell'orbitale
- Il numero quantico magnetico (m_l) è un numero intero compreso tra -l e +l. Il valore di m indica l'orientazione dell'orbitale

Numeri quantici per gli orbitali atomici

valore di l	0	1	2	3
lettera usata per rappresentare orbitale	s	p	d	f

Le lettere usate per rappresentare gli orbitali derivano dalle caratteristiche delle linee spettrali

- s: sharp
- p: principal
- d: diffuse
- f: fundamental

Gli orbitali 1s, 2s e 3s

Per ogni orbitale ns il numero di picchi è uguale a n, dove l'intensità dei picchi aumenta allontanandosi dal nucleo. Per ogni orbitale ns il numero di n è uguale a n-1. All'aumentare di n la densità elettronica diventa più diffusa: vi è una maggiore probabilità di trovare l'elettrone più lontano dal nucleo

4.11 Livelli energetici dell'atomo di idrogeno

Per l'atomo di idrogeno l'energia degli orbitali dipende solo dal numero quantico principale n. L'energia ha la stessa espressione dedotta dall'analisi degli spettri dell'atomo di idrogeno

nome	simbolo	valori permessi	proprietà
principale	n	interi positivi (1,2,3,...)	energia (dimensione) dell'orbitale
momento angolare	l	interi da 0 a n-1	Forma dell'orbitale
magnetico	m_l	interi da -l a +l	orientazione dell'orbitale
spin	m_s	$+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$	direzione orientata dello spin dell'elettrone

4.12 Numeri quantici e il principio di esclusione di Pauli

Ogni elettrone in un atomo è descritto da un insieme di 4 numeri quantici. I primi 3 numeri quantici descrivono l'orbitale, il quarto lo spin dell'elettrone

Principio di esclusione di Pauli: in un atomo non possono esistere 2 elettroni aventi lo stesso insieme di numeri quantici. Un orbitale può contenere al massimo due elettroni e questi devono avere spin antiparallelo

Fattori che influenzano l'energia degli orbitali atomici

Le energie degli orbitali sono influenzate da

- carica nucleare Z
- schermatura da parte degli altri elettroni
- forma dell'orbitale (influenza energia dei sottolivelli)

Una carica nucleare maggiore aumenta l'interazione nucleo-elettrone e abbassa l'energia di un sottolivello. La schermatura da parte degli elettroni riduce la carica nucleare a una carica nucleare effettiva Z_{eff} (carica nucleare a cui l'elettrone è effettivamente soggetto)

4.13 Schermatura ed energia degli orbitali

Gli elettroni nello stesso livello di schermo reciprocamente. Gli elettroni in orbitali interni schermano gli elettroni esterni più efficacemente. Maggiore è la distanza dal nucleo di un elettrone, minore è la Z_{eff} per quell'elettrone

4.14 Penetrazione ed energia dei sottolivelli

La forma dell'orbitale fa sì che gli elettroni in alcuni orbitali "penetrino" più vicino al nucleo. La penetrazione aumenta l'attrazione nucleare e diminuisce la schermatura. Il sottolivello 2s è più stabile del 2p perché penetra più vicino al nucleo

4.15 Separazione dei livelli in sottolivelli

Ogni livello energetico è separato in sottolivelli di diversa energia. La separazione è causata dall'effetto della penetrazione e della schermatura. Per un dato valore di n , minore è il valore di l , più bassa è l'energia dei sottolivelli:

$$s < p < d < f$$

Le energie relative dei sottolivelli aumentano all'aumentare del numero quantico principale n ($1 < 2 < 3, \dots$) e all'aumentare del momento angolare l ($s < p < d < f$). All'aumentare di n , le energie dei sottolivelli di avvicinano.

4.16 Configurazione elettronica e diagrammi degli orbitali

La configurazione elettronica si descrive con una notazione abbreviata

$$n_l^\#$$

con $\#$ numero di elettroni del sottolivello e con $l = s, p, d, f$

Nei diagrammi degli orbitali si usa una casella, un cerchio, una linea per ogni orbitale nel livello energetico. Una freccia rappresenta l'elettrone e il suo spin

Costruzione dei diagrammi degli orbitali

Si applica il principio di aufbau, ponendo gli elettroni nel più basso sottolivello energetico disponibile. Per il principio di esclusione di Pauli ogni orbitale può contenere al massimo 2 elettroni con spin antiparallelo

Regola di Hund: quando sono disponibili orbitali della stessa energia, la configurazione elettronica di energia più bassa ha il numero massimo di elettroni spaiati con spin paralleli

Diagrammi parziali degli orbitali e configurazioni condensate

Un diagramma parziale degli orbitali mostra solo il sottolivello pieno di energia maggiore

Nella configurazione elettronica condensata la configurazione elettronica del gas nobile precedente è rappresentata con il simbolo del suo elemento tra le parentesi quadre ed è seguita dalla configurazione elettronica del livello energetico riempito

4.17 Configurazioni elettroniche entro i gruppi

Gli elementi nello stesso gruppo del sistema periodico hanno la stessa configurazione elettronica esterna. Gli elementi nello stesso gruppo del sistema periodico hanno simile comportamento chimico. Configurazioni elettroniche simili sono correlate con comportamenti chimici simili

4.18 Classificazione degli elettroni

- **Elettroni interni (elettroni di core):** sono quelli nel gas nobile precedente e in ogni serie di transizione completata. Riempiono tutti i livelli energetici inferiori di un atomo
- **Elettroni esterni:** sono quelli nel livello energetico più alto (valore di n più alto). Trascorrono la maggior parte del loro tempo alla massima distanza dal nucleo
- **Elettroni di valenza:** sono quelli che intervengono nella formazione dei composti. Negli elementi principali, gli elettroni di valenza sono gli elettroni esterni; negli elementi di transizione, nella formazione del legame intervengono spesso anche alcuni elettroni d interni, $(n-1)d$, che sono annoverati come elettroni di valenza

4.19 Carica nucleare efficace

$$Z_{eff} = Z - S \quad S = \text{costante di schermo}$$

4.20 Raggio metallico e raggio covalente

Conoscendo i raggi covalenti e le distanze tra i nuclei, si possono calcolare i raggi ignoti

4.21 Tendenze nei raggi atomici

Il raggio atomico aumenta all'aumentare del numero quantico principale n . Man mano che n aumenta, aumenta la probabilità che gli elettroni esterni siano a una maggiore distanza dal nucleo

Il raggio atomico diminuisce all'aumentare della carica nucleare effettiva Z_{eff} . Man mano che Z_{eff} aumenta, gli elettroni esterni sono attratti maggiormente dal nucleo.

Per gli elementi dei gruppi principali, il raggio aumenta lungo un gruppo del sistema periodico e diminuisce lungo un periodo

4.22 Tendenze dell'energia di ionizzazione

L'energia di ionizzazione (E_j) è l'energia necessaria per la rimozione completa di 1 mole di elettroni da 1 mole di atomi o ioni allo stato gassoso. Gli atomi con bassa E_j tendono a formare cationi; gli atomi con alta E_j tendono a formare anioni (tranne i gas nobili). L'energia di ionizzazione diminuisce lungo un gruppo e aumenta lungo un periodo

4.23 Tendenze nell'affinità elettronica

L'affinità elettronica (E_{ea}) è la variazione di energia che accompagna l'aggiunta di 1 mole di elettroni a 1 mole di atomi o di ioni gassosi. Atomi con bassa E_{ea} tendono a formare cationi; atomi con alta E_{ea} tendono a formare anioni

Le tendenze nell'affinità elettronica non sono così regolari come quelle nel raggio atomico o nell'energia di ionizzazione

- **Non metalli reattivi:** [Gruppo 6A(16) e 7A(17)] hanno E_j e E_{ea} negative (esotermiche). Questi elementi cedono elettroni con difficoltà, ma li attraggono fortemente. perciò, nei loro composti ionici, formano ioni negativi
- **Metalli reattivi:** hanno basse E_j e E_{ea} lievemente negative (esotermiche). Questi elementi cedono elettroni facilmente, perciò, nei loro composti, formano ioni positivi
- **Gas nobili:** hanno E_j molto alte e E_{ea} leggermente positive (endotermiche). Questi elementi tendono a non cedere e a non acquistare elettroni

Capitolo 5

Legami chimici

5.1 Le tappe di conversione di una formula molecolare in una formula di Lewis

1. Mettere nel centro l'atomo con la χ più bassa
2. Aggiungere i numeri dei gruppi A
3. Disegnare i legami singoli; sottrarre $2e^-$ per ciascun legame
4. Assegnare a ogni atomo $8e^-$ ($2e^-$ per H)

Se dopo la tappa 4 un atomo centrale ha ancora un ottetto, si forma un legame multiplo convertendo una coppia solitaria in una coppia di legame con l'atomo centrale. L'ordine di legame è il numero di coppie elettroniche condivise

5.2 Strutture di risonanza

O_3 può essere descritto da due strutture di Lewis. Entrambe sono corrette e descrivono la stessa molecola. Nessuna delle due strutture di Lewis rappresenta accuratamente O_3 . le misure delle lunghezze di legame e delle energie di legame indicano che i due legami sono identici, con proprietà che si situano tra quelle del legame semplice e quelle di un legame doppio. La struttura di O_3 è rappresentata più correttamente con due strutture di Lewis, dette strutture di risonanza.

Le strutture di risonanza hanno la stessa posizione relativa degli atomi, ma differenti posizioni delle coppie di elettroni di legame e di elettroni solitari

5.3 Ibrido di risonanza

Una specie che può essere rappresentata da più di una formula di Lewis valida è detta ibrido di risonanza. Le forme di risonanza non rappresentano dei veri legami. La vera struttura di un ibrido di risonanza è una media delle sue forme di risonanza. Un ibrido di risonanza è una singola specie molecolare, non una forma di risonanza in un istante e una forma di risonanza nell'istante successivo

5.4 Delocalizzazione degli elettroni

Nelle strutture di Lewis gli elettroni sono localizzati su un singolo atomo o in un legame tra due atomi. In un ibrido di risonanza gli elettroni sono delocalizzati: la densità elettronica è distribuita su più atomi adiacenti. L'ibrido di risonanza è disegnato con una linea curva tratteggiata per rappresentare le coppie delocalizzate

Ordine di legame frazionario

Gli ibridi di risonanza hanno spesso ordine di legame frazionario

5.5 Carica formale

La carica formale è la carica che un atomo avrebbe se gli elettroni di legame fossero tutti ugualmente condivisi. La somma delle cariche formali deve essere uguale alla carica effettiva sulla specie

Scegliere la forma di risonanza dominante

- Le cariche formali più piccole (siano esse positive o negative) sono preferibili a quelle più grandi
- non sono desiderabili cariche dello stesso segno su atomi adiacenti
- una carica formale più negativa dovrebbe risiedere su un atomo più elettronegativo

5.6 Carica formale e numero di ossidazione

nella determinazione della carica formale gli elettroni di legame sono condivisi ugualmente dagli atomi. La carica formale di un atomo può essere diversa nelle forme di risonanza. Nella determinazione del numero di ossidazione, gli elettroni di legame si considerano trasferiti all'atomo più elettronegativo. Il numero di ossidazione di un atomo è lo stesso in tutte le forme di risonanza

5.7 Eccezioni regola dell'ottetto

- molecole con atomi elettrone deficienti
- specie con numero dispari di elettroni (una molecola con un numero dispari di elettroni è detta radicale libero)
- gusci di valenza espansi. L'espansione dei gusci di valenza è possibile solo per i non metalli del periodo 3 o maggiore perchè questi elementi hanno orbitali d disponibili

5.8 Teoria della repulsione delle coppie di elettroni del guscio di valenza

Ciascun gruppo di elettroni di valenza attorno a un atomo centrale è situato il più lontano possibile dagli altri gruppi per minimizzare le repulsioni. Un gruppo di elettroni è qualsiasi numero di elettroni che occupano una regione localizzata attorno all'atomo. Un gruppo di elettroni può essere costituito da un legame singolo, un legame doppio, un legame triplo, una coppia solitaria o da un elettrone solitario

5.9 Disposizione dei gruppi di elettroni e geometrie molecolari

La disposizione dei gruppi di elettroni è definita dai gruppi di elettroni di valenza sia di legame che di non legame. La geometria molecolare è la disposizione tridimensionale dei nuclei uniti dai gruppi di legame. È definita solo dalla posizione relativa dei nuclei. La geometria molecolare può essere classificata con la notazione

$$AX_mE_n$$

dove A è l'atomo centrale, X è l'atomo circostante, E è il gruppo di e^- di valenza di non legame, mentre m,n sono numeri interi

5.10 Angoli di legame

L'angolo di legame è l'angolo formato dai nuclei di due due atomi circostanti con il nucleo dell'atomo centrale. Gli angoli di legame ideali sono determinati da pure considerazioni geometriche. In molti casi gli angoli relai differiscono dal valore ideale

- lineare
- planare trigonale
 - piegata (angolare): AX_2E
 - planare trigonale: AX_3
- tetraedrica
 - tetraedrica: AX_4
 - piramidale trigonale: AX_3E
 - piegata (angolare): AX_2E_2
- bimiramidale trigonale
 - bimiramidale trigonale: AX_5
 - ad altalena: AX_4E
 - a T: AX_3E_2
 - lineare: AX_2E_3
- ottaedrica
 - ottaedrica: AX_6
 - piramidale quadrata: AX_5E
 - planare quadrata: AX_4E_2

5.11 Le tappe per convertire una formula molecolare in una strutture molecolare

1. passare alla formula di Lewis
2. contare tutti i gruppi di e^- attorno all'atomo centrale (A)
3. notare le coppie solitarie e i legami doppi
4. contare separatamente i gruppi di e^- di legame e di non legame