

Appunti Chimica

Stefano Giulianelli

Semestre I, 2022/2023

Contents

1	Introduzione	5
1.1	Stati della materia	5
1.2	Proprietà della materia	5
1.3	Tipologia di proprietà	5
2	Componenti della materia	6
2.1	Elementi	6
2.1.1	Atomo	6
2.1.2	Molecole	6
2.1.3	Composto	6
2.1.4	Miscela	6
2.2	Storia	6
2.2.1	Legge di conservazione delle masse [Lavoisier]	6
2.2.2	Legge di composizione definita e costante [Proust]	7
2.2.3	Legge delle proporzioni multiple [Dalton]	7
2.2.4	Modello nucleare di Dalton	7
2.2.5	Modello nucleare di Rutherford	7
2.2.6	Spettrometro di massa	7
2.2.7	Isotopi	8
2.2.8	Regole post-Dalton	8
2.2.9	Forza nucleare	8
2.3	Tavola periodica [Mendeleev](1871)	9
2.3.1	Raggio Atomico	9
2.3.2	Energia di ionizzazione	9
2.3.3	Affinità elettronica	10

2.3.4	Comportamento metallico	10
2.3.5	Raggio ionico	10
2.4	Legami chimici	10
2.4.1	Legame ionico	10
2.4.2	Legame covalente	11
2.4.3	Numero di ossidazione	11
2.5	Miscele	12
2.5.1	Eterogenee	12
2.5.2	Omogenee	12
2.6	Metodi di separazione	12
2.6.1	Filtrazione	12
2.6.2	Cristallizzazione	12
2.6.3	Distillazione	13
2.6.4	Estrazione	13
2.6.5	Cromatografia	13
3	La stechiometria	13
3.1	Mole	13
3.2	Numero di Avogadro	13
3.3	Costante di Avogadro	13
3.4	MA: massa atomica	14
3.5	MM: massa molare	14
3.6	Percentuale in massa	14
3.7	Analisi per combustione	14
3.8	Problemi di Stechiometrica	14
3.9	Reagente limitante	14
3.10	Resa teorica	15
3.10.1	Percentuale di resa	15
4	Classificazione delle reazioni chimiche	15
4.1	Reazioni chimiche	15
4.1.1	Regole di solubilità	16
4.2	Primo metodo di classificazioni delle reazioni	16
4.2.1	Reazioni di precipitazione	16
4.2.2	Reazione Acido-Base (Neutralizzazione)	16
4.2.3	Reazione di Ossido-Riduzione (Redox)	17
4.3	Secondo metodo di classificazioni delle reazioni chimiche	17
4.3.1	Reazione di combinazione (Sintesi)	17

4.3.2	Reazione di decomposizione	18
4.3.3	Reazione di scambio	18
5	Lo stato gassoso	18
5.1	Proprietà dei gas	18
5.2	Pressione	19
5.3	Gas Perfetti	20
5.4	Legge di Boyle	20
5.5	Legge di Charles	20
5.6	Legge di Gay-Lussac	20
5.7	Legge di Avogadro	20
5.8	Equazione di stato dei gas perfetti [Avogadro]	20
5.9	Pressioni Parziali	21
5.10	Energia Cinetica	21
5.11	Effusione	21
5.12	Atmosfera	21
5.13	Equazione di Van der Waals	22
6	La termochimica	22
6.1	Principio della conservazione dell'energia	22
6.2	Unità di misura	22
6.3	Funzioni di stato	23
6.3.1	Entalpia	23
6.3.2	Espansione di un gas	23
6.3.3	Energia	23
6.4	Calorimetria	24
6.4.1	Capacità termica	24
6.4.2	Calore specifico	24
6.4.3	Calore specifico molare	24
6.4.4	Strumentazione	24
6.5	Legge di Hess	25
6.5.1	Tabulazioni	25
7	Teoria quantistica e struttura atomica	26
7.1	Analisi dell'idrogeno	26
7.1.1	Analisi successive	27
7.1.2	Conclusioni	27
7.2	Modello atomico di Bohr	28

7.3	Modello atomico di Sommerfeld	29
7.4	Modello atomico di Zeeman	29
7.5	Modello atomico di De Broglie	30
7.6	Teoria di Heisenberg	30
7.7	Motello atomico attuale	31
7.7.1	Orbitale S	32
7.7.2	Orbitale P	32
7.7.3	Orbitale D	32
7.7.4	Orbitale F	33
7.7.5	Aggiunte	33
8	Configurazione elettronica	33
8.1	Numero quantico di Spin (Ms)	33
8.2	Splitting	34
8.3	Nella tavola periodica	38
8.3.1	Raggio atomico	38
8.3.2	Energia di Ionizzazione	38
8.3.3	Energia di Ionizzazione successive	38
8.3.4	L'affinità elettronica	39
8.3.5	Comportamento metallico	39
9	Modelli del legame chimico	42
10	La forma delle molecole	42
11	Teorie del legame covalente	42
12	Forze intermolecolari, liquidi, solidi e transizioni di fase	42
13	Proprietà delle miscele, soluzioni e colloidi	42
14	L'equilibrio, l'entità delle reazioni chimiche	42
15	Equilibri acido-base e di solubilità in soluzioni acide	43
16	Entropia, energia libera e direzione delle reazioni	43
17	Cinetica chimica	43
18	Elettrochimica	43

1 Introduzione

1.1 Stati della materia

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida perchè le particelle non riescono a muoversi dalla loro posizione
- Liquido: forma fluida della materia, la cui superficie è ben definita, mentre la forma geometrica assunta è quella della porzione di recipiente che occupa. Le molecole sono impacchettate come nel solido ma hanno abbastanza energia per scorrere fra loro.
- Gas: Forma fluida della materia, che riempie interamente qualsiasi recipiente lo contenga. Le particelle godono di una libertà quasi totale: possono muoversi nello spazio, urtandosi. (Vapore è il termine che viene usato per indicare una sostanza che normalmente si presenta come solida o liquida)

1.2 Proprietà della materia

- Proprietà fisiche: caratteristiche che possono essere osservate e misurate senza mutare l'identità della sostanza in esame (Es. massa, temperatura, colore, densità, stato di aggregazione)
- Proprietà chimiche: caratteristiche che si riferiscono all'attitudine di una sostanza a mutarsi in o interagire (Es. idrogeno tende a reagire con ossigeno per creare acqua)

1.3 Tipologia di proprietà

- Proprietà estensive: dipendono dalla dimensione del campione (massa, volume, altro)
- Proprietà intensive: non dipendono dalla dimensione del campione (temperatura, colore, densità, stato d'aggregazione, altro)

Energia cinetica: $E_k = \frac{mv^2}{2}$

Potenziale: $E_p = mgh = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$

2 Componenti della materia

2.1 Elementi

2.1.1 Atomo

Singola unità di materia, la più semplice, non divisibile chiaramente.

Un atomo di un certo elemento non può diventare atomo di un altro elemento.

Due atomi dello stesso elemento sono identici, con proprietà costanti.

(es. atomo di oro)

2.1.2 Molecole

2 o più atomi dello stesso elemento chimico (es. O_2)

2.1.3 Composto

2 o più atomi di elementi differenti legati chimicamente.

2.1.4 Miscela

Due sostanze mescolate uniformemente fra loro in modo fisico ma non chimico (es. Acqua e sale).

Le priorità finali di una miscela sono simili a quelle dei due componenti, a differenza dei composti. I suoi componenti sono inoltre separabili con metodi fisici.

Osserviamo che le proprietà chimiche dei composti sono differenti dalle proprietà degli elementi primitivi che lo compongono.

Nelle miscele eterogenee si devono poter osservare le sue differenti fasi, a volte sempre il microscopio (esempio il latte) oppure ad occhio nudo (esempio acqua e olio).

Nelle miscele omogenee non si osservano più fasi, i due o più composti si mescolano profondamente fino ad una certa quantità.

2.2 Storia

2.2.1 Legge di conservazione delle masse [Lavoisier]

La prima legge della chimica, nulla si crea, nulla si distrugge, tutto si trasforma. Questo venne scoperto da Lavoisier ponendo dei contenitori con due composti

separati. Osservò che una volta mescolati i due composti avvenne la combustione prevista ma il peso rimase invariato.

2.2.2 Legge di composizione definita e costante [Proust]

Egli scopre poi che il rapporto fra gli elementi che compongono la materia in analisi è costante.

Questo ci permette oggi di sapere che percentuale di un determinato componente c'è nel composto finale.

2.2.3 Legge delle proporzioni multiple [Dalton]

Egli infine comprende che dati due elementi A e B, essi possono creare composti differenti in base al rapporto fra i due.

(es. CO e CO_2)

Inoltre il rapporto è sempre esprimibile grazie ad un numero intero.

2.2.4 Modello nucleare di Dalton

Egli assegna il peso di 1 ad H e 8 ad O. Ad oggi H pesa 1 ma O pesa 16, non 8. Questo deriva dal fatto che al tempo si credeva l'acqua fosse HO, non H_2O .

Questo errore portò ad avere una tavola periodica iniziale con molti errori.

Dalton non sapeva che i numeri dovevano essere tutti interi e nemmeno che l'atomo è particella più piccola esistente.

2.2.5 Modello nucleare di Rutherford

Egli osserva che ci sono cariche positive (+) e li chiama protoni.

Si viene a creare quindi un nuovo modello nucleare, si capisce che c'era un piccolo nucleo positivo con cariche negative circostanti.

Viene inventato quindi il numero atomico e si capisce che è differente per ogni elemento.

Numero atomico: il numero di protoni all'interno di un atomo (Z).

2.2.6 Spettrometro di massa

E' uno strumento che viene utilizzato per determinare il numero dei protoni. All'inizio si credeva di misurare i protoni, poi si notano in realtà 3 mis-

urazioni. Questo portò alla scoperta dei neutroni.
Quello che si trova era infatti il numero di massa.
Numero di massa: somma del numero di nucleoni e di protoni.
Neutroni = Numero di massa - numero atomico.
Si capisce che l'atomo ha componenti di carica positiva, negativa e alcuni neutri. Il nucleo è formato dai neutroni e protoni e costituiscono il 99% del peso dell'atomo.

2.2.7 Isotopi

Isotopi: atomi dello stesso elemento (quindi con lo stesso numero atomico) ma con un diverso numero di massa.
(es. Neon-20, Neon-21, Neon-22)
Sono tre isotopi del neon con differente numero di massa (20, 21, 22) ma uguale numero atomico (10). Si capisce quindi che il numero di neutroni varia ed è pari a (10, 11, 12).

2.2.8 Regole post-Dalton

- L'atomo rimane la più piccola particella individuale, in quanto è lui a mantenere inalterata la sua identità nelle reazioni chimiche. In realtà sappiamo che l'atomo è a sua volta composto da particelle sub-atomiche (elettroni, neutroni, protoni)
- Gli atomi di un elemento non possono essere trasformati in atomi di un altro elemento. Questo è in realtà possibile ma solo con le ultime tecnologie nucleari.
- Tutti gli atomi di un elemento hanno lo stesso numero di protoni ed elettroni e ciò determina il comportamento chimico di un elemento: esistono in realtà isotopi diversi per ciascun elemento, ma viene considerato per convenzione la massa media.
- I composti sono formati dalla combinazione chimica di uno specifico rapporto di atomi di diversi elementi: in realtà esistono alcuni composti che possono presentare lievi variazioni dei rapporti dei loro atomi.

2.2.9 Forza nucleare

C'è una forza fisica che tiene gli atomi coesi anche se al loro interno sono presenti cariche dello stesso segno, le quali dovrebbero respingersi.
Diametro tipico di un nucleo. 10^{-15}

2.3 Tavola periodica [Mendeleev](1871)

Viene creata per la prima volta una tabella che ci da le principali informazioni riguardo a tutti gli elementi chimici.

Ogni casella ha un elemento e sono disposti per numero atomico(z) crescente in orizzontale (non per numero di massa).

Le righe orizzontali si chiamano periodi e sono 7.

Le colonne verticali si chiamano gruppi e sono 18.

I gruppi 1, 2, 13-18 sono i gruppi principali.

I gruppi 3-12 sono chiamati gruppi di transizione.

Ci sono poi due righe aggiuntive poste sotto la tabella, queste due righe andrebbero comprese nel gruppo 3, periodi 6 e 7.

Dividiamo gli elementi in 3 gruppi:

- metalli: gruppi 1-13(circa, più alcuni elementi dei gruppi seguenti). Sono caratterizzati da malleabilità, duttilità, lucentezza, ottimi conduttori termici ed elettrici.
- semimetalli: elementi posti fra metalli e non metalli.
- non metalli: elementi posti sulla destra della tavola. Sono caratterizzati da pessime capacità conduttive.

In particolare:

- Gruppo 1: metalli alcalini.
- Gruppo 2: metalli alcalino terrosi.
- Gruppo 17: elementi alogeni.
- Gruppo 18: gas nobili (gli unici che si trovano solo singolarmente in natura, sono: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

2.3.1 Raggio Atomico

- aumenta lungo un gruppo.
- diminuisce lungo un periodo

2.3.2 Energia di ionizzazione

- diminuisce lungo un gruppo.
- aumenta lungo un periodo.

2.3.3 Affinità elettronica

- diminuisce lungo un gruppo.
- aumenta lungo un periodo.

2.3.4 Comportamento metallico

Il comportamento metallico, fra i metalli: - aumenta lungo un gruppo.

- diminuisce lungo un periodo.

Ci sono però delle eccezioni:

- C è un non metallo, ma sotto forma di grafite è un buon conduttore elettrico.
- I è un non metallo, ma è un solido lucente.
- Ga e Cs sono metalli ma fondono a basse temperature.
- Hg è liquido a temperatura ambiente.

2.3.5 Raggio ionico

E' una stima delle dimensioni di uno ione cristallino.

Si può prevedere grazie alla relazione tra il raggio atomico e Z_{eff} :

- i cationi sono sempre più piccoli degli atomi originali poiché avendo sottratto elettroni, il nucleo attrae più vicino a se gli elettroni.
- gli anioni sono più grandi per l'effetto contrario rispetto ai cationi.

In tavola periodica:

- aumenta lungo un gruppo.
- diminuisce lungo un periodo

2.4 Legami chimici

- Legame covalente: legame fra due atomi con valori di elettronegatività vicini. Con il legame i due elementi condividono i loro elettroni.
- Legame ionico: legame fra due atomi con grande differenza di elettronegatività. no dei due atomi attrae fortemente l'altro tanto da "strappargli" i suoi elettroni. (Trasferimento elettronico).

2.4.1 Legame ionico

Il legame ionico crea un composto ionico. Si effettua un trasferimento elettronico l'elemento più elettronegativo sarà quello che acquista gli elettroni

dell'altro elemento e assume carica negativa (-), inoltre viene chiamato Catione. Catione: colui che è più elettronegativo, acquista elettroni e assume carica negativa (-)
Anione: colui che è meno elettronegativo, cede elettroni e assume carica positiva (+)
Un composto Ionico sono elettricamente neutro perchè le cariche - sono uguali alle cariche +.

Regole :

- I metalli cedono elettroni.
 - I non metalli acquistano elettroni.
- Tutti cercano di ottenere la stabilità (avere un esatto numero di elettroni)

2.4.2 Legame covalente

(es. molecole omonucleari N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , P_4 , S_8 , Se_8).

2.4.3 Numero di ossidazione

Numero che indica il numero di elettroni che si trasferiscono in una reazione. E' un numero intero sempre con segno esplicito.

Regole :

- Sostanze elementari: NO = 0 (es. K, Cl_2 , O_2)
- Ossigeno: NO = -2
 - se si trova in un perossido: NO = -1
 - se si trova in un superossido: NO = $-\frac{1}{2}$
 - in OF_2 : NO = +2
- Idrogeno: NO = +1
 - se legato in un metallo o a B: NO = -1
- Ioni monoatomici: NO = carica dello ione
- Gruppo 1: NO = +1
- Gruppo 2: NO = +2
- Gruppo 17: NO = -1

- se legati con O: NO = +1, +3, +5, +7
- Fissi:
 - F: NO = -1
 - Ag: NO = +1
 - Cd: NO = +2
 - Zn: NO = +2
 - Al: NO = -3
 - B: NO = +3
 - Si: NO = +4
- La somma di NO in una molecola è 0
- Ioni poliatomici: la somma di NO è uguale alla carica di uno Ione

2.5 Miscele

2.5.1 Eterogenee

Miscela con componenti distinguibili ad occhio nudo, può essere solida, liquida o gassosa.

2.5.2 Omogenee

Miscela con componenti non distinguibili. Può essere solida, liquida, gassosa. Se è liquida viene chiamata soluzione, composta da solvente e soluto.

2.6 Metodi di separazione

2.6.1 Filtrazione

Pratica che permette di separare una miscela grazie alla differenza di dimensione delle particelle. Le particelle grandi rimangono nel filtro, le più piccole passano attraverso.

2.6.2 Cristallizzazione

Pratica basata sulla differenza di solubilità di un elemento al cambio della temperatura. Se la solubilità si abbassa, gli elementi si separano e precipitano (passano allo stato solido cadendo sul fondo del recipiente).

2.6.3 Distillazione

Capacità di un liquido di passare alla forma gassosa.

Si scalda il composot, solo il componente più volatile passa alla forma gassosa e viene raccolto, poi si ri-trasformano in forma liquida.

2.6.4 Estrazione

Si pone la soluzione nel vaso separatore e si aggiungono dei solventi non solubili fra loro.

Nel momento in cui i solventi vengono aggiunti essi, se ben scelti andranno a catturare solo una componente del mio composto iniziale. Creatisi i vari strati, essi vengono divisi in più recipienti.

2.6.5 Cromatografia

Si basa sulla velocità di migrazione. Il composto viene posto in un liquido chiamato fase mobile. Esso si muove su un supporto solido. Se le particelle di liquido si fermano significa che stanno interagendo con il supporto solido.

3 La stechiometria

3.1 Mole

Quantità di sostanza di un sistema che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi di 12g di Carbonio(12).

3.2 Numero di Avogadro

$6,022 \cdot 10^{23}$ senza unità di misura. Corrisponde al numero di atomi prensenti in 12g di Carbonio(12).

3.3 Costante di Avogadro

$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: numero di particelle in 1 mol.

3.4 MA: massa atomica

Se si parla di MA di un elemento si misura in Da(Dalton). Se invece si parla di 1 mol di atomi si esprimono in g(grammi)

3.5 MM: massa molare

Si tratta della somma dei valori di MA dei componenti di un composto. Se il composto è formato solo da un elemento allora $MM = MA$:

$$n = \frac{m}{MM} \rightarrow [mol] = \frac{[g]}{[g]*[mol^{-1}]}$$

3.6 Percentuale in massa

$$\%E = \frac{a*(MA_e)}{MM}$$

3.7 Analisi per combustione

Si porta un campione di materia in un forno, fornendo ossigeno si spinge il composto in forma gassosa all'interno di alcuni assorbitori.

Assorbitore 1 raccoglie H_2O dal composto

Assorbitore 2 raccoglie CO_2

Quello che rimane nel composto gassoso lo si lascia depositare in una terza camera per poi raccoglierlo ed effettuare i pesi.

3.8 Problemi di Stechiometria

- Bilanciare equazione
- Convertire masse in moli
- Data 1 sola mole si trovano tutte le altre
- Si possono riottenere le masse

3.9 Reagente limitante

Se abbiamo dei reagenti, molto probabilmente uno dei due limita l'altro.

Il limitante va trovato capendo quale dei due utilizza meno moli(attenzione che le moli vanno divise per il coefficiente stechiometrico).

Quello che utilizza meno moli è l'agente limitante.

3.10 Resa teorica

La resa teorica è la resa che non comprende i problemi di laboratorio come residui etc.

Potrebbero accadere:

- reazioni collaterali
- equilibrio chimico
- perdite di materia nel laboratorio.

3.10.1 Percentuale di resa

$$\eta = \frac{\text{resa reale}}{\text{resa teorica}}$$

4 Classificazione delle reazioni chimiche

4.1 Reazioni chimiche

Molte reazioni si svolgono in ambiente acquoso.

Solvente + soluto = soluzione

Solvente: componente maggioritario

Soluto: componente minoritario

Alcuni sono passivi, disperdono le sostanze disciolte in essi in singole molecole, altri sono definiti attivi, cioè con una forte interazione.

Conduttività elettrica capacità di una soluzione di condurre elettricità.

Una sostanza sciolta in acqua che conduce energia si dice elettrolitica. (Sale binario e ternari sono elettroliti forti)

In questo caso l'acqua non compare nella reazione, è usata solo come un mezzo per farla avvenire.

L'acqua è in grado di far avvenire queste reazioni grazie alla sua struttura geometrica.

Ossigeno ha polo leggermente negativo mentre i due idrogeni hanno poli positivi.

Inoltre l'acqua non è composta in forma lineare ma a forma di retta.

Ci sono anche composti covalenti che si sciolgono in acqua grazie a legami

HO analoghi a quelli dell'acqua.

Ci sono però sostanze che non si sciolgono ma rimangono intatte (es. Benzene C_6H_6)

Si sciolgono in acqua solo composti ionici o composti covalenti con OH.

4.1.1 Regole di solubilità

Sono solubili:

- I composti con elemento del gruppo 1 o con NH_4^+
- I nitrati (NO_3^-), gli acetati (CH_3COO , $C_2H_3O_2^-$) e la maggior parte dei perclorati(ClO_4^-).
- Tutti i cloruri(Cl^-), i bromuri(Br^-) e gli idruri eccetto quelli con Pb_2 e del gruppo 2
- Tutti i solfati(SO_4^{--}) eccetto quelli con Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Pb^{++}

Sono insolubili:

- Idrossidi metallici eccetto M del gruppo 1 e 2 (sotto Ca^+)
- I carbonati (CO_3^-), i solfati (PO_4^{--}) eccetto quelli del gruppo 1 e NH_4^+ .
- Tutti i solfuri eccetto quelli del gruppo 1, 2 e NH_4^+

4.2 Primo metodo di classificazioni delle reazioni

4.2.1 Reazioni di precipitazione

Due composti ionici solubili reagiscono e creano un precipitato.

Si formano per la poca solubilità.

Reazione di doppio scambio o metastasi (Quando due composti si scambiano gli elementi).

4.2.2 Reazione Acido-Base (Neutralizzazione)

Acido: sostanza che in H_2O produce ioni H^+

Base: sostanza che in H_2O produce ioni OH^-

Elettrolita forte: composta che in acqua si scioglie del tutto

Elettrolita debole: composto che in acqua si scioglie solo in parte

Se come prodotto troviamo un sale e acqua, la reazione è anche detta di salinizzazione.

4.2.3 Reazione di Ossido-Riduzione (Redox)

Si crea grazie al movimento netto degli elettroni da un reagente all'altro in una direzione, da quello che meno attrae elettroni a quello che più li attrae. Se il legame che si crea è ionico, l'elemento più elettronegativo "strappa" gli elettroni all'altro.

Questo si chiama trasferimento elettronico.

Se il legame che si crea è covalente, gli elettroni vengono solamente condivisi e questo si chiama spostamento elettronico.

Nelle reazioni redox:

I metalli sono tipicamente riducenti e tendono a cedere elettroni nelle reazioni.

I non metalli sono tipicamente ossidanti e tendono ad acquistare elettroni nelle reazioni.

Svolgimento :

- si attribuisce N.O. a tutti
- calcolare la variazione Δ N.O. per chi cambia
- Si moltiplicano Δ N.O. per il numero dei suoi atomi nella specie di partenza.
- Il Δ N.O. di un elemento diventa il coefficiente stechiometrico della specie che conviene l'altro el. e viceversa.
- Bilanciare tutti gli altri H e O.
- Bilanciare H e O.
- Verifichiamo che i coefficiente non siano semplificabili.

4.3 Secondo metodo di classificazioni delle reazioni chimiche

4.3.1 Reazione di combinazione (Sintesi)

Due elementi che si combinano per formare un solo composto più complesso.

Es. reazione di combustione $S_8 + 8SO_2$ (con 1 solo prodotto, altrimenti non è sintesi)

4.3.2 Reazione di decomposizione

Un reagente, rottura in due elementi

si rompono i legami chimici del reagente, per farlo però serve energia.

Si può fare in due modi:

- termica: rottura creata dal calore.
- elettrolitica: inserendo energia elettrica. Esempio: elettrolisi, processo per separare l'acqua e ottenere idrogeno.

4.3.3 Reazione di scambio

$xz + y = x + yz$

quando alla reazione partecipa un metallo, l'atomo riduce lo ione (Da elettroni)

quando partecipa un non metallo, l'atomo ossida lo ione (prende elettroni)

i metalli dei gruppi 1 e 2 reagiscono molto bene, ci sono metalli meno reattivi come (Au, Ag) che reagiscono solo con alcuni acidi e altri che non sono reattivi con niente.

I metalli vengono classificati per la loro capacità di spostare H da H_2O o da acidi.

Li, K, Ba, Ca, Na spostano H_2 da H_2O

Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd spostano H_2 dal vapore acqueo

Co, Ni, Sn, Pb spostano H_2 da alcuni acidi

Cu, Mg, Au, Ag non spostano H_2

Si può spostare lo ione di un metallo con un altro metallo. Es: se metti in acqua rame e zinco dopo un po lo trovi lo zinco attaccato al rame.

Gli scambi possono avvenire negli alogeni secondo reattività decrescente.

Quindi:

$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ Più è in alto, più è ossidante.

5 Lo stato gassoso

5.1 Proprietà dei gas

- Il volume di un gas varia in base a temperatura e pressione
- I gas hanno viscosità relativamente bassa e questo permette di viaggiare

all'interno di un tubo o di uscire da un foro.

- Un gas ha densità relativamente bassa (circa 1000 volte più piccola di un liquido)
- I gas sono completamente miscibili fra loro in qualsiasi proporzione.

5.2 Pressione

Forza esercitata su una superficie diviso l'area della superficie.

$$p = \frac{F}{A}$$

Barometro :

Il barometro è lo strumento utilizzato per misurare la pressione.

La pressione atmosferica è uguale a 760mm di mercurio (questa era la pressione che si era spostata utilizzando mercurio contro la pressione atmosferica).

Manometro :

Un altro misuratore di pressione.

Ne esiste di due tipi:

- A tubo chiuso: costituito da un tubo curvo pieno di mercurio chiuso ad un'estremità. Quando nel recipiente posto all'altra estremità è vuoto, i livelli di mercurio dei due rami del tubo sono uguali perchè nessun gas esercita pressione sull'altra superficie di mercurio. Quando il recipiente contiene un gas, esso fa scendere il libello di Mercurio nel ramo più vicino a lui. La differenza di altezze fra i due rami indica la pressione del gas.

- A tubo aperto: costituito da un tubo curvo pieno di mercurio con estremità aperta e l'altra collegata ad un recipiente. A differenza del precedente, questa volta in presenza di un gas c'è una pressione su entrambe le superfici, una data dal gas, l'altra dalla pressione atmosferica.

Unità di misura

Pa: pascal

atm: atmosfera $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

mmHg/tor: millimetri di mercurio $= 1/760 \text{ atm}$

bar: $1\text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

5.3 Gas Perfetti

- Costituito da un gran numero di particelle, il numero di particelle è molto piccolo rispetto al volume di particelle, quindi hanno massa ma non volume.

- Le particelle di gas sono sempre in continuo movimento rettilineo casuale.

- Gli urti sono elastici ovvero non c'è scambio di energia, quindi niente attrito.

- Tra particelle di gas non ci sono forze.

Sono concentrazioni gassose si esprimono in % (%vol = %moli)

5.4 Legge di Boyle

Isoterma ($\text{temp} = \text{const}$)

$PV = \text{const}$, pressione e volume sono inversamente proporzionali.

5.5 Legge di Charles

Isobara ($P = \text{const}$)

$\frac{V}{T} = \text{const}$, volume e temperatura sono direttamente proporzionali.

5.6 Legge di Gay-Lussac

Isocora ($V = \text{const}$)

$\frac{P}{T} = \text{const}$, pressione e temperatura sono direttamente proporzionali.

5.7 Legge di Avogadro

$\frac{V}{n} = \text{const}$, volume e moli sono direttamente proporzionali.

5.8 Equazione di stato dei gas perfetti [Avogadro]

$$P V = n R T$$

$R = \text{costante di un gas} = 0,08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

in condizione normale(NTP) 0C(273K) e 1atm
in queste condizioni 1 mol di gas perfetto occupa 22,4L.

5.9 Pressioni Parziali

Sapendo che i gas si possono mischiare perfettamente, sappiamo che ogni gas del composto esercita la sua pressione parziale (p_i) e sappiamo che la somma di tutte le p_i è uguale a P.

$$p_i = \frac{n_i R T}{V}$$

Frazione molare :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} * 100$$

5.10 Energia Cinetica

$$E_k = \frac{1}{2} m V^2$$

$$\text{Energia cinetica media } E_k = \frac{1}{2} M M V^2$$

$$\text{Energia cinetica media dei gas } E_k = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\text{Velocità quadratica media } V_{qm} = \sqrt{V^2} = \sqrt{\frac{3RT}{MM}}$$

5.11 Effusione

Teoria cinetica con cui il gas riesce tramite un foro a riempire un recipiente adiacente con pressione più bassa.

Nel caso due gas volevesser passare dal foro.

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{\sqrt{MM_b}}{\sqrt{MM_a}}$$

In questo caso tentano di eseguire una reazione ma invece di capitare al centro, capitava un lato poichè uno dei due composti era più veloce.

5.12 Atmosfera

- più sali, meno pressione
- la temperatura ha un andamento molto irregolare
- composizione:
 - atmosfera(80000 metri)

- eterosfera(80000 metri)
- nell'atmosfera i gas si mischiano per via della miscelazione convettiva
- nell'eterosfera i composti non si mischiano e stratificano dal più leggero al più pesante.

5.13 Equazione di Van der Waals

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

Dove a, b sono costanti di Van der Waals: numeri positivi determinati sperimentalmente per ogni gas. In particolare:

- a: termine correttivo della pressione ed esprime l'intensità delle interazioni tra molecole gassose.
- b: è il covolume, cioè il volume occupato dalle molecole di una mole di gas. A basse pressioni tale volume è trascurabile rispetto a quello in cui si muovono le molecole, mentre non lo è a pressioni molto elevate.

6 La termochimica

È un ramo della termodinamica che si occupa dello studio dell'energia nelle reazioni chimiche.

6.1 Principio della conservazione dell'energia

Questo è il primo principio della termodinamica.

La somma dell'energia del sistema e dell'ambiente è costante.

6.2 Unità di misura

- Joule (J): equazione
- Caloria (cal): definita come quantità di calore che si deve formare ad 1g d'acqua per passare da 14,5 a 15,5 gradi Celsius.
- 1Cal = 4,18 J
- In campo alimentare Cal è usato in modo improprio, si intende Kcal.

6.3 Funzioni di stato

E' una funzione di stato una proprietà che dipende solo dallo stato attuale del sistema, non da come si è arrivati a quello stato.

Due reazioni di combustione dello stesso elemento, non importa come viene condotto, raggiungeremo sempre lo stesso risultato energetico.

6.3.1 Entalpia

I più importanti lavori svolti in chimica sono quello elettrico e quello di espressione di un gas.

6.3.2 Espansione di un gas

Essa viene misurata $W = -P * \Delta V$.

ΔV = variazione di compressione.

6.3.3 Energia

Se una reazione avviene a pressione costante, ovvero quasi tutte, è possibile definire un'Entalpia (H).

$$\Delta U = q + w = q + (-p * \Delta V) = q - p\Delta V$$

Sostituiamo q con la variazione di entalpia ΔH e con una formula inversa troviamo che $\Delta H = \Delta U + p * \Delta V$.

Possiamo avere tre tipi di reazione: - No Gas: i liquidi e solidi hanno piccolissime variazioni di V, quindi $\Delta V = 0$

- $\Delta H = \Delta U$ circa
- Moli costanti: $\Delta V = 0$
 - $\Delta H = \Delta U$
- Quantità di gas variabile
 - $\Delta H = \Delta U + P * \Delta V$

Come prima, se il sistema avrà una variazione di entalpia $\Delta H < 0$ significa che il processo è esotermico perchè rilascia calore.

Se il sistema avrà una variazione $\Delta H > 0$ allora il processo è endotermico perchè acquista calore.

Tipi:

- Entalpia di combustione: nel caso in cui un elemento va in combustione

con O₂. (La indichiamo con ΔH_{comb})

- Entalpia di formazione: quando 1 mol di composto viene prodotto dai suoi elementi. (La indichiamo con ΔH_f)

- Entalpia di fusione: quando una mol fonde. (La indichiamo con ΔH_{fus})

- Entalpia di vaporizzazione: quando 1 mol di sostanze evapora. (La indichiamo con ΔH_{vap})

Nello studio di variazione di entalpia nei gas possiamo unire due formule conosciute in $\Delta H = \Delta U + \Delta N * R * T$ per (T, P const.)

6.4 Calorimetria

L'entalpia non è direttamente misurabile in quanto può essere misurata la sua variazione in un periodo di tempo. Per eseguire questa misurazione si deve utilizzare un sistema completamente controllato che non disperda calore, altrimenti la lettura non è veritiera.

6.4.1 Capacità termica

indica la capacità che ha un corpo di assorbire calore, ovvero di riscaldarsi con una quantità minore di calore. Viene definita come $C = \frac{q}{\Delta T}$.

6.4.2 Calore specifico

Indica la capacità termica per unità di massa. Indica la quantità di calore necessaria per variare di 1K la temperatura della singola unità di massa di sostanza.

$$c = \frac{q}{\Delta T * m}$$

6.4.3 Calore specifico molare

Indica la quantità di calore necessaria per variare di 1K la temperatura di 1 mol di sostanza.

$$c_m = \frac{\frac{q}{\Delta T}}{n}$$

6.4.4 Strumentazione

- Calorimetro a pressione costante.
- Calorimetro a volume costante.

Un metodo per registrare la variazione di entalpia per una particolare reazione è l'equazione termochimica, cioè un'equazione bilanciata che indica anche i calori di reazione (ΔH_r).

6.5 Legge di Hess

Utilizzata per calcolare la variazione di entalpia senza dover eseguire l'operazione in laboratorio.

Procedimento:

- Scrivere l'equazione chimica il cui ΔH è incognito.
- Scrivere le equazioni chimiche il cui ΔH è noto.
- Manipolare quest'ultime equazioni in modo che i loro reagenti e prodotti si trovino dalla parte corretta dell'equazione a ΔH incognito.
 - il segno ΔH va cambiato se la relazione viene invertita.
 - se la relazione viene moltiplicata per un numero, anche ΔH va moltiplicato per il numero.
- Sommare le equazioni a ΔH noto, verificando che l'equazione somma coincida con l'equazione di cui occorre determinare ΔH .

6.5.1 Tabulazioni

Molti dati termodinamici sono tabulati facendo riferimento a particolari stati standard, cioè un insieme di condizioni e concentrazioni specifiche.

- Gas: lo stato standard è 1atm e si assume un comportamento ideale.
- Sostanza in soluzione acquosa: lo stato standard prevede una concentrazione pari a 1mol/L
- Sostanza pura: lo stato standard è la forma più stabile della sostanza. A 1atm e 25C.

Si contrassegna una grandezza espressa allo stato standard ponendo uno 0 ad apice.

Calore standard di formazione (ΔH_f^0) è la variazione di entalpia di una reazione di formazione quando tutte le sostanze sono nei loro stati standard. Anche essi sono tabulati.

Se $\Delta H_f^0 < 0$ significa che il composto è più stabile dei suoi elementi costituenti.

Da dove viene questa energia?

- Contributo dell'energia cinetica: la molecola si muove attraverso lo spazio, la molecola ruota, gli atomi legati vibrano, gli elettroni si muovono entro ciascun atomo. I primi tre contributi sono direttamente proporzionali alla temperatura assoluta (costante), e quindi non variano. Anche il modo degli elettroni non cambia perchè non è influenzato dalla reazione.

- Contributi all'energia potenziale: forze tra gli atomi legati vibranti, forze tra nucleo ed elettroni in ciascun atomo, forze tra protoni e neutroni in ciascun nucleo, forze tra i nuclei e la coppia di elettroni condivisa in ogni legame.

7 Teoria quantistica e struttura atomica

Riportando questa teoria nell'esperimento fotoelettrico abbiamo che un fotone di energia $h * \nu$ colpisce la superficie di un metallo, che ne assorbe l'energia. Se l'energia del fotone è maggiore di un valore specifico (dipende dal metallo), allora l'elettrone avrà assorbito energia sufficiente a svincolarsi dal metallo e si allontanerà con un proprio valore di energia cinetica.

Con queste due teorie si assegnava alle onde energetiche le caratteristiche tipiche della materia: quantità fissa e particelle discrete.

In realtà ora sono dimostrate e giuste entrambe le due teorie, particellare e ondulatoria.

Si nota poi che se creiamo una differenza di potenziale passante per un gas come ad esempio un campione di idrogeno, esso si illumina.

7.1 Analisi dell'idrogeno

Questo non dovrebbe avvenire ma riesce ad avvenire poichè sotto campo elettrico il composto H_2 si divide creando del plasma (insieme di elettroni e ioni globalmente neutro).

Con H_2 si crea quindi del plasma con due ioni H^+ . Quasi immediatamente gli ioni ed elettroni si legano formando H . Per poi liberarsi dell'energia necessaria e poi rilegarsi fra loro ricreando H_2 .

Se si prendeva la luce creata da H_2 e la si passava per il prisma (strumento usato per separare i colori) si notava che non si aveva tutta la banda luminosa ma solamente da un certo numero di componenti, detti anche Righe spettrali. La riga che più brillava era quella rossa (656 nm), seguita da altre onde nel

campo uv e ir. L'insieme di queste onde costruisce lo spettro di emissione di H_2 .

Balmer studiò lo spettro dell'idrogeno e scoprì che aveva un andamento regolare.

Rydberg riuscì a determinare l'equazione che era in grado di capire la frequenza delle righe spettrali:

$$v = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ con } n_1 \in 1, 2, \dots \text{ e } n_2 > n_1 \text{ con } R \text{ come costante di Rydberg.}$$

Lo spettro H si notano:

- Serie di Lyman: l'insieme di righe nella regione dell'uv. $n_1 = 1$
- Serie di Paschen: l'insieme di righe nella regione dell'ir.
- Serie di Balmer: nel campo visibili. Alcuni colori visibili. $n_1 = 2$

7.1.1 Analisi successive

Si prova poi a cambiare elemento e si nota che 3 componenti (Hg, Sr, Ne). Si notano 3 spettri diversi.

7.1.2 Conclusioni

Si può fare l'effetto contrario. Si può creare uno spettro di assorbimento, si ottiene passando una luce bianca attraverso un vapore di atomi di un elemento, osserveremo uno spettro con alcune componenti mancanti (rappresentate come righe verticali nere). Queste lunghezze mancanti sono state quindi assorbite dall'elemento vaporizzato.

Il fatto che lo spettro è prevedibile significa che l'energia all'interno può avere solo valori discreti (ovvero valori precisi) e sono detti livelli energetici. La riga viene osservata nel momento in cui l'elettrone effettua una transizione fra due livelli energetici.

La differenza di energia tra due livelli è pari a quella della radiazione elettromagnetica emessa dall'atomo. Il fatto che si osservano righe spettrali distinte suggerisce che nell'atomo un elettrone può avere solo certi valori di energia. Siamo ancora contro i modelli della fisica classica perchè secondo la fisica lelettrone doveva perdere continuamente energia fino a collassare. Essi si aspettavano spettri di emissione continui e non discreti.

7.2 Modello atomico di Bohr

Per risolvere questi problemi Bohr crea il suo modello di atomo valido solo per l'idrogeno.

I suoi postulati indicano che:

- L'atomo di idrogeno ha solo certi livelli energetici permessi, detti stati stazionari. Ciascuno di questi stati è associato ad un'orbita circolare fissa dell'elettrone attorno al nucleo.

- L'atomo non irraggia energia mentre è in uno dei suoi stati stazionari. Anche se questo va contro la fisica del tempo. L'elettrone non cade sul nucleo perchè l'elettrone ha una forza centrifuga che lo respinge dal nucleo bilanciata con la forza elettrostatica.

Una riga spettrale si forma quando si emette un fotone di energia specifica. Questo avviene perchè l'elettrone effettua una transazione da un livello più alto ad uno più basso (se un elettrone scende di livello emana energia pari alla frequenza del colore che noi non vediamo).

Il valore dell'energia emessa è data da $E = n h v$, dove n è un numero intero positivo detto numero quantico principale, associato al raggio dell'orbita dell'elettrone. L'orbita più piccola è la 1 quindi $n = 1$.

Atomo allo stato fondamentale (atomo con lo stato energeticamente più basso, con elettrone in livello 1).

Questa orbita 1 ha un raggio di 53 pm (picometri) e si chiama Raggio di Bohr.

Quando, invece, si trova in un'orbita $n \neq 1$ un atomo viene definito eccitato.

Capiamo quindi che è stato fatto lo spettro di H si sono generate tre serie:

infrarossa, visibile, ultravioletta.

Quella ultravioletta aveva valori di energia più bassi poichè erano gli elettroni che passavano dalla loro orbita iniziale verso l'orbita numero 1.

Successivamente abbiamo la serie visibile, composta dalle energie emesse dagli atomi che passavano dalle loro orbite nell'orbita numero 2.

Infine c'è la serie di raggi infrarossi creati dagli elettroni che passavano all'orbita numero 3.

Le orbite vengono anche chiamate "stati stazionari" di un elettrone.

L'orbita 1 si chiama stato fondamentale

L'orbita 2 si chiama primo stato eccitato.
L'orbita 3 si chiama secondo stato eccitato e così via...

Bohr non riuscì a dimostrare che si potessero prevedere spettri di altri elementi. Ma si scoprì poi che funziona per le specie mono elettroniche (es. H, He^+ , Li^{++}) non teneva in considerazione le addizionali attrazioni tra nucleo ed elettroni causate dai legami.

Il secondo limite del modello di Bohr era riguardo il moto degli elettroni che veniva considerato su orbite fisse. Questo venne smentito qualche anno più tardi.

Si è però ancora oggi conservato lo stato fondamentale, gli stati eccitati e i livelli discreti in cui sono distribuiti gli stati degli elettroni.

Altri limiti sono che lui non diede intensità alle righe dello spettro, non c'è stato un criterio per ripartire gli elettroni nelle orbite.

7.3 Modello atomico di Sommerfeld

Sommerfeld riprese il modello di Bohr studiando però l'elio. Scopri i multipletti, serie vicinissime di righe nello spettro.

Secondo lui le orbite erano ellittiche di diversa eccentricità legate dal momento angolare dell'elettrone e indicate con un numero quantico del momento angolare (l).

7.4 Modello atomico di Zeeman

Qualche anno dopo Zeeman seguì gli stessi esperimenti sotto l'azione di un campo magnetico ed osserva che alcune di quelle righe presenti nel vecchio spettro di emissione si vanno a separare (creando multipletti).

Zeeman modifica il modello di Sommerfeld che modificò quello di Bohr.

Questo modello rimane ancora con molti limiti, come per esempio che non erano spiegate la natura di certi comportamenti. Quando si verificava un trasferimento? per quanto tempo un elettrone può stare su un'orbita?

Einstein pubblica intanto la formula $E = m * c^2$ che metteva in relazione l'energia alla massa, insieme alla teoria della relatività.

7.5 Modello atomico di De Broglie

Ipotesi de Broglie sul modello di Bohr: se questa energia è di natura particellare, allora la materia è di natura ondulatoria. Adesso doveva verificare attraverso degli esperimenti.

Prese una chitarra, con corde fatte di materia. Le corde si muovono in ondulatorio. Quindi sa che un corpo con materia può avere un modo ondulatorio. Si prova a proiettare il modo ondulatorio intorno ad un'orbita. scopriamo che se il numero non è intero si crea una frequenza distruttiva e crea un'onda proibita. quindi sappiamo che l'elettrone avendo massa può effettuare l'orbita ondulatoria solo a certe frequenze, confermando la teoria.

Lo stesso esperimento venne poi fatto con un fascio di raggi X su un campione di grafite e si osservò che la lunghezza d'onda della radiazione in uscita era maggiore di quella in entrata. I raggi X hanno perso una quantità di moto che era stata trasferita al campione di grafite.

Ciò significa che l'onda si sta comportando come materia dualismo onda particella. ovvero il fatto che entrambe le teorie erano intrinsecamente contenute all'interno della materia e dei raggi di luce.

7.6 Teoria di Heisenberg

Dato questo dualismo è impossibile conoscere la posizione precisa dell'elettrone. Questo significa che più conosco la posizione, più è l'errore del momento e viceversa.

Heisenberg formulò il principio di indeterminazione.

In sostanza definire la traiettoria di un elettrone intorno ad un nucleo non ha senso.

Si crea ora la meccanica quantistica. E' la parte della fisica che studia il moto ondulatorio dei corpi nel mondo microscopico, in particolare su scala atomica. in cui sostituisce il concetto di localizzazione con probabilità di presenza.

Teoria di Schrodinger

Schrodinger crea la funzione d'onda, una funzione matematica che descrive il moto di un elettrone lungo le tre coordinate rispetto al nucleo.

La formula di Schrodinger si può semplificare come Energia cinetica + energia potenziale = energia totale.

Ora non esiste più le orbite di Bohr ma esistono gli orbitali atomici definiti da Schrodinger.

7.7 Motello atomico attuale

Se eleviamo ψ alla seconda individuiamo la densità di probabilità elettronica. Si definisce nodo il punto in cui $\psi = 0$, quindi abbiamo lo 0% di trovare elettroni.

La nuvola elettronica è la rappresentazione grafica che ci fa capire una nuvola di posizioni, in cui il colore più intenso, cioè vicino al centro, indica la maggior probabilità di trovare elettroni.

Un altro modo di pensare gli orbitali sono delle sfere concentriche.

In prossimità del nucleo, il volume di ciascuno strato aumenta più rapidamente di quanto diminuisca la sua densità elettronica.

questo comporta che la massima probabilità radiale non la abbiamo nel nucleo, ma nel secondo orbitale.

Distribuzione di probabilità radiale: $4\pi r^2 * \psi^2$

Per l'atomo di H, il massimo della distribuzione di probabilità radiale è a 0.529, stesso valore di Bohr, però egli parlava di "totalità del tempo di permanenza dell'elettrone", qui invece si parla di "maggior parte del tuo tempo". I grafici di probabilità mostrano che non si raggiunge mai il valore 0, pertanto non è possibile assegnare un volume definito ad un atomo. si tende perciò a visualizzare gli atomi con una superficie di contorno a probabilità costante del 90%.

Risolvendo l'equazione di Schrodinger per un atomo 3D, si trova che ogni funzione d'onda è caratterizzata da tre numeri quantici:

- Numero quantico principale (n): intero positivo che indica la dimensione relativa dell'orbitale. indica la distanza relativa dal nucleo. Specifica il livello energetico dell'atomo: maggiore è n, maggiore è il liv energetico
- Numero quantico del momento angolare (l): num intero compreso tra 0 e n-1.
- Numero quantico magnetico (ml): numero compreso da -l a +l passando per 0. Impone l'orientamento dell'orbitale nello spazio intorno al nucleo.

Termini:

- Livello (Guscio): è dato dal valore di n . Minore è n , minore sarà il livello energetico dell'elettrone, maggiore sarà la probabilità che esso si trovi vicino al nucleo. Tutti gli orbitali di un livello hanno la stessa energia, indipendentemente da l . (orbitale degeneri)

- Sottolivello (Sottoguscio): i livelli atomici contengono dei sottolivelli in base a l :

- $l = 0$: sottolivello s.

- $l = 1$: sottolivello p.

- $l = 2$: sottolivello d.

- $l = 3$: sottolivello f.

- Orbitale: ciascuna combinazione permessa di n , l , m specifica uno degli orbitali atomici

7.7.1 Orbitale S

Il primo sottolivello. Ha una forma sferica.

In base a n , si hanno n regioni di densità elettroniche. Più n è grande, più sarà grande, ma meno probabile che ci sia un elettrone.

7.7.2 Orbitale P

Ha due regioni di alta probabilità, simmetrico rispetto al nucleo. Non sono sferici, quindi il numero quantico magnetico è importante.

Sono sempre in coppia, simmetrici al nucleo.

Ne troveremo quindi 3, P_x , P_y , P_z in base all'asse in cui si trovano. Hanno tutti la stessa probabilità e si chiamano degeneri.

7.7.3 Orbitale D

Cinque possibili valori di numero quantico magnetico $(\pm 2, \pm 1, 0)$.

Ogni orbitale ha 4 zone di probabilità, ortogonali rispetto al centro e li chiamiamo dx , dy , dz .

C'è un quarto orbitale $(dx^2 - y^2)$ che ha nodi nelle direzioni dell'asse x e y (mentre prima erano a 45 gradi).

Infine il quinto orbitale dz^2 presenta due lobi lungo l'asse z e una regione di densità elettronica a forma di ciambella (toroide) al centro.

7.7.4 Orbitale F

Esistono 7 possibili orbitali con forme multilobate molto complesse.

7.7.5 Aggiunte

Per descrivere gli orbitali di altri atomi al di fuori dell'idrogeno servono aggiungere alcune caratteristiche:

- Un quarto numero quantico.
- Un limite di elettroni permessi in un dato orbitale.
- Un più complesso insieme di livelli energetici degli orbitali.

8 Configurazione elettronica

8.1 Numero quantico di Spin (Ms)

Il quarto numero quantico descrive una proprietà dell'elettrone (mentre i primi 3 descrivono una proprietà dell'orbitale in cui si trovano). Indica l'orientamento (a dx o sx) dell'elettrone intorno al proprio asse. Può assumere valore $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$.

Es. H

$n = 1$; //ha un elettrone, quindi si posiziona nel primo orbitale

$l = 0$; //può andare da $[0; n - 1]$, in questo caso $n - 1 = 0$

$m_l = 0$ //può andare da $[-n+2; n - 1]$, in questo caso 0

$m_s = +\frac{1}{2}$ //caratteristica dell'elettrone.

Quando analizziamo un solo elettrone si può non mettere il segno.

Quando analizziamo due o più elettroni si mette $+\frac{1}{2}$ al primo, $-\frac{1}{2}$ al secondo, $+\frac{1}{2}$ al terzo, e così via.

Il successivo elemento nella tavola periodica è L'elio (He).

il primo elettrone ha le stesse caratteristiche quantiche di quelli di H, il secondo no, secondo la teoria di Wolfgang Pauli (Principio di esclusione)

Questo principio indica che due elettroni dello stesso atomo non possono avere i 4 numeri quantici uguali. Pertanto il secondo elettrone He sarà descritto dai seguenti numeri quantici:

$n=1$

$$l=0$$

$$M_l = 0$$

$$M_s = -\frac{1}{2}$$

Dato che M_s può contenere solo due valori, capiamo che un orbitale atomico può contenere al massimo due elettroni e questi devono avere spin opposti (antiparalleli)

Si dice quindi che l'orbitale $1s$ è pieno (o Completo)

Terzo elemento della tavola periodica è il Litio (Li)

Il litio ha tre elettroni. in questo caso i primi due si sistemano come per l'elio(He), manca da capire il terzo elettrone, il primo orbitale è però ormai pieno.

Si passa quindi al secondo orbitale (orbitale successivo con energia più bassa): orbitale 2 (s o p, non sappiamo quale perchè non sappiamo quale ha energia più bassa)

$n = 2$ //l'elettrone si piazza nel secondo elettroni

8.2 Splitting

Capita se noi andiamo a guardare lo spettro dell'He e troveremo che ha esattamente il doppio dei fasci rispetto a quelli di H perchè gli elettroni si sono divisi(splitting) in sottolivelli.

Questa divisione era prevedibile grazie al numero quantico n e in parte anche grazie a l .

QUESTO FENOMENO NON ACCADE PER I SISTEMI MONOELETTRONICI

Ricordiamo la legge di coulomb.

- Maggiore è la distanza tra due cariche opposte, più debole è la loro attrazione reciproca. Quando nucleo ed elettrone sono a grande distanza, l'energia è più alta (il sistema è meno stabile)

- Maggiori sono le due quantità di carica di segno opposte, più forte è l'attrazione. Quando un nucleo di carica maggiore attrae un elettrone, l'energia è più bassa(il sistema è più stabile) rispetto a quando un nucleo di carica minore attrae un elettrone

Cerchiamo di capire dove va il terzo elettrone. . .

Un sistema stabile è un sistema a bassa energia
Un sistema instabile è un sistema ad alta energia
E' più facile separare un elettrone da un sistema instabile perchè dobbiamo spendere meno energia.

Distinguiamo 4 effetti che influenzano l'energia di un orbitale:

- Effetto della carica nucleare: Ad esempio se guardiamo idrogeno ed elio notiamo che l'elettrone presente in elio ha carica $-5250 \frac{Kj}{mol}$, mentre l'idrogeno ha carica $-1311 \frac{Kj}{mol}$. Quindi l'elio è più stabile e dovremo spendere tanta energia per separare un elettrone dall'elio

- Schermatura da parte di un elettrone addizionale nello stesso orbitale: se c'è più di un elettrone nell'orbitale in cui si trova l'elettrone che sta cercando di fuggire, l'amico lo aiuta a fuggire, quindi sarà più facile separarlo. Si misura quindi la carica nucleare effettiva (Z_{eff}) cioè la carica nucleare a cui un elettrone è soggetto effettivamente.

- Schermatura da parte di elettroni addizionali in orbitali più interni: Nel caso come il litio, l'elettrone che sarà nell'orbitale 2 sarà influenzato anche dalle cariche degli elettroni del primo orbitale. Sarà molto più facile da rimuovere nel caso in cui ci sono due elettroni nel primo orbitale piuttosto che nel caso in cui è da solo

- Penetrazione orbitalica: i livelli 2s e 2p hanno diversi valori di energia. questo si vede nel grafico di probabilità radiale, vediamo che l'orbitale s ha un massimo vicino al nucleo più alto rispetto a p, questo significa che l'elettrone su s sarà più attratto dal nucleo e quindi più difficile da rimuovere. Capiamo quindi che a parità di numero di livello, s > p > d > f, in cui s sarà il più vicino al nucleo rispetto a tutti mentre f il più lontano. (COME AL SOLITO CI SONO ECCEZIONI). In generale la penetrazione è il conseguente effetto dello splitting.

Per capire meglio (pensiero mio) è come se il nucleo avesse solo un tot di potenza, e più elettroni ci sono, meno forza di attrazione hanno ciascuno e sono quindi più facili da strappare

Abbiamo due modi per disegnare uno schema di distribuzione degli elettroni negli orbitali. Entrambi seguono il principio di Aufbau.

Metodo 1: Configurazione Elettronica

Comprende il livello energetico principale (n), la designazione letterale del sottolivello(l) e il numero scritto ad apice di elettroni nel sottolivello(#). La forma generale è

Metodo 2: Diagramma degli orbitali

E' costituito da una casella per ciascuno orbitale, in un dato livello energetico, con i livelli raggruppati per sottolivelli e con una freccia che indica la presenza di un elettrone e la direzione orientata del suo spin. (su per $+\frac{1}{2}$, giù per $-\frac{1}{2}$)

Es:

H	(Z = 1)	=	$1s^1$	\uparrow		
He	(Z = 2)	=	$1s^2$	$\uparrow\downarrow$		
Li	(Z = 3)	=	$1s^2 2s^1$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	[, ,]
Be	(Z = 4)	=	$1s^2 2s^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	[, ,]
B	(Z = 5)	=	$1s^2 2s^2 2p^1$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow , [,]
C	(Z = 6)	=	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow , \uparrow , []
N	(Z = 7)	=	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow , \uparrow , \uparrow
O	(Z = 8)	=	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$, \uparrow , \uparrow
F	(Z = 9)	=	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow$, \uparrow
Ne	(Z = 10)	=	$1s^2 2s^2 2p^6$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow$

Per fare il C dobbiamo utilizzare la regola di Hund.

Quando sono disponibili più orbitali di energia della stessa energia, la configurazione elettronica di energia più bassa ha il numero massimo di elettroni spaiati con spin paralleli (Italiano: primo di mettere la freccia in giù dentro un graffa devono essere pieni i posti di frecce in su)

Come vediamo dopo N, per mettere O abbiamo messo il primo giù.

Esiste un modo di scrivere la configurazione elettronica chiamata condensata, ovvero si taglia la parte iniziale del composto sostituendolo con il gas nobile che ha quella configurazione

Es.

$$\text{Si (Z = 14)} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 = [\text{Ne}] 3s^2 3p^2$$

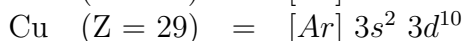
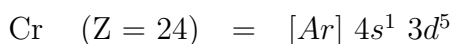
SE ALL'ESAME CHIEDE LA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA SIGNIFICA QUELLA COMPLETA

Notiamo che nella tavola periodica, tutti gli elementi dello stesso gruppo finiscono allo stesso modo. Inoltre, visto che finiscono tutti allo stesso modo, questo significa che formeranno tutti lo stesso tipo di composto.

- Gruppo 1: terminano tutti con s, significa che tutti formeranno composti ionici con non metalli, anche detti sali

- Gruppo 17: terminano tutti con . Questo significa che esistono come molecole biatomiche(X_2). Tutti formano composti ionici con i metalli (MX_n), composti covalenti con idrogeno (HX , che danno soluzioni acide in acqua) oppure composti covalenti con il carbonio (CX_4)

L'orbitale 4s si riempie prima dell'orbitale 3d, è dovuto dagli effetti di schermatura e di penetrazione visti prima. Questo si può vedere dal grafico probabilistico che analizzavamo prima. Quindi si riempirà prima 4s con 2 elettroni poi si inizia a riempire 3d.



Distinguiamo tre diverse categorie di elettroni:

- Interni: quelli del gas nobile che precede l'elemento analizzato (quelli che togliamo quando si fa la v. condensata)

- Esterni: quelli del livello energetico più alto

- Di valenza: quelli che intervengono nella formazione dei composti, per i gruppi principali questi elettroni sono quelli esterni, mentre negli elementi di transizione la formazione del legame coinvolge spesso anche alcuni elettroni d interni.

Negli elementi dei gruppi principali, il numero del gruppo è uguale al numero degli elettroni esterni

Il numero del periodo è il valore di n del livello energetico più alto occupato. Il valore n^2 dà il numero totale di orbitali in quel livello energetico, mentre il numero massimo di elettroni in quel livello sarà dato da $2n^2$.

es. $n = 3$

Avrà 9 orbitali (un 3s, tre 3p, cinque 3d) e 18 elettroni al massimo

Nel sesto e settimo periodo della tavola periodica abbiamo i lantanidi e gli attinidi che corrispondono alle 2 righe inserite sotto la tavola periodica, Questi elementi saranno quelli che riempiranno gradualmente i gruppi 4f e 5f.

FANNO ECCEZIONE Cr, Cu, Ag, Au, Mo.

Esistono tre proprietà degli atomi che sono influenzate dalla configurazione elettronica: raggio atomico, energia di ionizzazione e affinità elettronica.

8.3 Nella tavola periodica

8.3.1 Raggio atomico

Si misura come la distanza tra i nuclei atomici diviso due:

- raggio metallico: metà della distanza tra due di atomi adiacenti.
- raggio covalente: metà della distanza tra i nuclei di atomi identici legati covalentemente

Il raggio atomico nella tavola periodica:

- aumenta lungo il gruppo
- diminuisce lungo un periodo

8.3.2 Energia di Ionizzazione

E' l'energia necessaria per rimuovere 1 mol di elettroni da 1 mol di atomi o ioni gassosi.

L'energia di ionizzazione è sempre positiva.



Si parla di Energia di 1 Ionizzazione quando ad un atomo neutro sottraiamo un elettrone, come nell'esempio precedente

Si parla di Energia di 2 Ionizzazione quando ad uno ione già positivo es(Li^+) andiamo a togliere un elettrone. (es. Li^{++})

Esistono energia di 3, 4 ionizzazione, etc, come la seconda.

Nella tavola periodica:

- decresce lungo un gruppo: perché il raggio atomico aumenta, aumenta la distanza tra nucleo ed elettrone, perciò è più facile rimuovere gli elettroni
 - Fa eccezione il gruppo 3, Scende fra B e Al ma poi non scende più
- Aumenta lungo un periodo: gli elementi hanno via via un Zeff maggiore, che porta ad un raggio atomico minore e ad un rafforzamento dell'interazione tra nucleo ed elettroni esterni i quali diventano più difficili da rimuovere.

8.3.3 Energia di Ionizzazione successive

E' l'energia che rimane all'atomo dopo avergli strappato un elettrone. Questa energia non è lineare poichè come abbiamo visto per strappare il secondo elettrone serve molta più energia rispetto allo strappo del primo atomo.

Es. Be

$$Be^+ = 0,90 \frac{Mj}{mol}$$

$$Be^{++} = 1,76 \frac{Mj}{mol}$$

$Be^{+++} = 15,85 \frac{Mj}{mol}$ //notiamo una grande differenza fra questo e quello precedente perchè questo sta nell'orbitale più vicino al nucleo quindi costa molto di più

8.3.4 L'affinità elettronica

E' il procedimento inverso alla ionizzazione.

E' eseguibile sono in stato gassoso.

E' quel procedimento che permette di aggiungere un elettrone ad un atomo andando a creare uno ione- (anione)

l'affinità elettronica è un valore generalmente negativo

L'andamento in tavola periodica:

- decresce lungo un gruppo
- aumenta lungo un periodo

in generale segue lo stesso trend dell'energia di ionizzazione: ma è una grande generalizzazione perché presenta infinite eccezioni.

Distinguiamo tre categorie per generalizzare un po' meno:

- Non metalli reattivi: gli elementi dei gruppi 16 e 17 hanno affinità elettronica negative (esotermiche) in quanto attraggono fortemente elettroni e nei loro composti ionici formano ioni negativi.

- Metalli reattivi: gli elementi del gruppo 1 hanno affinità elettroniche lievemente negative. mentre quelli del gruppo 2 hanno affinità elettroniche positive. In generale gli elementi di questi due gruppi cedono elettroni facilmente, mentre non attraggono molto. formano composti ioni positivi (cationi).

- Gas nobili: hanno affinità elettroniche lievemente positive, pertanto non tendono ad acquistare elettroni.

8.3.5 Comportamento metallico

esattamente come quelli per la tavola periodica:

- Metallo: tipicamente solidi, lucenti, temperature di fusione moderate

alte, sono buoni conduttori termici ed elettrici e tendono a cedere elettroni nelle reazioni con non metalli

- Non metalli: sono tipicamente non lucenti, basse temperature di fusione, non conduttori e nelle reazioni redox tendono ad acquistare elettroni nelle reazioni coi metalli

- Metalloidi hanno proprietà intermedie tra quelle delle due classi superiori

Il comportamento metallico, fra i metalli, diminuisce lungo un periodo e aumenta lungo un gruppo.

Ci sono eccezioni:

C che è un non metallo, ma sotto forma di grafite è un buon conduttore elettrico.

I è un non metallo, ma è un solido lucente.

Ga e Cs sono metalli ma fondono a basse temperature

Hg è già liquido a temperatura ambiente

Nelle reazioni redox :

I metalli sono tipicamente riducenti e tendono a cedere elettroni nelle reazioni.

I non metalli sono tipicamente ossidanti e tendono ad acquistare elettroni nelle reazioni.

Nelle reazioni Acido-Base :

I metalli si distinguono dai non metalli anche per il comportamento acido-base e dei loro ossidi in acqua:

- La maggior parte dei metalli trasferisce elettroni all'ossigeno formando ossidi ionici. Agiscono come basi.

- I non metalli condividono elettroni con l'ossigeno quindi ne derivano ossidi covalenti. In acqua questi agiscono come acidi.

- Alcuni metalli e molti metalloidi formano ossidi anfoteri, capaci di agire sia come acidi che come basi.

Ioni :

Ora analizziamo gli ioni:

- Gruppo 18: cercano di mantenere il loro stato poichè hanno già rag-

giunto la stabilità (anche detta ottetto)

- Gruppo 1, 2, 16, 17: I loro ioni sono detti isoelettrici col gas nobile più vicino.

- I metalli dei gruppi 13, 14, 15 si comportano diversamente nella formazione di cationi in quanto essi sarebbe energeticamente impossibile raggiungere la configurazione esterna di gas nobile, dovrebbero perdere troppi elettroni. Questi elementi raggiungono quindi la configurazione elettronica pseudonobile. Cioè vanno a raggiungere la configurazione elettronica con il sottolivello d pieno. Se lo vogliamo rendere ancora più stabile riempiamo sia il sottolivello d sia s.

Crossover :

Fenomeno che si verifica ad esempio con gli orbitali 3d e 4s. nel momento in cui le due funzioni nel grafico si intersecano c'è uno scambio e l'orbitale 3d diventa più stabile di quello 4s.

Questo ci fa capire che in un eventuale processo di ionizzazione noi, nonostante a riempirsi prima sia stato il 4s e successivamente il 3d, dovremo prendere l'elettrone sempre dal 4s, poiché dopo il crossover è l'orbitale più lontano dal nucleo e quindi quello che richiede meno energia.

Infatti la formazione di ioni deve seguire le seguenti regole:

- Metalli del blocco s: rimozione completa degli elettroni col più alto valore di n. (es. il sodio se ionizzato va a perdere gli elettroni 3s).
- Metalli del blocco p: rimozione degli elettroni np prima di quelli ns.
- Metalli del blocco d: rimozione degli elettroni ns prima degli elettroni (n - 1)d.
- Non metalli: aggiunta di elettroni agli orbitali p con n maggiore.

Elementi parametrici e diamagnetici :

Gli elementi che rimangono con uno o più elettroni spaiati. Come abbiamo visto è sottoposto al fenomeno di splitting, si definisce quindi Paramagnetico. un elemento paramagnetico è affetto dalle cariche elettromagnetiche circostanti

Al contrario un elemento con tutti gli elettroni appaiati, allora viene definito elemento diamagnetico. questo elemento non è affetto dal fenomeno di splitting, né dalle cariche elettromagnetiche circostanti.

9 Modelli del legame chimico

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

10 La forma delle molecole

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

11 Teorie del legame covalente

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

12 Forze intermolecolari, liquidi, solidi e transizioni di fase

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

13 Proprietà delle miscele, soluzioni e colloidi

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

14 L'equilibrio, l'entità delle reazioni chimiche

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

15 Equilibri acido-base e di solubilità in soluzioni acide

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

16 Entropia, energia libera e direzione delle reazioni

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

17 Cinetica chimica

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

18 Elettrochimica

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

19 Chimica organica

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida