

Appunti di Fondamenti di Chimica

Mattia Ruffini

Settembre 2021

Indice

1	Introduzione alla chimica	1
1.1	Unità di Massa Atomica	3
2	Termochimica	3
2.1	Primo principio della Termodinamica	4
2.2	Calcolare la variazione di entalpia di una reazione	6
3	Struttura dell'Atomo	7
3.1	Doppia natura della particella	7
3.2	Orbitali	8
3.3	Atomi poli elettronici	10
3.4	Proprietà della tavola periodica	13
4	Legami chimici	14
4.1	Legame Ionico	15

Introduzione alla chimica

La chimica studia la materia, la sua composizione, le proprietà e le trasformazioni. Ogni campione di materia si classifica come **miscuglio** o **sostanza pura**. Un miscuglio può essere suddiviso o separato attraverso mezzi fisici, come un filtro. Le sostanze pure a loro volta sono classificate in **composti** ed **elementi**. Un'altra proprietà dei composti è che sono formati da una composizione fissa, cioè sono formati da elementi in rapporto costante.

H₂O: H e O sono in rapporto 2 a 1.

I composti inoltre possono essere classificati in:

- **Molecola:** gli atomi sono legati fra di loro in maniera ben definita. E' l'unità più piccola ed ha le stesse proprietà del composto.
- **Composto ionico:** non esiste alcuna unità ben definita.

La formula chimica invece indica il tipo di atomi ed il loro rapporto.

La Tavola Periodica Divisa in rihe dette "periodi" e in colonne dette "gruppi". Divisa inoltre in metalli (a sinistra), non metalli (a destra) ed in semiconduttori.

Composizione atomica Il nucleo è composto da protoni (carica positiva), neutroni (carica neutra) e all'esterno del nucleo sono presenti gli elettroni.

$$r_{nucleo} = 10^{-4} r_{atomo}$$

$$m_p \cong m_n \cong 1.710^{-24} g$$

$$m_e \cong \frac{m_p}{2000} \cong 9.1110^{-28} g$$

Numero atomico Z Indica il numero di protoni presenti nel nucleo. Siamo a conoscenza della carica nel nucleo e dal numero di elettroni presenti nell'atomo. Z definisce anche gli isotopi, cioè atomi avente un numero di massa diverso rispetto ad uno dello stesso elemento.

Numero di massa A Indica il numero di protoni sommato al numero di neutroni. Esempi di isotopi:

$${}^1_6\text{C} \text{ } 98.9\%;$$

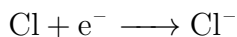
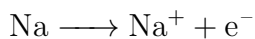
$${}^{13}_6\text{C} \text{ } 1.1\%;$$

$${}^{14}_6\text{C} \text{ presente in tracce};$$

Dove 6 è il numero atomico, e dodici, tredici e quattordici sono i numeri di massa.

L'**abbondanza isotopica** è costante, cioè la massa media tra i vari isotopi del carbonio equivale alla media pesata delle masse, ed è in rapporto costante.

Ioni Sono atomi, o gruppi di atomi che hanno una carica elettrica. Le sostanze metalliche perdono elettroni, cioè assumono una carica positiva +, e sono chiamate **cationi**. Gli **anioni** invece acquistano una carica negativa, e generalmente sono i non-metalli.



Ioni poliatomici Sono NH_4^+ CO_3^{2-} OH^- , SO_4^{2-} ...

Si procede con la formazione dei composti seguendo il principio di elettro-neutralità.

1.1 Unità di Massa Atomica

$$m_p \cong m_n \cong 1.710^{-24}g$$

Unità di Massa Atomica L'unità di massa atomica (**UMA**) equivale a $\frac{1}{12}$ della massa dell'isotopo ^{12}C . Il **peso atomico** è il rapporto tra la massa media degli isotopi e l'unità di massa atomica. Il peso molecolare è la sommatoria dei pesi atomici degli atomi che compongono una molecola. Il peso formula è il corrispettivo dei composti ionici.

Mole è un'unità del sistema internazionale e misura la quantità di materia, indica il numero di atomi o molecole. Una mole equivale alla quantità in grammi della sostanza pari al peso atomico.

Termochimica

La termochimica si occupa di studiare il lavoro, il calore, lo scambio di energia presente in reazioni chimiche e trasformazioni fisiche. Lo **scambio di energia** avviene tra il sistema ed il suo intorno. Perché studiare la termochimica? Molte volte è importante considerare il bilancio energetico di una reazione.

$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{energia}$ (reazione che libera energia);
 $\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (ho bisogno di energia);

Principio di conservazione dell'energia l'energia può essere trasformata e scambiata tra sistema ed intorno.

L'intorno è tutto ciò che circonda il sistema, per esempio nella combustione del metano l'intorno potrebbe essere l'aria attorno alla reazione.

Se l'energia viene conservata, alla fine il mio sistema (nella combustione del metano) avrà un contenuto di energia minore rispetto lo stato iniziale. Di quale energia si tratta?

L'energia per definizione è **la capacità di compiere un lavoro**, e questa definizione può essere tradotta come *Forza. spostamento*. Il lavoro e il calore sono due modi attraverso cui viene scambiata energia tra sistema ed intorno. Esistono due tipi di energia: **energia cinetica** ed **energia potenziale**.

L'unità di misura dell'energia è il **j** (joule), ma esiste anche la caloria ($1\text{cal} = 4,184\text{j}$). Una caloria equivale all'energia necessaria per far aumentare di un grado centigrado la temperatura di 1 grammo di acqua da $14,5^\circ\text{C}$ a $15,5^\circ\text{C}$.

L'energia potenziale è legata alla posizione di due o più corpi: esiste l'energia potenziale gravitazionale, l'energia potenziale elettrostatica, e l'energia potenziale tra nucleo ed elettroni. Poiché l'energia potenziale dipende da dove l'osservatore sceglie di posizionare lo zero potenziale, ha senso calcolare la **variazione dell'energia potenziale**, non l'energia assoluta. L'energia termica è l'energia di un corpo ad una data temperatura T , ed equivale alla manifestazione dell'energia cinetica delle particelle.

Calore Il calore è un passaggio di energia legato alla differenza della temperatura. L'energia interna U equivale a: $U = \text{energia cinetica} + \text{energia potenziale del sistema}$.

$$\Delta U = U_{\text{finale}} - U_{\text{iniziale}}$$

ΔU è legato allo scambio di calore tra il sistema ed il suo intorno. L'energia inoltre è **una funzione di stato poiché dipende solamente dallo stato iniziale e dallo stato finale del sistema**.

Per quanto riguarda i segni si è scelto di mettersi dal punto di vista del sistema che subisce una trasformazione:

$q > 0$ calore al sistema ($U \uparrow$)	$W < 0$ lavoro sul sistema ($U \uparrow$)
$q < 0$ calore dal sistema ($U \downarrow$)	$W > 0$ lavoro dal sistema ($U \downarrow$)

2.1 Primo principio della Termodinamica

Conservazione dell'energia:

$$\Delta U = q + W \quad \Delta U > 0 \rightarrow q > 0 \quad (2.1)$$

In cui q e w non sono funzioni di stato, ma dipendono dal processo.

Se $W=0$ allora $\Delta U = q$, cioè il calore scambiato con l'intorno. Poiché $W = P\Delta V$, se questo è nullo significa che non c'è stata alcuna compressione o espansione.

Se $W \neq 0$ allora $q = \Delta U + P\Delta V$.

Entalpia Si definisce entalpia H :

$$H = U + PV \quad (2.2)$$

ed H non possiede uno zero, ed è una funzione di stato.

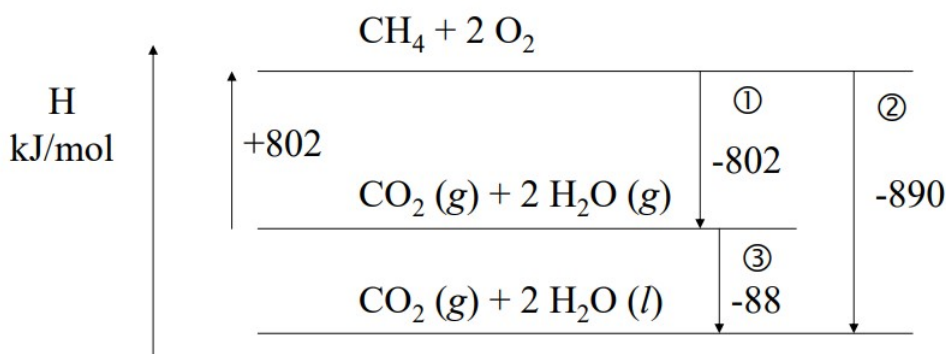
Se P è costante, la variazione di entalpia $\Delta H = H_f - H_i = U_f + PV_f - U_i - PV_i$, ovvero: $\Delta U - P\Delta V$. Ma se $\Delta U - P\Delta V = q_p$ allora la variazione di entalpia equivale al calore scambiato a pressione costante.

Una reazione può essere:

1. **Esotermica:** $\Delta H_{sist} < 0$ (calore ceduto all'esterno);
2. **Endotermica:** $\Delta H_{sist} > 0$ (calore assorbito dall'intorno);

Un esempio di reazione esotermica è la combustione del metano:

1. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ $T = 100.1^\circ\text{C}$, $\Delta H = -802 \text{ kJ/mol}$
2. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $T = 99.9^\circ\text{C}$, $\Delta H = -890 \text{ kJ/mol}$



Ciclo termochimico della reazione

Qual è l'entalpia della reazione $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$? Attraverso il grafico sopra si deduce che è 44 kJ/mol .

Legge di Hesse In un processo a più stadi l'energia messa in gioco nei più stadi, il ΔH complessivo è somma dei ΔH dei singoli stadi.

Calcolo ΔH di reazione delle entalpie di formazione delle sostanze

1. Definire lo stato standard di una sostanza: è la forma più stabile di quella sostanza alla pressione atmosferica e alla T considerata;

- Il carbonio in natura si trova sotto forma di grafite o diamante, tuttavia la grafite è al forma più stabile nel tempo.
 - L'acqua a temperatura ambiente e alla pressione atmosferica avrà come forma standard quella liquida, l'acqua a una temperatura di 150 °Cavrà una forma standard gassosa.
2. Entalpia di formazione standard di una sostanza: ΔH_f è l'entalpia standard di formazione di una mole di composto degli elementi (tutti allo stato standard).

Esempio: calcola $\Delta H_f [\text{CH}_4(\text{g})] = \Delta H_{\text{reaz}}$ di $\text{C}(\text{1,graf}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g})$

2.2 Calcolare la variazione di entalpia di una reazione

Consideriamo per esempio la reazione $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{SO}_3$.

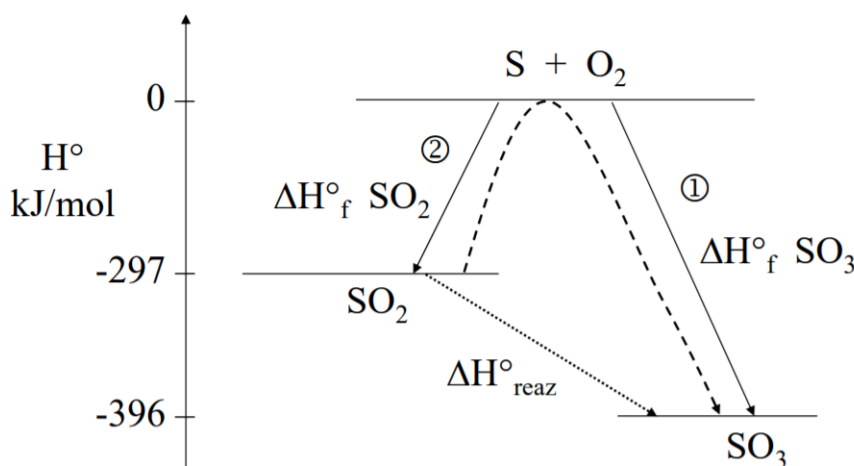
1. Il $\Delta H_f[\text{SO}_3(\text{g})]^\circ = -396 \text{Kj/mol}$, ed equivale alla variazione di entalpia della reazione $2 \text{S} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{SO}_3$;
2. Il $\Delta H_f[\text{SO}_2(\text{g})]^\circ = -297 \text{Kj/mol}$, ed equivale alla variazione di entalpia della reazione $\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SO}_2$.

La reazione iniziale quindi può essere vista come un ciclo di reazioni, e ponendo lo zero dell'entalpia nello stadio di O_2 e S , allora la reazione può essere vista come:

Dunque il $\Delta H_f^\circ = 2\Delta H_f^\circ[\text{SO}_3] - \Delta H_f^\circ[\text{SO}_2]$. Universalmente quindi la **Legge di Hess** può essere riscritta come:

$$\Delta H_{\text{reaz}}^\circ = \sum_{\text{prod}} \Delta H_f^\circ - \sum_{\text{reag}} \Delta H_f^\circ \quad (2.3)$$

Perchè ΔH_f° dell'ossigeno è 0? Per definizione, perchè in questo caso la reazione avveniva a 25 °C, cioè ad una condizione standard. Se la reazione però viene fatta avvenire ad una temperatura più alta, allora sia i prodotti che i reagenti ottengono del calore in più, ma poiché a noi interessa la variazione



Ciclo termodinamico della reazione

di entalpia, la loro differenza si annulla. Questo quando non ci sono passaggi di stato.

Struttura dell'Atomo

A metà dell'800 sono state fatte osservazioni sperimentali, attraverso esperimenti di spettroscopia di assorbimento ed emissione. In questi esperimenti si prende un gas rarefatto in un recipiente i cui gli atomi vengono fatti eccitare attraverso un fascio di radiazione elettromagnetica.

1. Gli atomi emettono una radiazione che viene fatta passare attraverso una fenditura e attraverso un prisma. La luce che esce colpisce uno spettro di emissione;
2. Un fascio di luce bianca colpisce gli atomi del gas rarefatto e la luce che esce viene raccolta in uno spettro di assorbimento;

E' un metodo per conoscere gli elementi presenti nelle stelle.

3.1 Doppia natura della particella

Luce come radiazione elettromagnetica La velocità della luce equivale a $\nu\lambda = c$. Nel 1905 Einstein scopre il fotone, un pacchetto di energia che si

propaga, e questa energia equivale a $E = h\nu$, $E = h\frac{c}{\lambda}$.

L'energia della radiazione elettromagnetica di un'onda di lunghezza λ è uguale all'energia scambiata con l'atomo (conservazione dell'energia). L'assorbimento o l'emissione di energia sono permessi se la luce passa da un certo livello permesso.

Bohr Nel 1915 Bohr propone il modello planetario dell'atomo, in cui gli elettroni orbitano attorno al nucleo. Tuttavia Bohr utilizza la fisica classica per spiegare l'atomo, e questo non funziona quando la particella diventa da un corpuscolo che un'onda.

Meccanica quantistica Nell'effetto **fotoelettrico** un metallo è colpito da un fotone di una lunghezza d'onda appropriata. Questo metallo quindi rilascia elettroni. Dunque la luce (un'onda) può essere vista come una particella. Nel 1924 de Broglie dimostra il dualismo onda e particella, in cui la lunghezza d'onda di un corpo di massa m , $\lambda = \frac{h}{mv}$.

Perché la lunghezza d'onda di un oggetto qualunque non è visibile? Perché la costante di Planck è un numero molto piccolo che se diviso per una massa macroscopica restituisce un numero ancora più piccolo, quindi è trascurabile. Tuttavia un'elettrone ha una lunghezza d'onda del valore di un angstrom.

Dawson e Gerner, nel 1927 mandano un fascio di elettroni attraverso una fenditura e c'è un'immagine di diffrazione, cioè gli elettroni possono essere visti come un'onda. Se una particella in movimento ha un'onda associata, come si può dire dove questa è nello spazio? È un problema pratico e concettuale:**Principio di Indeterminazione di Heisenberg**.

$$\delta x * \delta v \geq \frac{h}{4\pi m} \quad (3.1)$$

Non si può conoscere intrinsecamente sia la posizione che la velocità di una massa molto piccola. Cioè non è nemmeno conosciuta la traiettoria dell'elettrone, non sono ben definite la posizione e la velocità.

3.2 Orbitali

Si definisce la probabilità dell'elettrone di stare in una determinata regione dello spazio. Nel 1926 **Schrodinger** trova un'equazione in grado di calcolare

la probabilità che l'elettrone si trovi in un determinato punto. La funzione d'onda è:

$$\Psi(x, y, z) : |\Psi(x, y, z)|^2 \quad (3.2)$$

Ψ restituisce sempre un numero maggiore o uguale a zero (l'equazione funziona anche con i numeri complessi. Attraverso questa equazione si possono trovare delle regioni di spazio in cui la probabilità che l'elettrone sia in quella posizione è circa del 98,99%. Queste regioni sono chiamate orbitali.

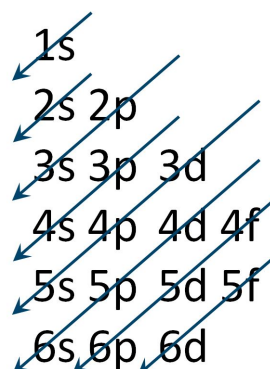
Ogni atomo è descritto tra tre numeri quantici:

1. **n**: numero quantico **principale** (1,2,3...), indica il livello energetico quantizzato;
2. **l**: numero quantico **azimutale** (0,1,2,3,...,n-1), indica la forma dell'orbitale;
3. m_l : numero quantico **magnetico**, indica l'orientamento dell'orbitale (0, ± 1 , ..., $\pm l$).

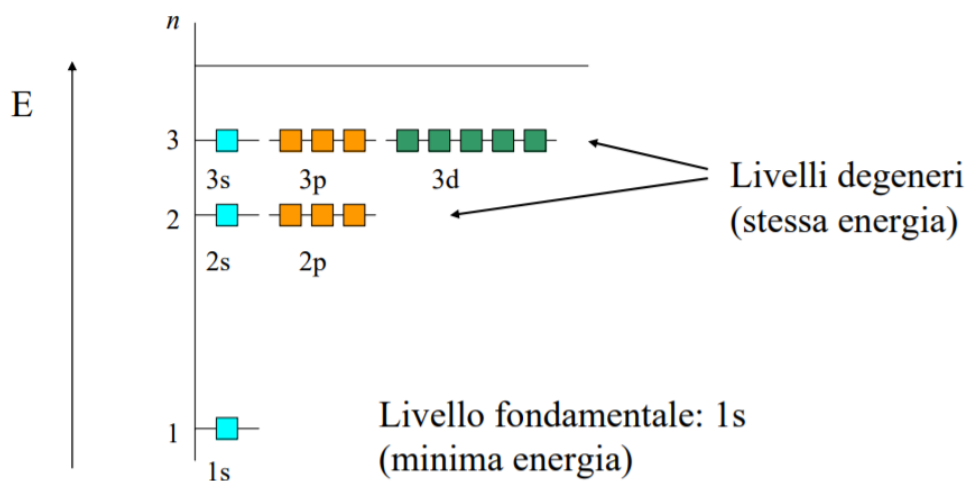
	<i>n</i>	<i>l</i>	sotto-livello	m_l	nome	n. orbitali	forma
•	1	0	1s	0	1s	1	1s
•	2	0	2s	0	2s	1	2s
		1	2p	-1,0,+1	2p _{x,y,z}	3	2p
•	3	0	3s	0	3s	1	3s
		1	3p	-1,0,+1	3p _{x,y,z}	3	
		2	3d	-2,-1,0,+1,+2	3d...	5	3d
•	4	0	4s	0	4s	1	
		1	4p	-1,0,+1	4p _{x,y,z}	3	
		2	4d	-2,-1,0,+1,+2	4d...	5	
		3	4f	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	4f...	7	

Possibili numeri quantici

Quando nell'atomo di H l'elettrone si trova nell'orbitale 1s, si dice che è nello **stato fondamentale**. Affinché l'elettrone occupi l'orbitale successivo 2s allora deve essere fornita all'atomo la quantità di energia necessaria all'elettrone per passare al livello successivo.



Principio di Riempimento



NB l'energia dipende solo da n (atomo H)

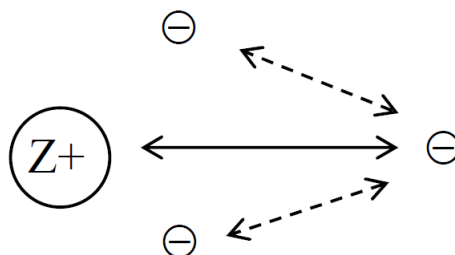
Schema energia dei livelli energetici

Esiste inoltre il numero quantico di **spin**, che indica il **momento magnetico quantizzato**, cioè la rotazione dell'elettrone attorno al proprio asse. Può assumere valori di $m_s = \pm \frac{1}{2}$

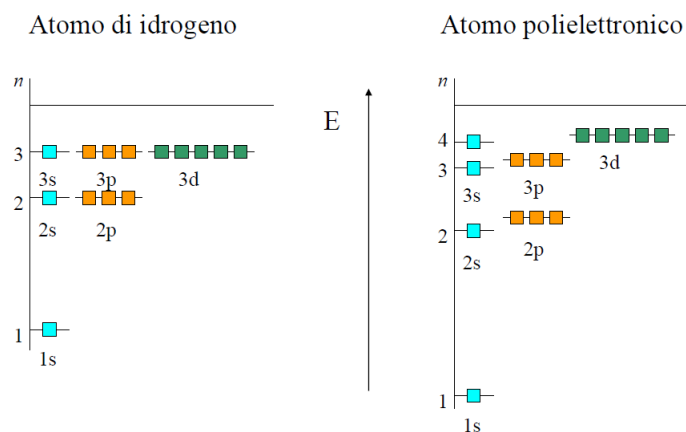
3.3 Atomi poli elettronici

Negli atomi con più elettroni, dove si posizionano questi attorno al nucleo? Si è scoperto che gli orbitali presenti per l'atomo di H non differiscono di molto da quelli degli altri atomi. Quindi tutti gli atomi hanno gli stessi numeri quantici e la stessa geometria. Bisogna evidenziare il fatto che al crescere del

numero di protoni nel nucleo aumenta il numero di elettroni esterni quindi la carica complessiva è bilanciata. Tuttavia bisogna sottolineare che gli elettroni avendo la stessa carica tendono a respingersi fra di loro, quindi gli elettroni **si posizionano in modo da minimizzare le repulsioni fra di loro**. Consideriamo l'immagine seguente:



L'elettrone più lontano **non risente di tutta la carica del nucleo, perché questa viene schermata dagli elettroni più interni**. Risentirà della carica del nucleo meno quella di due elettroni. Se immaginiamo più elettroni nello stesso livello, se uno si avvicina al nucleo un altro elettrone si allontana perché risente della forza repulsiva dell'elettrone più vicino al nucleo.



Dal diagramma sopra si vede come negli atomi polielettronici gli orbitali 2 e 3 non sono sullo stesso livello energetico (rispondono al principio di Aufbau). Inoltre l'elettrone nell'orbitale 1s nell'atomo poli elettronico affinché venga spostato ad una distanza infinita dal nucleo richiede più energia rispetto quello dell'atomo di H, questo perché la carica nucleare esercitata sul primo elettrone è maggiore (essendoci più protoni).

Negli atomi poli elettronici qual è lo stato fondamentale (cioè di energia minore)? **Gli elettroni sono disposti negli orbitali a meno energia disponibile.**

Principio di Esclusione di Pauli Formulato nel 1924, secondo questo Principio ogni elettrone in un atomo può avere un solo insieme di quattro numeri quantici n, l, m_l, m_s . L'unico numero che può cambiare quindi è il numero quantico di spin che assume valori per $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Ovvero **ogni orbitale può avere al massimo due elettroni con spin antiparallelo.**

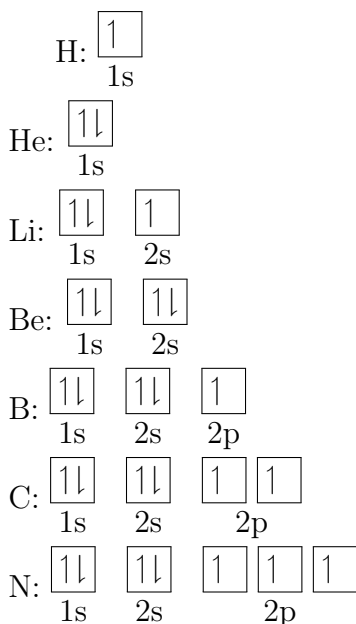
In parole povere:

- Orbitali s: massimo 2 elettroni;
- orbitali p: massimo 6 elettroni;
- orbitali d: massimo 10 elettroni;

Regola di Hund Se un sottolivello non è completo, allora gli elettroni occupano il massimo numero di orbitali, e si dispongono con spin antiparallelo.

Per esempio tre elettroni nel 2p si dispongono in questo modo: $\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 1 & 1 \\ \hline \end{array}$
2p

La disposizione degli elettroni negli atomi segue il principio di **aufbau**, o di costruzione.

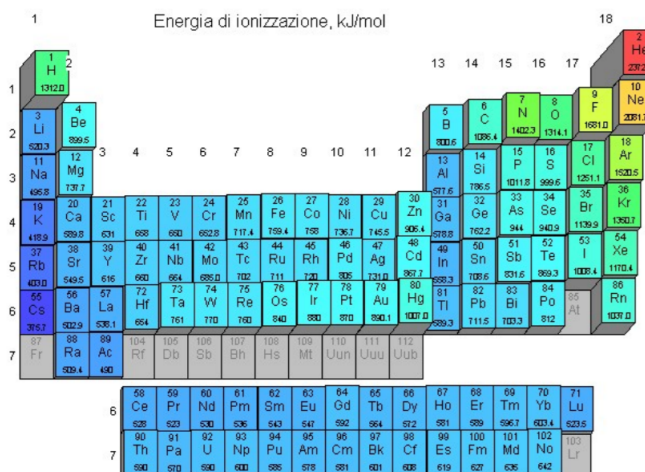


NB La tavola periodica è divisa in non-metalli e metalli. I primi tendono ad avere come orbitale principale gli "p", i metalli invece hanno come orbitale principale gli "s". Se consideriamo per esempio gli elementi Ag, Cu e Au hanno lo stesso comportamento perchè hanno l'orbitale 4s esterno.

Ci sono alcune eccezioni che non seguono il principio di Aufbau, come il Br che dovrebbe avere 4 elettroni nel 3d e 2 nel 4s.

3.4 Proprietà della tavola periodica

Energia di Ionizzazione "E' l'energia necessaria per strappare u elettrone da un atomo e portarlo a distanza infinita". Equivale al ΔH_{reaz} della reazione seguente: $El(g) \longrightarrow El^+ + e^-$. Equivale a ΔH_{reaz} perchè equivale all'energia come calore ceduto dal sistema.



1. Se ci muoviamo orizzontalmente l'energia di ionizzazione cresce (da sx a dx);
2. Se scendo all'interno del gruppo trovo un'energia di ionizzazione sempre minore (Più alta He e più bassa Cs);

Gli elettroni che riempiono gli orbitali risentono di una carica nucleare sempre più grande, quindi sono attratti più fortemente dal nucleo. L'energia di ionizzazione cala se scendo all'interno dei gruppi perché per esempio come nel Na, l'ultimo elettrone si trova nell'orbitale 3s, dunque risente di una carica nucleare effettiva minore perchè gli altri elettroni negli orbitali 2 schermano questa carica. Più scendo la carica nucleare effettiva è minore (perchè

aumenta il numero di elettroni). A parità di carica nucleare effettiva se un elettrone è più esterno allora sarà più facile da portare via, quindi l'energia di ionizzazione è minore.

Affinità Elettronica "E' l'energia necessaria per strappare un elettrone dall'anione con carica -1". Equivale al ΔH_{reaz} di $\text{El}^- \longrightarrow \text{El(g)} + \text{e}^-$.

N.B. In alcuni testi la definizione di affinità elettronica è l'energia della reazione contraria. Poiché il nostro punto di vista coincide con quello del sistema, e poiché ΔH è una funzione di stato, l'affinità elettronica avrà lo stesso valore ma con segno opposto.



Nella tabella che indica le affinità elettroniche di alcuni elementi, alcune non sono riportate perché per alcuni elementi è quasi impossibile formare un anione di quell'elemento.

Il massimo delle affinità elettroniche si trova per gli elementi del VII gruppo, ovvero quegli elementi che hanno un orbitale incompleto per un elettrone, quindi la carica nucleare è molto efficiente nel attrarre a se gli elettroni dell'atomo più uno.

Raggi Atomici I raggi atomici possono essere definiti per atomi isolati, oppure quando degli atomi formano un composto (come vedremo noi). Anche i raggi atomici hanno un ordinamento sistematico. Diminuiscono da sx a dx (lungo i periodi), mentre aumentano lungo i gruppi dall'alto verso il basso.

$$1 \text{ pm} \equiv 10^{-12} \text{ m} = 10^{-3} \text{ nm} (=10^{-2} \text{ \AA})$$

Figura 10-9
Un confronto tra alcuni raggi atomici e ionici.

N.B. Energia di ionizzazione e i raggi atomici sono speculari fra loro, questo perché spostandosi verso destra la carica nucleare aumenta, quindi gli elettroni tendono ad essere più attratti dal nucleo. Il raggio di un composto diminuisce.

Scendendo verso il basso, l'elettrone più esterno si trova in orbitali sempre più grandi (è facile da portare via) quindi le dimensioni aumentano.

Raggi Ionici

1. I cationi dei metalli hanno un raggio minore rispetto quello di partenza, perché togliendo un elettrone la carica nucleare è più efficace essendoci meno forze repulsive tra gli e^- .
2. Gli anioni (ioni dei non metalli) hanno i raggi atomici più grandi rispetto quelli di partenza perché aggiungendo un elettrone ci sono più forze repulsive quindi gli elettroni tendono a stare più lontani dal nucleo.

Gruppi di atomi isoelettronici A parità di elettroni, più la carica nucleare aumenta più il raggio è minore.

Legami chimici

Elettroni di Valenza Gli elettroni più esterni servono per formare legami chimici. Ci è in aiuto la notazione di **Lewis** che serve per contare gli elettroni esterni.

4.1 Legame Ionico

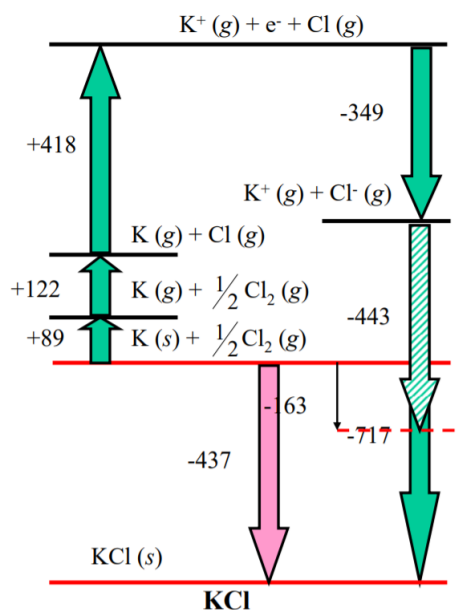
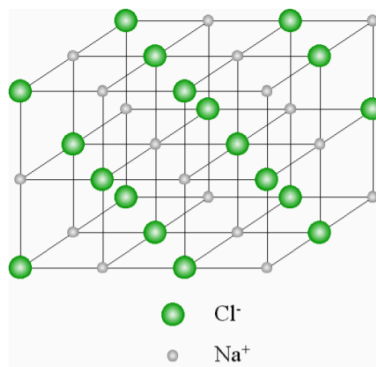
Quando si parla di composti ionici non può essere individuata una singola molecola. Per comprendere al meglio si formano i composti ionici consideriamo K^+Cl^- . Il potassio in ambiente è un metallo solido, mentre il Cl_2 è un gas. La reazione è: $K(s) + \frac{1}{2} Cl_2 \longrightarrow K^+Cl^-$.

L'energia per formare K^+ equivale all'energia di ionizzazione del potassio. Esiste inoltre un'**energia potenziale** che trae assieme due ioni di carica opposta. Un particolare non da poco è che sperimentalmente si ha l'energia di ionizzazione del potassio **come gas** e non come solido per definizione. Quindi nel complesso devo calcolare: **energia di ionizzazione**, **affinità elettronica** (per il Cl) e l'**energia potenziale**. Prima però **devo formare gli atomi isolati gassosi**.

1. $K(g) \longrightarrow K^+ + e^-$, $\Delta H = EI = +418Kj/mol$, dove "EI" sta per energia di ionizzazione;
2. $Cl(g) + e^- \longrightarrow Cl^-$, $\Delta H = AE = -349Kj/mol$, dove "AE" sta per affinità elettronica;
3. Quanto ci guadagna il sistema dalla reazione $K(g) + Cl(g) \longrightarrow K^+Cl^-$? $\Delta H_{tot} = +69Kj/mol$, che è svantaggioso per il sistema;
4. Dobbiamo considerare l'**energia potenziale elettrica** $E_{pot} = 1.39 * 10^3 \frac{K^+Cl^-}{r} Kj/mol = -443Kj/mol$, per $r = 3.14$ Angstrom (valore sperimentale)

Tuttavia il K è un solido metallico che deve essere sublimato per formare un atomo gassoso. Inoltre il Cl ha bisogno di una reazione che **dissoci** la molecola (in particolare $\frac{1}{2}$ di mole di Cl_2 per formare una mole di Cl).

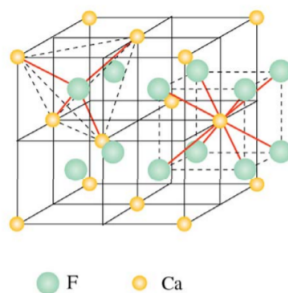
Ciclo di Born-Haber e bilancio energetico Come si vede dalla figura l'energia ricavata dalla reazione $K(g) + Cl(g) \longrightarrow K^+Cl^-$ è di $-163kj/mol$, **tuttavia sperimentalmente** $\Delta H_{tot} = -437Kj/mol$. Questo perchè l'energia calcolata tiene conto di solo due atomi: uno di K e uno di Cl. Tuttavia dovrebbe tenere conto di più cariche, perchè una carica non attrae solo un'altra carica di segno opposto **ma molteplici**. E queste cariche si dispongono in modo schematico seguendo un **reticolo ionico**.

Ciclo di Born-Haber per il $\text{K}^+ \text{Cl}^-$ 

Reticolo Ionico Il reticolo ionico dà la struttura ai cristalli di NaCl. Un reticolo è la disposizione degli atomi che evidenziano la geometria del composto ionico. Si considera la cella elementare (in questo caso un cubo), e ogni faccia del cubo è anche faccia di un altro cubo. Inoltre ogni ione Na^+ è legato a sei ioni Cl^- .

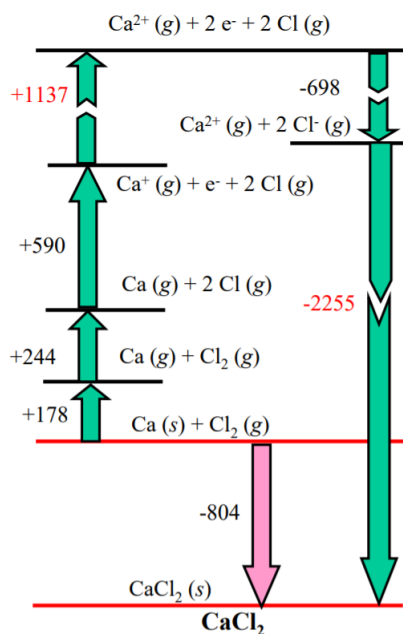
Metto assieme ioni con la stessa carica, ma soprattutto di carica opposta: le distanze vengono ottimizzate, perchè ogni ione si circonda di cariche opposte, quindi gli atomi non possono considerarsi isolati. Di conseguenza l'energia in gioco è di -717KJ/mol . Questa energia viene chiamata **energia reticolare** ed è definita come "l'energia che si forma il reticolo ionico a partire dagli atomi isolati".

Abbiamo visto un esempio in cui il rapporto è 1:1, tuttavia esistono casi in cui il rapporto può essere 1:2, come nel CaCl_2 oppure CaF_2 .



Reticolo Ionico $\text{Ca}^{2+}\text{F}^{2-}$

Il reticolo ionico è molto più complesso di quello precedente. In questo caso ogni Ca^{2+} è a contatto con $4 + 4 \text{ F}^{2-}$, e ogni F^{2-} è a contatto con 4 Ca^{2+} .



Ciclo di Born-Haber per il $\text{Ca}^{2+}\text{Cl}^{2-}$

Per il $\text{Ca}^{2+}\text{Cl}^{2-}$ il salto energetico per formare Ca^{2+} è molto dispendioso (ben $+1137\text{KJ/mol}$), tuttavia alla fine si raggiunge un livello di energia interna al sistema inferiore di ben -804KJ/mol , quindi la formazione avviene normalmente.

Se facessi lo stesso con il K dovrei prendere il secondo elettrone più esterno, ma questo ha un costo spropositato, quindi non si formerà mai.

Proprietà dei solidi ionici

1. Sono strutture ordinate: ogni ione è vicino a quello di carica opposta;
2. Se tagliassi il cristallo avrei sempre facce lisce e ordinate che seguono la geometria del reticolo cristallino;
3. Le forze repulsive evitano che ioni con la stessa carica stiano vicini, quindi hanno una **ottima resistenza alle deformazioni**;
4. Se ioni con la stessa carica sono vicini per le forze repulsive il solido si **frattura**. Quindi il solido è **fragile**, cioè si frattura ma **non ci sono deformazioni**;
5. Per fondere il solido ionico devo vincere tutte le forze tra gli ioni, quindi le temperature di fusione sono molto alte ($T_{fus}[NaCl] = 801^{\circ}C$, $T_{fus}[MgO] = 2800^{\circ}C$, infatti il MgO è usato come materiale refrattario negli alti forni industriali. La temperatura è più alta perchè calcolando il prodotto delle cariche (presente nella definizione di energia potenziale) per NaCl è -1, per MgO è -4;
6. Se gli ioni sono bloccati il solido è isolante elettrico, altrimenti se gli ioni sono liberi, ovvero se il solido è in soluzione o fuso le cariche possono muoversi e far da conduttore;