

Chimica I

Tommaso Miliani

2024/2025

Indice

Capitolo 1

Modello atomico della materia

1.1 La materia

1.1.1 Introduzione

Le sostanze che ci circondano sono razionalizzabili sulla base del modello atomico della materia: tutta la materia è costituita da miscele omogenee o eterogenee di sostanze pure o individui chimici che si presentano in diversi stati di aggregazione. Le **miscele omogenee** sono miscele di sostanze che non si possono fisicamente distinguere tra loro; le **miscele eterogenee** sono miscele contenenti più fasi fisicamente distinte l'una dalle altre.

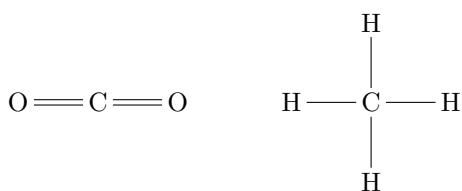
Una sostanza può anche essere **pura** se è un sistema che possiede una composizione costante: le sostanze pure si dividono in **elementari** (ossia atomi della stessa specie) o **composta** se costituita da atomi di specie diverse come l'acqua.

1.1.2 Elementi e formule delle sostanze

Le specie naturali di elementi sono individuate sulla tavola periodica fino al numero atomico 93. Dall'elemento 93 in poi iniziano gli elementi artificiali (o transuranici), che presenti in natura. Gli atomi si uniscono per formare le **molecole**.

Le sostanze inoltre si possono rappresentare attraverso le **formule chimiche**:

1. La **formula minima**, stechiometrica o elementare, si ricava dall'analisi elementare della sostanza come NaCl, H₂O...
2. La **formula molecolare** fornisce più informazioni di quella minima: nonostante possa sembrare simile, la formula molecolare ci dice esattamente di quanti e quali atomi è costituita una molecola e non le proporzioni tra gli atomi. (ad esempio NaSO₄ è la minima di Na₂S₂O₈).
3. Quando si vuole rappresentare bidimensionalmente una struttura molecolare, si ricorre alla **formula di struttura**:



Le sostanze inoltre, si dicono **organiche** se contengono atomi di carbonio e idrogeno.

1.2 L'atomo

1.2.1 Il modello atomico

L'atomo è composto da un **nucleo** all'interno del quale ci sono i **protoni** ed i **neutroni**, mentre all'esterno del nucleo si muovono gli **elettroni**. Di queste particelle solo l'elettrone è elementare,

infatti più avanti si vedrà come il protone ed il neutrone siano composti da particelle ancora più piccole chiamate **quark**. Di seguito le proprietà delle particelle che compongono l'atomo:

Particella	Protone	Neutrone	Elettrone
Massa/kg	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$1,675 \cdot 10^{-27}$	$9,1094 \cdot 10^{-31}$
Massa/uma	1,007277	1,008665	$5,4851 \cdot 10^{-4}$
Carica/C	$1,6022 \cdot 10^{-19}$	-	$-1,6022 \cdot 10^{-19}$
Raggio/m	$8,751(61) \cdot 10^{-16}$	$\sim 8 \cdot 10^{-16}$	$10^{-18} > r > 10^{-22}$

Il numero di protoni in un atomo si chiama **numero atomico** indicato con Z , mentre il numero di protoni più il numero di neutroni dà il numero di massa. Un atomo, inoltre, può essere uno ione se non ha più carica neutra: (+ = **catione**, - = **anione**).

1.2.2 Isotopi e difetto di massa

Dal momento che il numero di massa atomica dipende dal numero di protoni e neutroni ed il numero di protoni definisce un elemento, ogni elemento può avere più masse atomiche pur mantenendo le stesse proprietà: questi elementi si chiamano **isotopi**.

Dal momento che la massa è contenuta per la maggior parte nel nucleo, come è possibile che i protoni possano rimanere così tanto attaccati pur risentendo di una forte forza di repulsione? Se il protone ed il neutrone fossero scinti dal nucleo, intanto, il protone potrebbe continuare a vagare per ben 10^{25} anni prima di poter avere il 50% di possibilità di decadere; mentre il neutrone decadrebbe dopo soli 886 secondi.

Ciò che accade è che esiste una forza, chiamata **forza nucleare forte**, mediata da delle particelle chiamate **gluoni** le quali agiscono sui **quark** con una intensità 100 volte maggiore della forza eletrostatica che fa respingere tra loro i protoni.

Per poter scindere un atomo, bisognerebbe utilizzare un'energia pari alla massa atomica per la velocità della luce, come dimostrato dall'equazione $E = mc^2$. Tuttavia, la massa effettiva di un atomo è minore della massa dei protoni e dei neutroni combinati. Questa perdita di massa si chiama **difetto di massa** δm e rappresenta l'energia necessaria per scindere il nucleo nei suoi componenti (anche chiamata **energia di legame nucleare**) che cresce quasi linearmente con l'aumentare dei protoni. Il principio di fusione nucleare sfrutta il fatto che fondendo due atomi di idrogeno in deuterio, questi incontrano difetto di massa e fondendoli a loro volta in elio, questi subiscono un'ulteriore difetto di massa che libera moltissima energia.

1.2.3 Nuclidi stabili

Generalmente un nuclide è stabile se rimangono inalterati per moltissimo tempo (più di quello che siamo in grado di misurare con accuratezza) e generalmente gli atomi più stabili sono quelli con numero Z e N pari, in quanto tendono ad accoppiarsi a due a due. Via via che il numero di protoni aumenta però, ci si rende conto che il numero di neutroni tende ad essere sempre \geq al numero di protoni in modo da poter bilanciare le cariche nel nucleo. Nuclei molto grandi tuttavia, diventano molto instabili e tendono ad avere un tempo di decadimento sempre più basso. In natura esistono 206 nuclidi stabili.

1.3 Peso atomico degli elementi

1.3.1 Massa atomica e peso atomico degli elementi

L'unità di misura della massa atomica è definita *massa relativa* e come unità di misura è stato scelto un dodicesimo della massa del nuclide ^{12}C . Per determinare la massa atomica di un elemento formato da più isotopi bisogna fare una media pesata delle masse dei singoli nuclidi che lo compongono; per ^1H e ^2H :

$$^1\text{H} = 1,007825(99,985\%) \quad ^2\text{H} = 2,014102(0,015\%)$$

La massa atomica media risulta essere dunque 1,007976. Questo numero si chiama anche **peso atomico** (è solo un numero puro però) mentre il **peso atomico standard** è il peso atomico per la miscela isotopica naturale di un dato elemento. Si può anche definire il **peso molecolare**, ossia la somma dei pesi atomici in una molecola. Se non si è certi del numero di molecole di una sostanza,

allora si parla di **peso formula**, ossia la somma dei pesi molecolari degli atomi che compaiono nella formula della sostanza come $\text{NaCl} = 58,443$.

1.4 Grandezze fisiche fondamentali e mole

1.4.1 La mole

Il SI ha 7 grandezze fondamentali (vedere lab I); quella più importante per la chimica è sicuramente la **mole** ossia la misura della quantità di sostanza. La mole in chimica definisce la quantità di sostanza in quanto non si è in grado di poter lavorare con unità di misura come il kilo poiché gli oggetti trattati sono dell'ordine dei nanometri. L'unità di misura della mole è definita dunque come la *quantità di sostanza che contiene esattamente $6,02214076 \cdot 10^{23}$ unità elementari*, anche chiamata **costante di Avogadro**:

$$N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

La **massa molare** è il rapporto tra massa e quantità di sostanza indicata con M e coincidendo (alla 9^a cifra decimale) al peso atomico della sostanza. Per la CO_2 è:

$$M = \frac{m(\text{g})}{n(\text{mol})} = \frac{44,011\text{g}}{1\text{mol}} = 44,011\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

1.5 Energia, temperatura e stati della materia

1.5.1 Energia

L'**energia** è la capacità di svolgere lavoro da un sistema, manifestandosi sotto diversi aspetti:

1. L'**energia cinetica**:

$$E_{cin} = \frac{1}{2}mv^2,$$

2. L'**energia potenziale**:

$$E_{pot} (\text{gravitazionale}) = mgh,$$

3. L'**energia potenziale elettrostatica** che risente un elettrone nel campo di un nucleo:

$$E_{pot} (\text{elettrostatica}) = -\frac{Ze^2}{r}$$

4. L'**energia complessiva**:

$$U = E_{pot} + E_{cin}$$

1.5.2 Stati di aggregazione della materia

Le particelle si aggregano tra di loro quando l'energia del sistema aggregato diminuisce rispetto a quella del sistema isolato. Nei gas vale:

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T.$$

dove $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ è la costante di Boltzmann. Se si fornisce energia ad un gas, le sue molecole si muoveranno più velocemente e di conseguenza aumenterà la temperatura del gas stesso. Aumentando sempre di più la temperatura si raggiunge la ionizzazione di un gas e lo stato della materia adesso prenderà il nome di **plasma**, ossia uno stato in cui gli elettroni non appartengono più ad un atomo ma sono liberi di muoversi. Ci sono diversi tipi di legame tra atomi:

Legame	Energia
Covalente	$10^2 - 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$
Ionico	$10^2 - 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$
Metallico	$10^1 - 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$
Idrogeno	$10 - 40 \text{ kJ mol}^{-1}$
Van der Waals	$0,1 - 10 \text{ kJ mol}^{-1}$

1.6 Unità di misura nel SI e loro definizione

Nome	Unità	Dim.	Dicitura	Definizione
secondo	s, t	T	tempo	<p>La durata di 9192631770 periodi della radiazione corrispondente alla transizione tra due livelli iperfini nell'atomo di cesio 133 al suo stato fondamentale</p> $1 \text{ s} = \frac{9192631770}{\Delta\nu_{Cs}}$
metro	m, l	L	lunghezza	<p>La distanza percorsa dalla luce nel vuoto in 1/299792458 secondi</p> $1 \text{ m} = \frac{9192631770}{299792458} \cdot \frac{c}{\Delta\nu_{Cs}}$
kilo	kg, m	M	massa	<p>Il kilogrammo è definito ponendo la costante di Planck h esattamente uguale a $6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot (\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s})$</p> $1 \text{ kg} = \frac{299792458^2}{9192631770 \cdot 6,62607015 \cdot 10^{-34}} \cdot \frac{h\Delta\nu_{Cs}}{c^2}$
ampere	A, i	I	corrente elettrica	<p>Il flusso di esattamente $1,602176634 \cdot 10^{-19}$ volte la carica elementare per secondo:</p> $1 \text{ A} = \frac{e\Delta\nu_{Cs}}{1,602176634 \cdot 10^{-19} \cdot 9192631770}$
kelvin	K, T		temp. termodinamica	<p>Il Kelvin è definito ponendo il valore numerico della costante di Boltzmann:</p> $1 \text{ K} = \frac{1,380649 \cdot 10^{-23}}{9192631770 \cdot 6,62607015 \cdot 10^{-34}} \cdot \frac{k_B}{h\Delta\nu_{Cs}}$
mole	mol, n	N	quantità di sostanza	<p>La quantità di sostanza che contiene esattamente $6,02214076 \cdot 10^{23}$ unità elementari.</p>
candela	cd	J	intensità luminosa	<p>L'intensità luminosa, in una qualunque direzione, di una sorgente che emette una radiazione monocromatica alla frequenza di $5,4 \cdot 10^{14}$ Hz (verde) e che ha un'intensità radiante di 1/683 watt per steradiante.</p> $1 \text{ cd} = \frac{1}{683 \cdot 9192631770^2 \cdot 6,62607015 \cdot 10^{-34}} \cdot \frac{K_{cd} h \Delta\nu_{Cs}^2}{sr}$

Capitolo 2

Modello elettronico degli atomi e proprietà periodiche

2.1 Introduzione alla meccanica quantistica

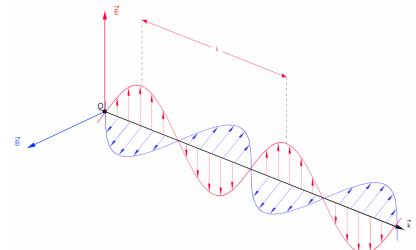
L'elettrone è la particella dotata di carica negativa mentre il protone quella con carica positiva. Sarebbe dunque logico se i protoni e gli elettroni nel nucleo si potessero attrarre tra di loro causando il collassino degli elettroni nel nucleo. Tuttavia nessun modello fisico è in grado di spiegare come questo non accada. L'unica teoria che è in grado di spiegarlo è la **meccanica quantistica**, che tratta l'energia come se fossero dei pacchetti chiamati **quanti**, e dei quali non è possibile determinare contemporaneamente posizione e quantità di moto.

2.1.1 Radiazione elettromagnetica

La luce è una porzione ristretta della radiazione elettromagnetica, la quale si propaga nel vuoto con velocità c , ed ha altre proprietà come la **frequenza**, ossia il numero di volte in cui il vettore campo elettrico assume l'intero ciclo di valori in un secondo (ν), e la lunghezza di questa oscillazione, ossia la **lunghezza d'onda** (λ). Inoltre, l'**ampiezza** dell'onda è il massimo valore assunto dal campo elettrico o magnetico, mentre l'**intensità** della radiazione è proporzionale al quadrato dell'ampiezza delle onde elettrica o magnetica. Data una direzione di propagazione, esistono ortogonali ad essa ed ortogonali fra loro un campo elettrico ed uno magnetico, ed i loro vettori hanno andamenti sinusoidali in fase tra l'uno e l'altro.

Se si potesse vedere un'onda elettromagnetica, si osserverebbe un fenomeno chiamato **treno d'onda, o pacchetti d'onda**, in quanto la luce, è emessa a "pacchetti", poiché ha una frequenza limitata. Così come vedremmo passare i vagoni di un treno con una frequenza se i vagoni sono corti, più è corta la lunghezza d'onda, maggiore sarà la sua frequenza. In una lampadina, i fasci di luce sono emessi in modo **non coerente**, ossia sono emessi con fasi diverse portando ad un'interferenza distruttiva. Quando un fascio di luce ha tutti i pacchetti della medesima frequenza, la radiazione diventa **monocromatica**, altrimenti si chiama **policromatica**. I fasci di luce si separano per **difrazione**, mentre l'insieme di fasci luminosi si chiama **spettro** (Fig 2.2).

Figura 2.1: Un'onda elettromagnetica

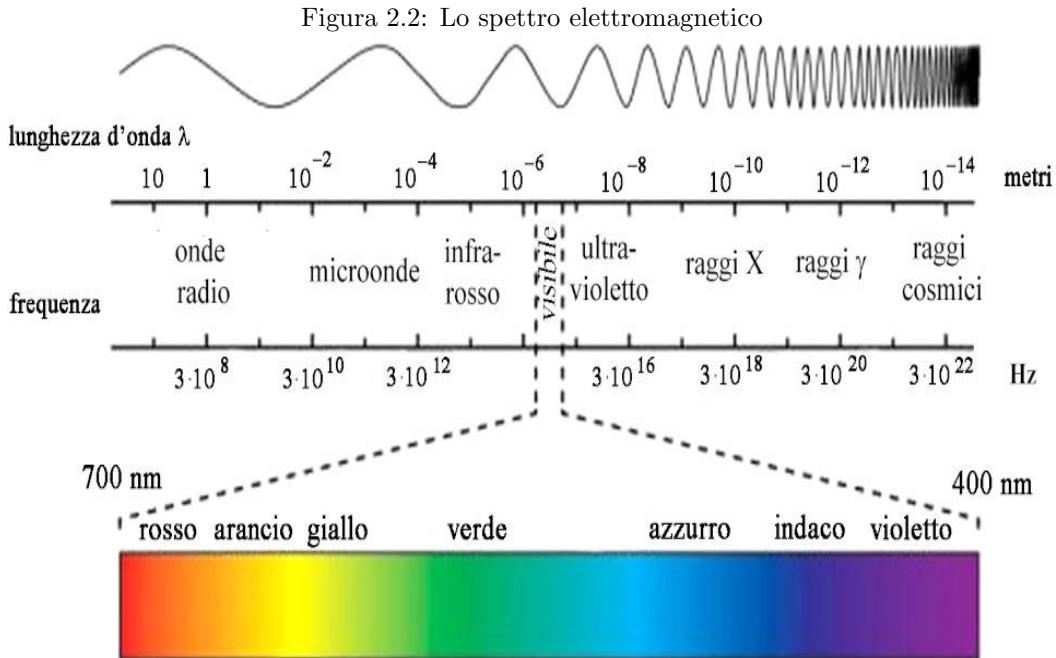


2.1.2 Quantizzazione dell'energia

Ogni sistema fisico non può assumere qualsiasi valore di energia ma può solo assumere determinati valori di energia, per cui per poter passare da un livello E_1 ad un livello E_2 dovremmo fornire un'energia pari a:

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

assorbendo questo quanto di energia, il sistema innalzerà il suo livello di energia e potrà comunque tornare al livello energetico precedente attraverso l'**emissione spontanea** di un quanto. Se il sistema



a livello E_2 è colpito da un quanto di luce e torna allo stato energetico E_1 , allora il sistema avrà emesso un quanto con la stessa fase di quello da cui è stato colpito ma di intensità doppia (**emissione stimolata**). Dall'equazione di Einstein deriva che:

$$E = mc^2 \Rightarrow h\nu = mc^2$$

La **massa relativistica** dei fotoni è (con massa invariante nulla):

$$m = \frac{h\nu}{c^2} \quad (2.1)$$

Ne risulta che fotoni con lunghezza d'onda minore hanno massa maggiore (e quindi più energia).

2.1.3 Dualismo onda particella e principio di indeterminazione di Heisenberg

Un'elettrone che si muove con velocità v ha un'energia $E = mv^2 = h\nu$, quindi:

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (2.2)$$

Questa è l'idea di base della *meccanica ondulatoria*: la luce è sia un'onda che una particella poiché si comporta come un'onda ma possiede una massa. Nel mondo microscopico la dualità onda particella non può essere ignorata mentre nel mondo macroscopico, date le enormi masse rispetto a quelle delle particelle subatomiche, le lunghezze d'onda sono talmente piccole da essere impossibile da rilevare. Heisenberg nel 1925 arriva a concludere che alla base della meccanica quantistica sta il **principio di indeterminazione**: secondo questa legge il prodotto degli errori nella determinazione della quantità di moto e della posizione di un elettrone non può essere minore di una certa quantità:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{2\pi} \quad (2.3)$$

Nel mondo macroscopico questi errori sono talmente piccoli da essere completamente trascurabili, mentre per un elettrone no: se si avesse un'errore di $1/10^{10}$ sulla quantità di moto di un elettrone, l'errore risultante sulla posizione darebbe circa 10^6 metri!. Il principio di indeterminazione si applica a tutte le misure **coniugate**, ossia tutte quelle misure che hanno le dimensioni di h (qta. di moto e posizione o energia e tempo). Cercare di osservare la quantità di moto di un pacchetto o la posizione è come decidere se cercare di osservare un'onda o una particella.

2.2 Interazione radiazione elettromagnetica - elettrone

2.2.1 L'effetto fotoelettrico

Esponendo una lastra di metallo sottovuoto ad una radiazione elettromagnetica, si ha emissione di elettroni, i quali, sono raccolti su un elettrodo carico positivamente. Gli elettroni sono legati al metallo con una energia E_0 che dipende dal tipo di metallo,

$$\text{se } E = h\nu \geq E_0$$

si ha emissione di elettroni, la frequenza al di sopra della quale si ha emissione si chiama (ν_0) **frequenza di soglia**. Ciò che è importante notare è che non importa quanti fotoni al di sotto della frequenza di soglia si mandino al metallo; nessun elettrone sarà emesso. Il numero di elettroni emessi dipende dunque dal numero di fotoni con $E \geq E_0$. L'energia in eccesso diventa energia cinetica:

$$\Delta E = E - E_0 = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.4)$$

Questo effetto fu spiegato da Einstein nel 1905 e questo gli garantì il nobel nel 1921.

2.2.2 Lo spettro dell'atomo di idrogeno

L'atomo di idrogeno è costituito da un protone e da un elettrone, essendo che l'elettrone può assumere solo alcune energie permesse, se bombardato con l'intero spettro luminoso, l'idrogeno emetterà soltanto le frequenze che è riuscito ad assorbire: i due spettri risultanti si chiameranno rispettivamente **spettro di emissione e spettro di assorbimento** Le energie permesse dall'elettrone sono quindi vincolate dalla relazione:

$$E = -\frac{1}{n^2} \cdot \frac{2k_C^2 \pi^2 m e^4}{h^2} \quad (2.5)$$

dove $n \in N$, m la massa dell'elettrone, e la sua carica e k_C una costante pari a $8,99 \cdot 10^9 JmC^2$. n è il **numero quantico principale**, tutti gli stati superiori ad uno nell'atomo di idrogeno si chiamano *stati eccitati*.

Un'elettrone colpito da un certo fotone in grado di farlo eccitare, ha due possibilità una volta che il suo n è aumentato: emettere un fotone e tornare ad $n = 1$ oppure passare prima per uno stadio intermedio emettendo così due fotoni. L'energia di transizione da uno stato eccitato n_j ad uno stato fondamentale o di minor energia n_i :

$$\Delta E = h\nu = \frac{2k_C^2 \pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2} \right) \quad (2.6)$$

Un livello di energia dato da un $n = \infty$ è il livello di energia di un elettrone che non interagisce più con un dato nucleo

2.3 L'elettrone nell'atomo di idrogeno (Il modello di Bohr)

2.3.1 Equazione di Schrodinger

Determinare un elettrone all'interno di un orbitale non è facile come determinare un elettrone che si muove nello spazio, Schrodinger sviluppò un'equazione differenziale le cui soluzioni, chiamate **funzioni d'onda**, sono le funzioni desiderate:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.7)$$

dove ψ è la funzione d'onda e \hat{H} l'operatore hamiltoniano dell'energia.

Definizione 2.1. \hat{H} è un'operatore **monadico**, ossia agisce sulla funzione trasformandola, a differenza di un operatore **diadiaco** (come +, -, \times e /) che ne ha bisogno di due. Se invece un operatore moltiplica una funzione per una costante senza alterarla, come: $f(x) = x \Rightarrow 3f(x) = 3x$, il numero 3 è un **autovalore** e la nuova funzione è un **autofunzione** di quell'operatore.

Nell'equazione di Schrodinger ψ è un'autofunzione dell'operatore hamiltoniano, per l'atomo di idrogeno questo diventa:

$$\hat{H} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} V$$

Nell'elettrone inoltre $V = -e^2/r$ dove r è la distanza dal nucleo.

L'equazione nella sua forma più estesa diventa quindi:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} V \psi = E \psi \quad (2.8)$$

ψ ammette infinite soluzioni all'equazione, a ciascuna delle quali è associata ψ_i ed un corrispondente valore dell'energia data da E_i . Questo tuttavia non contraddice il principio di indeterminazione poiché non si potrà mai conoscere il tempo per cui l'elettrone manterrà quel livello di energia: l'elettrone si deve trovare dunque in uno **stato stazionario**. Inoltre, per ogni stato n_i di energia E_i dell'atomo di idrogeno corrispondono ben n^2 funzioni ψ diverse.

Prendendo un volume $d\tau$ molto piccolo, la funzione $\psi^2 d\tau$ è la probabilità di trovare l'elettrone in quel determinato volume, ossia la risoluzione dell'integrale di questa funzione in quella regione, ψ^2 è la **densità elettronica** in quel volume.

2.3.2 L'atomo di idrogeno: numeri quantici ed orbitali

Risolvendo l'equazione di Schrodinger per l'atomo di idrogeno, si nota che più funzioni d'onda possono dare la stessa energia e sono dette quindi **degeneri**. Ogni funzione d'onda è caratterizzata da tre parametri chiamati **numeri quantici**.

1. **Numero quantico principale**: indicato col simbolo n ed è un numero naturale e determina le energie permesse.
2. **Numero quantico secondario**: indicato con l , assume qualsiasi valore intero $0 \leq l \leq n - 1$ e determina il *momento angolare* di un sottolivello.
3. **Numero quantico magnetico**: indicato come m_l , assume tutti i valori interi $-l \leq m_l \leq l$.

E' da notare come la funzione d'onda tenda a dare lo 0% di probabilità quando il raggio r dal nucleo tende ad infinito. Le forme geometriche degli orbitali hanno dunque senso se e solo se si sceglie un valore di probabilità inferiore al 100%. Un'orbitale diventa dunque una regione di spazio delimitato dalla superficie ψ^2 costante. Le forme degli orbitali nelle figure sono sempre volumi al cui interno si ha il 90% di probabilità di trovare l'elettrone. La forma geometrica dell'orbitale cambia dunque a seconda del valore di ψ^2 selezionato.

Il numero quantico l è responsabile per identificare la forma dell'orbitale mentre il numero magnetico m_l definisce l'orientazione dell'orbitale.

2.3.3 La distribuzione della probabilità radiale

Prendendo in considerazione il volume di un cubo molto piccolo $d\tau (\psi^2)$, la probabilità di trovare l'elettrone nell'orbitale 1s ha densità elettronica finita sul nucleo: addirittura Fermi nel 1930 propose che l'orbitale 1s potesse stare a contatto col nucleo.

Figura 2.3: Alcuni orbitali

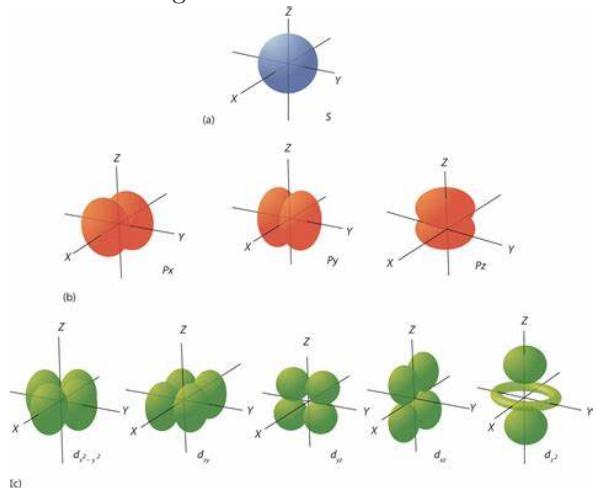


Figura 2.5: Funzione orbitale 2s

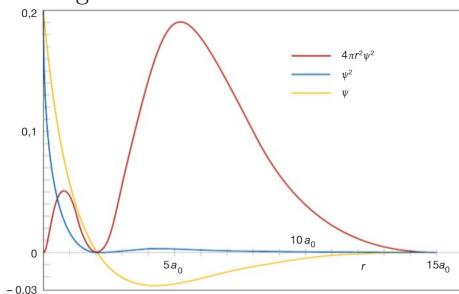
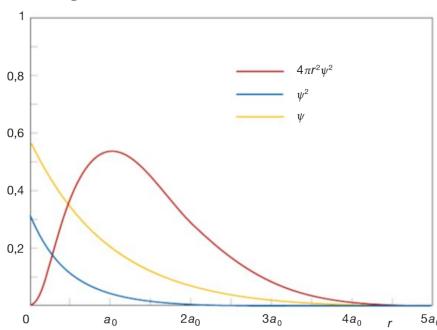


Figura 2.4: Funzione orbitale 1s



e possono avere sia segno negativo che positivo: questo perché in un atomo i vari orbitali si sovrappongono ed il segno di ψ ci dice che la sovrapposizione delle funzioni d'onda è sempre zero, mentre il segno di ψ^2 è sempre positivo dato il quadrato. Quando invece le densità elettroniche, che sono proporzionali a ψ^2 si sovrappongono e si compenetrano, vi è competizione tra i vari orbitali dello stesso strato, per cui gli orbitali s risulteranno sempre quelli più penetranti e si troveranno con più probabilità vicini al nucleo rispetto agli orbitali p e d.

2.3.4 Il numero quantico di spin

A tutte le particelle elementari è associata una proprietà intrinseca chiamata *spin*, le particelle si comportano infatti come se ruotassero attorno al proprio asse: gli elettroni possono assumere solo $+1/2$ o $-1/2$. Queste particelle con spin semintero (dette fermioni), non possono coesistere nello stesso stato energetico con lo stesso spin per il principio di Pauli.

Associato al momento angolare c'è sempre un **momento magnetico**: questo momento magnetico fa sì che una particella si orienti all'interno di un campo magnetico, dando proiezioni dello spin della particella sull'asse del campo magnetico chiamata **asse di quantizzazione**.

2.4 Configurazione elettronica degli atomi polielettronici e tavola periodica

L'Equazione di Schrodinger può essere risolta in modo accurato solo per l'atomo di idrogeno perché per atomi con più elettroni l'equazione può essere risolta solo in modo approssimativo a causa del potenziale del nucleo dotato da più protoni ed elettroni.

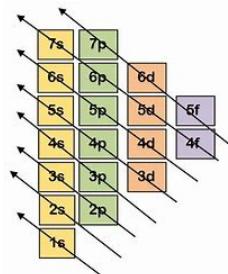
Anche se approssimative, le soluzioni dell'equazione ci dice che si può ancora parlare di orbitali 1s, 2s... anche per gli atomi polielettronici. In questi atomi però, l'energia dell'orbitale non dipende più dal numero n ma anche da Z . Tuttavia, all'aumentare di Z , l'energia dell'orbitale diminuisce in modo sostanziale, anche se non come ci si aspetti poiché il potenziale del nucleo è "nascosto" dagli altri elettroni nell'atomo. Per queste motivazioni l'orbitale 4s ha meno energia dell'orbitale 3d e, per questo, il 4s si riempie prima, ma dopo $Z = 0$, l'energia del 3d diminuisce ancora, permettendo di riempirlo prima.

E' possibile rappresentare dunque rappresentare la funzione dell'orbitale utilizzando una sfera di raggio r molto piccolo definita come $4\pi r^2 dr$. La frazione totale di elettrone che si trova distanza r dal nucleo è data dal prodotto ψ^2 per il guscio appena descritto ed ha il massimo in $a_0 = 53pm$.

Invece, nell'orbitale 2s, le tre funzioni nel grafico diventano zero quando raggiungono $2a_0$, quindi la probabilità di trovare l'elettrone $\psi^2 = 0$, ovvero diventa una **superficie nodale**. Un'orbitale nello strato n avrà $n - 1$ superfici nodali, la cui geometria sarà definita da l ed m .

I valori di ψ dipendono dai tre numeri quantici,

Figura 2.6: Ordine di riempimento degli orbitali



Lo stesso comportamento si osserva per gli orbitali 4d e 4f, e questo spiega la posizione anomala degli elementi di *transizione*, *lantanoidi* e *attinoidi* nella tavola periodica. Generalmente la configurazione elettronica di un atomo si indica come segue:

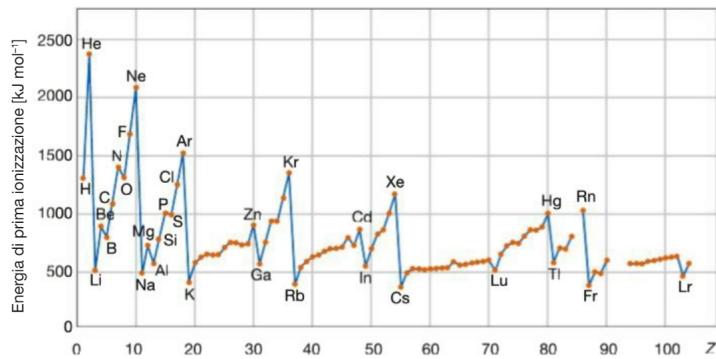
$$\text{Carbonio (C)} = 1s^2 2s^2 2p^2 \quad \text{oppure} \quad [He] 2s^2 2p^2$$

La prima notazione è la configurazione elettronica completa, mentre la seconda utilizza la configurazione elettronica del gas nobile più "a sinistra" mentre $2s^2 2p^2$ è la **configurazione elettronica esterna**. Il riempimento degli orbitali segue la regola proposta in ?? anche se esistono molti elementi che completano prima orbitali con energia superiore di altri. La tavola periodica è inoltre suddivisa in diversi gruppi di elementi: il gruppo 1 è il gruppo dei metalli alcalini, quelli del gruppo 2 sono i metalli alcalino-terrosi, quelli dei gruppi 3-12 sono i metalli di transizione, quelli del gruppo 15 sono i pnicogeni, il 16 sono i calcogeni, il 17 sono gli alogenri ed il 18 i gas nobili.

2.5 Proprietà periodiche

2.5.1 Energia di ionizzazione

Figura 2.7: Energia di prima ionizzazione



go un periodo tuttavia non è costante ma è discontinua a causa della configurazione elettronica che spesso si altera seconda degli orbitali che vengono toccati: nei metalli di transizione spesso accade che si tolgano elettroni dello strato ns , il che li avvicina alla configuração dell'atomo precedente, ma dal momento che gli altri orbitali sono più vicini al nucleo, questi risentiranno di una carica positiva molto più alta che porta ad avere una aumento di energia di ionizzazione.

2.5.2 Affinità elettronica ed elettronegatività

L'**affinità elettronica** è l'energia necessaria per legare un elettrone ad un atomo gassoso isolato, se è positiva allora il processo è molto favorevole. Generalmente il processo di aggiunta di un secondo elettrone è sempre sfavorevole in termini energetici a causa della carica globale negativa dell'atomo che ha già un elettrone di troppo. Il concetto di affinità elettronica e di energia di prima ionizzazione ci permettono di definire anche il concetto di **elettronegatività**, ossia la misura della tendenza di un atomo ad attrarre le coppie di elettroni di legame. L'elettronegatività si determina a partire dall'equazione di Mulliken:

$$\chi = k(E_I + A) \quad (2.9)$$

Utilizzando la scala di Mulliken non si hanno le elettronegatività di tutti gli elementi, così si utilizza la scala Allred-Rochow, la quale calcola il valore di attrazione di un nucleo sull'elettrone di un doppietto.

Generalmente l'elettronegatività cresce lungo il periodo e diminuisce lungo un gruppo.

L'energia di ionizzazione è l'energia minima che occorre fornire ad un atomo *isolato gassoso* per togliergli un elettrone. L'**energia di prima ionizzazione** è quando si sottrae un elettrone ad un atomo neutro. Dal momento che ogni volta che si sottrae un elettrone ad un atomo esso riduce le sue dimensioni, l'energia di seconda, terza e di n-esima ionizzazione saranno via via crescenti. Sulla tavola periodica l'energia di prima ionizzazione cresce lungo ciascun periodo e salendo lungo un gruppo. La crescita lungo un gruppo.

2.5.3 Dimensioni atomiche

Le dimensioni di un atomo non possono essere misurate empiricamente in quanto variano a seconda degli altri atomi a cui sono legati, tuttavia la scala di raggio atomico proposta da J.C Slater ci fornisce una indicazione del raggio atomico di atomi legati in sostanze elementari con una deviazione standard di circa $12pm$. Il raggio atomico cresce lungo un gruppo tranne che per il passaggio tra $4d$ e $5d$ in quanto dopo l'Afnio si ha la **contrazione lantanoidica** a causa del riempimento degli orbitali $4f$ (interni).

Quando un atomo perde un elettrone, esso si carica positivamente e i suoi orbitali si contraggono (la contrazione è più accentuata quando scompare completamente un orbitale), mentre quando si carica negativamente, gli orbitali si espandono.

Capitolo 3

Legame covalente

3.1 Il legame chimico

Con la parziale eccezione dei gas nobili, tutti gli elementi della tavola periodica hanno la tendenza a formare legami con altri atomi, questa tendenza nasce dal principio di **minima energia**: secondo questo principio gli atomi tendono a formare legami tra loro se questo abbassa la loro energia.

3.1.1 Il legame covalente nelle molecole biatomiche

La formazione di un legame chimico avviene solo quando l'energia dei due atomi legati è minore di quella dei due atomi isolati: ossia se le forze di repulsione/attrazione si bilanciano perfettamente. Nei gas nobili generalmente questo non avviene in quanto hanno tutti gli orbitali completi e generalmente si respingono tra loro, tuttavia per altri atomi, gli elettroni che si avvicinano di entrambi gli atomi tenderanno a disporsi con spin antiparallelo e quindi soddisfano il principio di minima energia andando a mettere in comune un elettrone e facendo così aumentare la densità elettronica tra i due nuclei. Se si avvicinano troppo, le forze repulsive li faranno allontanare, altrimenti, se si dispongono alla **distanza di legame**, formeranno un legame covalente.

3.2 Il legame chimico secondo il metodo dell'orbitale molecolare

Un modello che possa spiegare il legame covalente deve riflettere la sua natura quantomeccanica, in analogia con quella dell'elettrone: estendendo il concetto di struttura elettronica sovrapponendo gli orbitali e considerando il diverso potenziale elettrostatico dovuto alla presenza di più di un nucleo e quindi bisogna considerare l'estensione degli orbitali su almeno due atomi della molecola.

3.2.1 Molecole e ioni biatomici del primo periodo

Risolvendo l'equazione di Schrodinger si ottengono funzioni d'onda del sistema (considerati idrogeno ed elio) che sono in questo caso orbitali molecolari. Il potenziale è tuttavia descritto non più da un solo nucleo ma da ben due nuclei atomici a distanza r , per cui l'operatore Hamiltoniano diventa per due orbitali 1s dei due atomi isolati:

$$\psi_L = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2$$

ossia l'**orbitale molecolare di legame** e si indica con σ , l'altro è invece descritto da;

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2$$

ed è l'**orbitale molecolare di antilegame** e si indica come σ^* . Questa è tuttavia un'approssimazione (con buona precisione) in quanto le equazioni valgono solo con un elettrone in gioco. L'aumento della densità elettronica di ψ_L rispetto ai due atomi isolati riduce la repulsione tra i nuclei e quindi l'energia

$$\hat{H}_M\psi_L = E_L\psi_L$$

è minore rispetto a quella della combinazione dei due orbitali atomici. L'energia

$$\hat{H}_M \psi_A = E_A \psi_A.$$

è invece maggiore di quella dei due orbitali atomici. La molecola di H_2 possiede due elettroni che si possono sistemare entrambi con spin antiparallelo nell'orbitale molecolare di legame σ . Il risultato è che il sistema ha diminuito la propria energia. In questo caso l'orbitale di legame σ presenta due elettroni e si indica come σ^2 , mentre l'orbitale di antilegame sarà σ^* poiché non ci sono elettroni non di legame mentre nel caso di H_2^- l'orbitale di antilegame sarà σ^{*1} .

Si ottiene quindi che l'**ordine di legame** si ottiene sottraendo al numero degli elettroni negli orbitali di legame quello degli elettroni negli orbitali di antilegame e dividendo per due. Una molecola come He_2 non può esistere poiché gli orbitali sarebbero σ^2 e σ^{*2} per cui l'energia che si è ridotta andando a creare l'orbitale σ^2 è bilanciata da quella spesa per l'orbitale di antilegame.

3.2.2 La sovrapposizione degli orbitali atomici e gli orbitali molecolari per le molecole biatomiche del secondo periodo

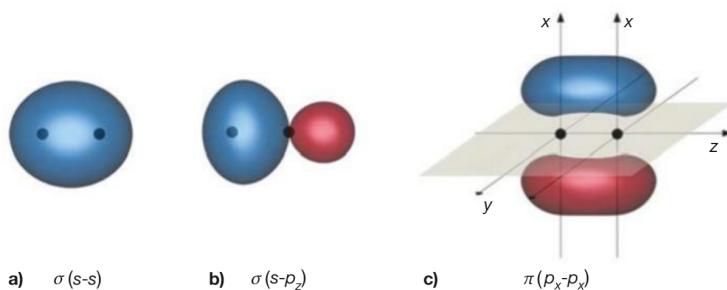
Nelle condizioni di formazione di un legame, i due elettroni occupano la stessa regione caratterizzata da alta densità elettronica, quest'area in comune è chiamata **area di sovrapposizione**. Si può dire che il legame chimico covalente risulta dalla sovrapposizione di due orbitali atomici di due atomi contenenti ciascuno un elettrone creando così un unico orbitale molecolare di legame e di antilegame. Il risultato è identico anche se si avvicinano un H^+ ed un H^+ .

Perché dopo il primo periodo non si considerano più gli orbitali $1s$ nei legami? Questo è dovuto alla dispersione energetica: una volta che σ e σ^* sono stati riempiti, non c'è più guadagno energetico e quindi gli orbitali si combinano per ridare funzioni atomiche: la loro forma è più vicina alla forma degli orbitali atomici di partenza.

Per descrivere ora il legame che intercorre tra un orbitale s ed uno p , bisogna ricordare che ψ descrive l'orbitale e che per formare il legame occorre che la sovrapposizione tra i due orbitali avvenga fra zone in cui le funzioni ψ abbiano lo stesso segno: la sovrapposizione diventa più efficace quanto maggiore è il valore assoluto della somma delle funzioni ψ . Nei legami con orbitali di tipo p , i legami possono essere sia di tipo σ se i loro assi sono collineari, ma anche di tipo π se i piani nodali coincidono. A differenza di un legame σ , nel legame π l'ampiezza della zona di sovrapposizione varia ruotando un atomo rispetto all'altro: essa è massima quando i piani nodali coincidono e zero quando sono ortogonali.

Il primo legame è sempre di tipo σ , infatti si può pensare che gli atomi si orientino e si dispongano in modo tale da far sì che si ottenga la migliore sovrapposizione. Ne deriva che il legame π sia molto meno stabile e che blocchi la rotazione poiché i piani nodali devono coincidere e quindi gli assi degli orbitali sono paralleli. Formato un legame σ , si possono formare solo altri due legami π , poiché una volta formati i primi orbitali σ e σ^* , questi non danno più contributo successivo

Figura 3.1: Forma schematica (a) di un orbitale molecolare $\sigma(s-s)$, (b) di un orbitale $\sigma(s-p_z)$ e (c) di un $\pi(p_x-p_x)$



alla densità elettronica e quindi ulteriori elettroni non possono occupare lo spazio dell'orbitale formato dal legame σ . L'unica scelta rimasta è poter fare altri due legami π . Si noti inoltre che l'orbitale σ^* ha energia minore di un orbitale successivo π e quindi viene riempito per primo.

Dal momento che la sovrapposizione degli orbitali p nel legame π , risulta che la separazione energetica degli orbitali $\pi - \pi^*$ è minore della separazione energetica degli orbitali $\sigma_{pz} - \sigma_{pz}^*$. Quanto minore è la separazione energetica tra gli orbitali $2s$ e $2p$, tanto maggiore è la separazione tra i diversi orbitali σ per cui l'orbitale di legame σ_{pz} è ad energia maggiore rispetto a quelli π . Questo spiegherebbe come sia possibile l'esistenza di molecole come N_2 in quanto il suo ordine di legame raggiunge 3 utilizzando 4 orbitali di legame ed un di antilegame (utilizza σ_2 insieme a tutti gli orbitali di legame π mentre per l'antilegame usa solo l'orbitale σ_1^*).

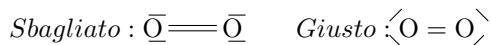
3.3 Il formalismo di Lewis e la regola dell'ottetto

A questo punto è chiaro che il modello dell'orbitale molecolare giustifichi come gli atomi mettano in compartecipazione tanti elettroni quanti ne servono per raggiungere l'ottetto (la configurazione del gas nobile più vicino).

G.N. Lewis propose un metodo per la rappresentazione grafica di questo modello attraverso l'utilizzo di trattini per rappresentare o i legami covalenti o i doppietti elettronici non di legame:



Inoltre, le coppie di non legame tenderanno a distanziarsi tra loro:



Questa formulazione non è in grado tuttavia di descrivere le proprietà paramagnetiche di certe sostanze come l'ossigeno, non fa distinzione tra legami σ e π e non ci dice da quali orbitali derivano i legami.

3.4 Geometria e legame nelle molecole.

3.4.1 La regola delle repulsioni delle coppie di valenza

In una qualsiasi molecola AB_2 , la sua configurazione può variare notevolmente ed essere come:

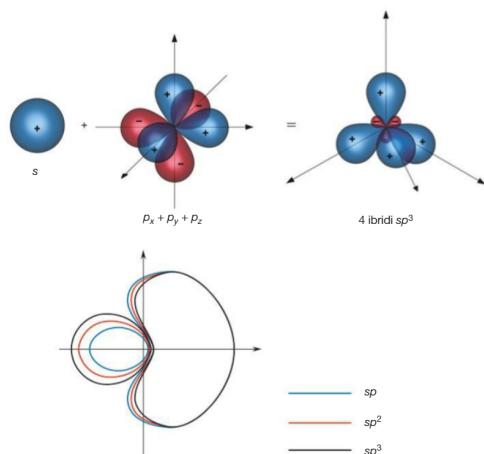
$\begin{array}{c} \text{A} \\ | \\ \text{B} \text{ --- A --- B oppure B} \\ | \\ \text{B} \end{array}$, etc.. Le disposizioni delle molecole sono le seguenti:

Nome	Angolo	Geometria delle molecole ed esempio
Planare	180°	
Trigonale planare	120°	
Trigonale angolare	120°	
Tetraedrica	109,5°	
Tetraedrica piramidale	107,3°	
Tetraedrica angolare	104,5°	
Trigonale bipiramidale	120° e 90°	
Ottaedrica	90°	

3.4.2 GLi orbitali ibridi

Per rimanere collegati al concetto di orbitale molecolare, avendo già visto che due o più orbitali sia atomici che molecolari, possono combinarsi tra loro per dare lo stesso numero di orbitali diversi per forma ed energia (pur mantenendo l'energia totale del sistema). Combinando queste funzioni d'onda si ottengono dunque diverse combinazioni di orbitali che minimizzano la repulsione elettrostatica: si parla di **orbitali ibridi**. Combinando per esempio orbitali s e p si ottengono nuove funzioni d'onda chiamati orbitali $s-p$. Questi orbitali sono orientati tra loro a 120° l'uno dall'altro e, a causa della formazione di un nuovo orbitale, la loro energia è minore di un orbitale p .

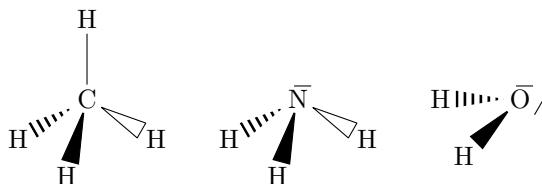
Figura 3.2: Ibridazione di un orbitale s e tre orbitali p che dà luogo a quattro orbitali sp^3 . Sotto le sezioni di superficie di ψ^2



Ibridazione	Orbitali atomici che formano orbitale ibrido	disposizione spaziale degli assi degli orbitali ibridi	Esempi di molecole
sp	$s + p_z$	_____ lineare	$\text{CO}_2, \text{XeF}_2$
sp^2	$s + p_x + p_z$	 trigonale planare	$\text{BF}_3, \text{CO}_3^{2-}, \text{SO}_2$
sp^3	$s + p_x + p_y + p_z$	 Tetraedrica	$\text{CH}_4, \text{NH}_4^+, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$
dsp^2	$s + d_{x^2-y^2} + p_x + p_y$	 Quadrata planare	—
dsp^3	$s + d_{x^2-y^2} + p_x + p_y + p_z$	 piramidale quadrata	PCl_5
	$s + d_{z^2} + p_x + p_y + p_z$	 trigonale bipiramidale	—
d^2sp^3	$s + d_{x^2-y^2} + d_{z^2} + p_x + p_y + p_z$	 Ottaedrica	IF_5, SF_6

3.4.3 Geometria molecolare di CH₄, NH₃ e H₂O

Sulla base della teoria VSEPR, queste sono le disposizioni spaziali delle molecole:



La molecola di CH₄ ha una struttura tetraedrica semplice poiché nessun doppietto è escluso dai legami e dunque le molecole di idrogeno sono equidistanti. Nella molecola di NH₃ invece essendoci solo tre legami ed un doppietto, i tre idrogeni si disporranno in modo tale da formare la base del tetraedro mentre lo spazio che nel CH₄ sarebbe destinato all'ultimo idrogeno è occupato dal doppietto non di legame: questo fa sì che l'angolo H-N-H sia minore a 107°. Nella molecola d'acqua invece ci sono due doppietti di non legame, e quindi vale lo stesso ragionamento dell'NH₃, tuttavia essendoci due doppietti l'angolo H-O-H sarà più piccolo a solo 105°.

3.4.4 La regola dell'ottetto ed i suoi limiti

Generalmente un atomo che impiega solo orbitali *s* e *p* tende a formare un massimo di quattro legami e ad assumere una configurazione esterna con 8 elettroni di valenza. Se c'è un numero di elettroni dispari, allora un elettrone occupa da solo un orbitale. Nella molecola NO anche se non otteziale, comunque si hanno gli orbitali tutti impiegati o nei legami o da elettroni di non legame.

Negli atomi come il fosforo, seppur dello stesso gruppo dell'azoto, ha anche gli elettroni del gruppo *d*, che gli consentono di fare più legami (l'energia richiesta per gli orbitali *d* è compensata da un maggior numero di legami). In generale tutte le volte che sono coinvolti gli orbitali *d* si ha l'**espansione dell'ottetto**: lo zolfo (analogo dell'ossigeno) può fare fino a sei legami grazie agli orbitali *d*.

Per Z molto grande invece non si usano più orbitali dello stesso livello energetico in quanto la differenza di energia tra gli orbitali va via via riducendosi. I gas nobili invece dà luogo a composti promuovendo gli orbitali *s* e *p* completi.

3.5 Numero di ossidazione e polarità dei legami

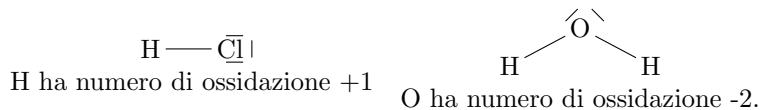
3.5.1 Polarità dei legami

Nei legami tra molecole con forte differenza di elettronegatività, accade che gli elettroni siano attratti più verso l'atomo più elettronegativo e quindi la densità elettronica aumenta nei pressi di quest'ultimo. Il legame che ne deriva è il legame covalente polare (omopolare quando è tra atomi uguali). Quando il Δelettronegatività è molto alto allora si parla di **legame ionico** (Cap. 4).

3.5.2 Numero di ossidazione

Il **numero di ossidazione** è la carica (positiva o negativa) di un atomo in un legame o composto quando tutti gli atomi di legame sono assegnati all'atomo più elettronegativo determinata a partire dal numero di elettroni in più o in meno rispetto all'atomo neutro.

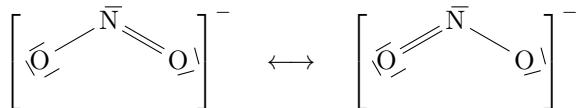
Il numero di ossidazione di un composto non dipende dal formalismo con cui è scritta la formula (nel caso di specie contenenti due atomi dello stesso elemento legato tra loro il numero di ossidazione dipende anche dal numero di legami covalenti tra i due atomi) e non dipende dal numero di legami covalenti formati da un dato atomo, inoltre la somma di tutti i numeri di ossidazione in un composto è sempre pari alla carica di quel composto.



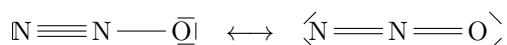
3.6 La risonanza

3.6.1 Formule limite

Accade spesso che alcune formule di struttura possano essere scritte in più modi:



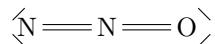
Le due formule sono identiche ma dal momento che l'ossigeno che non ha il doppio legame deve completare l'ottetto, la coppia di legame π è delocalizzata sui tre atomi della molecola e "passa" da un atomo all'altro degli ossigeni. Notazione usata sopra per NO_2 è definita come **formula limite** e la freccia indica cambiamento di distribuzione elettronica ma non di geometria. Si dice anche che è un **ibrido di risonanza**. Entrambe le formule limite contribuiscono alla definizione della formula reale in quanto ogni formula limite ci dice quali legami sono fatti ed hanno la stessa geometria. La risonanza tuttavia avviene anche tra numeri diversi di legame:



Esse non sono energeticamente equivalenti poiché i legami π di $\text{N}=\text{N}$ non ha la stessa energia di quello $\text{N}-\text{O}$, tuttavia sono formule limite perché differiscono nella distribuzione degli elettroni. Se le due formule fossero equivalenti allora le frazioni del legame π di risonanza sarebbero rispettivamente $1/2$ ed $1/2$.

3.6.2 Contributo relativo delle formule limite alla descrizione della struttura molecolare

Se si misurasse l'energia di una formula limite si troverebbe che essa è maggiore della della molecola reale (e quindi meno stabile): quindi la formula con energia minore tra quelle limite è quella che fornisce una descrizione più reale della molecola effettiva. Il concetto di **carica formale** è utile per determinare le formule di risonanza e la loro energia: questa è la differenza tra il numero di elettroni dell'atomo libero e quello attribuitegli formalmente in una formula di struttura. Nella seguente struttura le cariche formali sono rispettivamente -1 , $+1$ e 0 .



La **separazione di carica** è l'esistenza di cariche formali di segno opposto nella stessa formula; se una formula ha una separazione di carica minore allora ha anche energia minore. Se in due formule limite entrambe hanno la stessa separazione di carica allora è più stabile (e quindi più probabile) quella con gli elettroni sull'atomo più elettronegativo.

3.6.3 Formule limite con diverso numero di legami

Nella molecola BF_3 , generalmente il boro fa tre legami σ , uno con ogni F, tuttavia, esso ha ancora un orbitale vuoto e quindi può formare un legame π con uno dei fluori. Il legame π $\text{B}-\text{F}$ non è molto forte poiché c'è grande Δ elettronegatività e quindi le formule limite per la molecola sono tre con un doppio legame con uno dei fluori e una con solo legami sigma. Ogni legame $\text{B}-\text{F}$ è formato da un legame σ e solo da < 10% di legame π .

Con atomi del terzo periodo, avendo a disposizione anche orbitali d , si possono ottenere molte più formule di risonanza, anche se per ragioni di schematicità si possono rappresentare con una sola formula, trascurando gli orbitali d , la formula ottimale di alcune molecole e che mostra che i legami devono essere equivalenti.

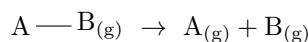
3.7 Sommario regole per la scrittura delle formule di struttura

Data una formula molecolare e conoscendo l'atomo centrale (in genere l'atomo meno elettronegativo tranne l'idrogeno), si procede per la scrittura delle formule nella seguente maniera:

1. Legare l'atomo centrale tutti gli atomi con un legame semplice;
2. Sommare gli elettroni di valenza degli atomi, addizionate/sottratte al numero di cariche negative o positive;
3. Disporre tutti i possibili elettroni sugli atomi periferici e disporre anche gli elettroni rimanenti dopo aver sistemato gli elettroni di legame e le coppie solitarie degli atomi periferici sull'atomo centrale;
4. determinare le posizioni degli atomi intorno all'atomo centrale attraverso la repulsione delle coppie elettroniche;
5. distribuire gli elettroni in modo da scrivere formule o formule limite accettabili.

3.8 Energia di legame

Le caratteristiche principali di un legame A — B sono la distanza di legame, e l'energia di legame. Per convenzione si definisce l'energia di legame l'**energia necessaria per rompere il legame** e quindi è per convenzione positiva, mentre è negativa l'energia immagazzinata nel sistema A — B. Sperimentalmente l'energia di legame è misurata come il **$\Delta_{\text{enthalpia}}$** nella trasformazione:



Il numero di legami si chiama **ordine di legame** e può essere un numero intero oppure una frazione nel caso di formule limite.

3.9 Orbitale molecolare per molecole poliatomiche

L'orbitale molecolare per le molecole biatomiche, anche gli orbitali non di legame partecipano al legame in quanto l'energia degli orbitali di antilegame spesso hanno energia maggiore che del terzo orbitale p_z come nel caso di H_2O . Se p_z non fosse occupato da due elettroni, allora l'angolo di legame sarebbe di soli 90° , poiché l'energia degli orbitali di antilegame aumenta a causa delle sovrapposizioni degli orbitali $2s$ dell'ossigeno e $1s$ dell'idrogeno. Aumentando dunque l'angolo della molecola, si osserva che l'energia del sistema diminuisce maggiormente e in questo modello l'orbitale $2p_z$ rimane invariato, mentre nel modello degli orbitali ibridi si sovrappone a s e p . Secondo quindi il modello OMC, ossia degli orbitali molecolari canonici, l'orbitale $2p_z$ rimane invariato, mentre nel modello degli orbitali ibridi anche questo si sovrappone agli altri orbitali.

Nel caso del CH_4 è invece molto più facile poiché secondo la teoria dell'OMC, i quattro orbitali di legame hanno uno energia più bassa degli altri tre, mentre secondo la teoria del VSEPR si hanno quattro orbitali ibridi di pari energia e coincidono con la descrizione degli orbitali ibridi sp^3 .

Capitolo 4

Il legame metallico

4.1 I metalli

I metalli sono gli elementi sulla tavola periodica che possiedono pochi elettroni esterni ed hanno energie di ionizzazione molto basse. Sono metalli non solo gli elementi del primo e secondo gruppo (tranne l'idrogeno), ma anche alcuni che si trovano in fondo agli ultimi gruppi della tavola periodica e anche quelli di transizione del blocco *d*.

Nella struttura dei metalli si possono trovare fino a 12 altri atomi intorno ogni atomo metallico e generalmente possiedono molti meno elettroni di valenza che orbitali disponibili. Questo rende impossibile il modello del legame covalente a coppia di elettroni localizzati tra due atomi, poiché ci sarebbero molte formule di risonanza valide (nel caso dei metalli alcalini fino a 7).

Il modello di legame tra metalli può quindi essere interpretato come un continuo scambio di elettroni tra gli ioni metallici nel reticolo che, se sottoposti a campo elettrico, si muovono dando vita a conduzione elettrica.

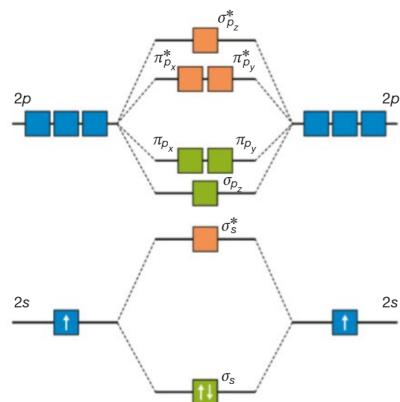
4.2 Il modello a bande

Il legame dei metalli è dunque un modello a bande, considerata un'estensione dell'orbitale molecolare. Prendendo come esempio il Litio (con soli tre elettroni), nella figura ?? è raffigurato il modello dell'orbitale molecolare (non considerando la teoria degli orbitali ibridi), gli elettroni stanno dunque nell'orbitale σ_s , ad energia più alta si trovano gli orbitali vuoti σ_s^* , σ_p , π_p , π_p^* ed infine σ_p^* , continuando ad aggiungere altri atomi di litio, gli orbitali si infittiscono sempre di più fino a disporsi secondo delle bande di energia, se la banda σ_s si tocca con un'altra banda degli orbitali corrispondenti σ_s^* , allora si ha un'unica banda 2s **semiriempita**, e quindi un elettrone può passare da un orbitale riempito ad uno vuoto e l'energia necessaria sarà quella cinetica.

4.3 Il modello della conduzione elettrica in un solido

Nel modello a bande si ha la risposta alla condutività/isolamento di un materiale. Se si applica un certo campo elettrico ad un materiale, gli elettroni tenderanno a muoversi e due elettroni che vanno in verso opposto uno risulterà accelerato dal campo, l'altro rallentato. Tuttavia se il campo non riesce a creare sufficiente Δ Energia, allora non si avrà alcun salto quantico e gli elettroni non saranno accelerati in quanto il sistema può assorbire solo determinate energie quantizzate. Se si applica un campo elettrico ad un materiale con bande piene e vuote a contatto, allora gli elet-

Figura 4.1: Schema di orbitale molecolare per la molecola Li_2



troni possono saltare da un livello energetico all'altro in quanto le bande, dal momento che sono fitte, permettono passaggio di elettroni con salto quantico di energia **uguale** a quella impartita dal campo. Se invece una banda è completamente piena, allora il materiale è isolante in quanto è richiesta più energia per passare alla banda sopra.

Un conduttore è un materiale che presenta **bande parzialmente occupate** e gli isolanti bande complete di elettroni separate da quelle vuote da un grande salto di energia.

Se le due bande sono separate ma il salto energetico è piccolo, allora si hanno le caratteristiche di un **semiconduttore**. La banda inferiore è chiamata *banda di valenza*, mentre quella superiore *banda di conduzione*.

4.4 Configurazione elettronica e proprietà elettriche

Nel gruppo 1, i metalli alcalini utilizzano la banda semiriempita ns^1 , mentre gli alcalino-terrosi del gruppo 2 utilizzano gli orbitali *p* (vuoti) che si sovrappongono a quelli *s*: gli elettroni di valenza occuperanno gli orbitali di minore energia, e in questo caso si ha guadagno netto di energia e si spiega il legame solido degli elementi oltre che alla conducibilità elettrica; si applica lo stesso ragionamento per i metalli del gruppo 13 (ns^2np^1).

Nel gruppo 14 invece il carbonio esiste in due forme allotropiche (grafite e diamante), nel diamante si formano tanti legami quanti elettroni di valenza (ossia 4), quindi si hanno $4N$ orbitali di legame e $4N$ orbitali di antilegame, il che fa sì che ci sia un grande salto energetico tra le due bande di legame e di antilegame, il carbonio nella sua forma a diamante è perciò un isolante elettrico. Negli altri elementi del gruppo 14, via via che si scende nel gruppo diminuisce il salto energetico tra le bande, facendo sì che lo Sn sia conduttore a causa della maggiore **delocalizzazione** dei legami, mentre Silicio e Germanio sono semiconduttori, la cui conducibilità aumenta con la temperatura.

La grafite invece è un buon conduttore elettrico poiché esistono bande di tipo π e π^* che sono molto vicine le une alle altre e comprese tra quelle σ e σ^* .

Aggiungendo invece atomi con più o meno elettroni ad un semiconduttore (nel caso del Silicio si usa P, As oppure il B), la conduzione può essere aumentata (**drogaggio**). Quando il Silicio è drogato con atomi con più elettroni, allora si ha che gli elettroni in più si localizzano sulla banda di conduzione, altrimenti sulla banda di valenza.

4.5 Conduzione termica

Quando si fornisce energia ad un metallo conduttore la sua conduzione diminuisce poiché la velocità superiore degli elettroni aumenta il moto casuale e quindi non passano dalle bande di valenza a quelle di conduzione.

Una proprietà interessante dei metalli e la loro alta conducibilità termica dovuta alla delocalizzazione degli elettroni su tutto il solido che redistribuiscono l'energia assorbita ovunque. Se un materiale non riesce a redistribuire questa energia con facilità, allora si parla di **isolante termico**.

4.6 Energia del legame metallico

L'energia del legame metallico è definita nello stesso modo, qualunque sia il tipo di legame nei metalli. L'energia del legame varia notevolmente a seconda del numero di elettroni coinvolti nel legame metallico, dal momento che gli elettroni sono delocalizzati su tutto il solido, questi schermano le cariche degli elettroni interni non di valenza (**core ionico** del metallo). Questo mare di elettroni è quindi il collante che tiene insieme il metallo. Le temperature di fusione ed ebollizione aumentano lungo il periodo fino ai gruppi 5-6-7, successivamente diminuiscono poiché ci sono più elettroni che orbitali vuoti e gli elettroni tendono dunque a localizzarsi vicino al nucleo con spin antiparallelo.

4.7 L'idrogeno

Sebbene si sia detto come l'idrogeno non sia un metallo, esso in condizioni molto estreme, ossia con altissime pressioni e temperatura, dà luogo non più a molecole di H_2 ma a molecole di H, le quali sono tenute insieme da un legame metallico. Questo è stato scoperto da una sonda della navicella Galileo nel '95 che ha confermato la presenza di idrogeno metallico (liquido) nel mantello di Giove.

Capitolo 5

Il legame ionico

5.1 Il modello del legame ionico

Il legame ionico si associa ad una tipologia di composti che prendono il nome di **composti ionici** i quali a temperatura ambiente sono solidi cristallini elettricamente neutri. La condizione di minima energia tra due ioni di carica opposta è la minima energia data dalla legge di Coulomb:

$$E_{pot} = k_C \frac{Q_A Q_B}{r} \quad (5.1)$$

Dove k_C :

$$k_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8.9875 \cdot 10^9 JmC^{-2} \quad (5.2)$$

Dove ϵ_0 è la **permittività nel vuoto**:

$$\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12} J^{-1} m^{-1} C^2 \quad (5.3)$$

Se $Q_A Q_B$ è un prodotto negativo allora la potenziale è negativa, il che vuol dire che si attraggono, altrimenti si respingono. Per decidere ora se la coppia formata da due particelle caricate A^+ e B^- sua stabile energeticamente si valutano i contributi delle singole energie: l'energia di Ionizzazione di A è positiva e quindi è sfavorevole, l'affinità di B è positiva e quindi favorevole e l'energia di interazione elettrostatica è grande e negativa (il che va bene se questa più l'affinità bilanciano l'energia di ionizzazione di A). La maggior parte delle coppie ioniche è molto più stabile in legame che da sole (come NaCl), in questi casi un livello energetico minore si ha con reticolari cristallini tridimensionali in cui ogni particella A^+ si circonda di particelle B^- e viceversa rendendo solido il composto a temperatura ambiente. In ogni caso il rapporto tra cationi ed anioni all'interno di un legame ionico è quello dell'uguaglianza tra cariche positive e negative.

Inoltre il legame ionico non è direzionale in quanto l'attrazione si ha in tutte le direzioni.

Assumendo ora che gli ioni siano sfere perfette, l'energia complessiva di attrazione e repulsione dipende dalla carica degli ioni e dalla distanza tra i loro baricentri:

$$E_{pot} = k_C N_A M \frac{Q_B Q_A}{r} \quad (5.4)$$

Dove M è la costante di *Madelung* che è sempre maggiore di uno: il che ci porta a dire che è più stabile un sistema con gli ioni legati tra loro piuttosto che senza interazione.

5.2 Energia reticolare e costante di Madelung

Nel caso di Cl^- e Na^+ il reticolo cristallino cubico fa sì che si alternino strati del cubo con contributi negativi a contributi positivi ognuno sempre minore in valore assoluto di quello prima, andando a formare una serie convergente ad un certo valore di M ($M = 1.7475$ per NaCl) quando il numero di reticolari sono $\rightarrow \infty$. Così moltiplicando M per $-k_C e^2/r$ si ottiene l'energia di interazioni di uno ione Cl^- con gli altri ioni e quindi si ottiene l'**energia potenziale di interazione** di una mole NaCl:

$$E = -k_C M N_A \frac{e^2}{r}$$

Il valore della costante di Madelung dipende soprattutto dalla struttura cristallina della sostanza ma non dalla sua natura chimica ed è sempre > 1 .

5.3 Ioni che costituiscono le sostanze ioniche

Gruppo	Configurazione	Ioni
1	ns^1	M^+ (tranne H)
2	ns^2	M^{2+}
13	ns^2np^1	M^{3+} e poliatomici negativi
14	ns^2np^2	poliatomici negativi e monoatomici positivi
15	ns^2np^3	poliatomici negativi
16	ns^2np^4	X^{2-} e poliatomici negativi
17	ns^2np^5	X^- e ioni poliatomici negativi

5.4 Geometria locale dei composti ionici

Ogni ione è circondato dal maggior numero di ioni di carica opposta ed il limite degli ioni che possono circondare un altro ione di segno opposto è dato dal rapporto tra i raggi dello ione positivo fratto quello

Numero di coordinazione	$\frac{r^+}{r^-}$	
negativo.		
3	0.155 - 0.225	
4	0.255 - 0.414	Il numero di coordinazione è il numero di
6	0.414 - 0.732	
8	0.732 - 1	

ioni di segno opposto attorno allo ione più piccolo del composto ionico. La geometria di coordinazione invece tende a rendere distanti gli ioni di segno uguale e per questo solo a determinati raggi si può avere un certo numero di coordinazione.

5.5 Validità del modello ionico

Questo modello è valido se e solo se l'energia trovata corrisponde all'energia necessaria per la dissociazione del legame ionico misurata sperimentalmente: nel caso di NaCl queste sono rispettivamente 867 e 768 kJ mol⁻¹, il che è abbastanza preciso per un modello che non tiene in considerazione la repulsione elettronica: se si volesse un modello che tenga conto di questo, allora dovremmo correggere la formula come segue:

$$E_{rec} = -E_{pot} = k_C N_A \frac{Me^2}{r} \left(1 - \frac{1}{n} \right). \quad (5.5)$$

Dove n è esattamente un numero che varia da 6 a 10 a seconda del tipo di ioni. La Validità del modello può anche dipendere dal carattere covalente di un composto: alcuni composti con un carattere molto covalente si ha una sovrapposizione degli orbitali che porta ad imprecisioni nel calcolo teorico dell'energia di dissociazione.

5.6 Carattere ionico, covalente e numeri di ossidazione degli atomi nei composti ionici

Il carattere covalente in un legame ionico dipende dalla direzionalità del legame: se un legame ionico non ha molte molecole di coordinazione allora ha un carattere tendente al covalente, altrimenti è puramente ionico. Questo accade perché in un legame covalente si ha una forte penalizzazione per la violazione degli angoli di legame è molto più grande rispetto allo ionico in quanto in quest'ultimo non ci sono coppie elettroniche che si respingono e gli ioni si impacchettano in modo più efficiente: è per questo che nell'NaCl ogni ione è circondato da altri 6 ma il carbonio forma al massimo 4 legami. Anche se è corretto parlare di aumento di carattere ionico quando aumenta il Δ elettronegatività, tuttavia non si raggiungerà mai il 100% di carattere ionico in quanto si formerebbe una coppia ionica

non stabile.

Per quanto riguarda il numero di ossidazione invece si ha che nei composti ionici corrisponde alla carica dei singoli ioni, mentre nei poliatomici vale sempre la regola di assegnare gli elettroni a quello più elettronegativo.

Capitolo 6

Interazioni di Van der Waals ed il ponte ad idrogeno

6.1 Interazioni di Van der Waals

6.1.1 Modello per dispersione

Le sostanze a stato elementare sono molecole discrete ed i legami al loro intero solo tali da far raggiungere la configurazione del gas nobile più vicino a tutti gli atomi interessati dal legame. Come è possibile che quindi queste sostanze possano essere solide se non formano altri legami?

Esistono quindi delle **forze di coesione intermolecolari** spiegate attraverso **dipoli momentanei reciprocamente indotti**. In linea teorica in un atomo gassoso non si dovrebbe avere la formazione di dipoli momentanei poiché il baricentro delle cariche positive e negative dovrebbero coincidere col centro dell'atomo, tuttavia, muovendosi, gli elettroni, tendono a modificare il campo elettrostatico generando **dipoli momentanei**, che, essendo causali, la loro media è nulla nel tempo.

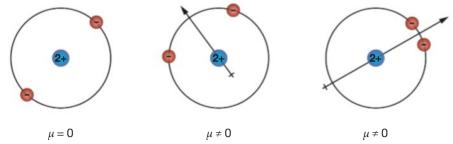
Prendendo in considerazione più atomi si osserva come questi dipoli momentanei possano influenzare anche gli atomi vicini andando a far muovere in modo coordinato gli elettroni di atomi adiacenti la cui media non sarà più zero poiché sono orientati testa-coda con altri atomi creando delle vere e proprie forze momentanee di attrazione chiamate **forze di attrazione** o di **London** con energia potenziale:

$$E_{AB} = -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{2(I_A + I_B)} \frac{\alpha_A \alpha_B}{r^6} \quad (6.1)$$

Dove I_A e I_B sono le energie di ionizzazione delle molecole coinvolte e r è la distanza fra i baricentri delle molecole e α è la loro **polarizzabilità** ossia la facilità con cui si può deformare la distribuzione degli elettroni delle molecole in presenza di un campo elettrico in modo tale che i baricentri delle cariche positive e negative non coincidano più.

La polarizzabilità è una proprietà periodica che cresce scendendo lungo un gruppo e da destra verso sinistra. L'energia dovuta alla forza di London è positiva poiché è l'energia dovuta per rompere l'interazione.

Figura 6.1: Il moto degli elettroni intorno al nucleo genera dipoli momentanei



6.1.2 I dipoli

Un dipolo elettrico è costituito da due cariche elettriche di segno opposto a distanza d , e con un vettore momento dipolo chiamato μ che va dal polo positivo a quello negativo il cui modulo vale

$$\mu = Qd \quad (6.2)$$

mentre l'energia potenziale di un dipolo è data da:

$$U = -\mu \quad (6.3)$$

6.1.3 Molecole polari ed interazioni per orientazione ed induzione

Quando i baricentri delle cariche positive e negative in una molecola non coincidono allora tale molecola possiede un momento polare permanente e la direzione, verso e modulo dipendono dalla geometria della molecola. Questo può dipendere da molti fattori come l'orientazione degli orbitali esterni e l'elettronegatività delle molecole. Le molecole polari si attraggono tra loro in modo da massimizzare l'interazione dipolo-dipolo e quando sono libere di orientarsi allora la loro attrazione si media a:

$$E_{AB} = -\frac{2}{3k_B T} \frac{1}{k_C^2} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{r^6} \quad (6.4)$$

Questa interazione è anche chiamata **interazione per orientazione** perché le molecole polari si orientano in un campo elettrico.

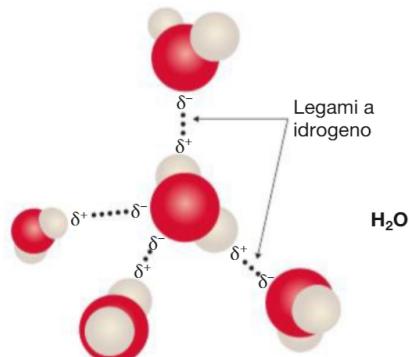
L'energia dovuta alla polarità di una molecola però è solo una componente dell'energia totale nelle interazioni molecolari: infatti ogni dipolo induce un'altro dipolo con un energia di **interazione di Debye** molto piccola:

$$E_{AB} = -\frac{2}{k_C^2 r^6} (\mu_A^2 \alpha_B + \mu_B^2 \alpha_A) \quad (6.5)$$

6.2 Il legame ponte ad idrogeno

Alcune molecole polari mostrano forze di coesione molto maggiori di quelle prevedibili in base alla semplice orientazione del dipolo o alla loro polarizzabilità e sono caratterizzate dalla presenza di atomi elettronegativi e legami con atomi di idrogeno. In queste molecole le interazioni deboli prendono il nome di **ponte ad idrogeno** in quanto si ha interazione elettrostatica tra l'idrogeno e gli atomi elettronegativi. Questo tipo di legame è più forte delle interazioni deboli e per questo vi si riferisce come se fosse un debole legame chimico in quanto è solo un ordine di grandezza più debole di quello covalente. Questo tipo di legame spiegherebbe il comportamento anomalo dell'acqua che è meno densa allo stato solido che allo stato liquido: questo perché allo stato solido si devono rompere alcuni di quei legami.

Figura 6.2: Il legame ad idrogeno nella molecola d'acqua



6.3 Stato di aggregazione di una sostanza molecolare ed energia del legame intermolecolare

La temperatura standard di ebollizione di un liquido può essere espressa come la somma delle forze di interazione intermolecolare allo stato condensato. Molecole con basse temperature di fusione, ebollizione hanno delle interazioni intermolecolari molto deboli rispetto a quelle che hanno punti molto più alti. Inoltre un altro fattore importante è la polarizzabilità, la quale, aumentando, tende a far aumentare la temperatura di fusione ed ebollizione, così come la grandezza della molecola.

Capitolo 7

Stati e proprietà della materia

7.1 Il modello e le proprietà dello stato solido

7.1.1 Il principio di massimo impacchettamento

Lo **stato solido** o **stato cristallino** è uno stato della materia in cui le molecole di una data sostanza presentano il massimo impacchettamento possibile con una disposizione ordinata che si ripete periodicamente nello spazio. Nonostante il massimo impacchettamento possibile sia dovuto al principio di minima energia, alcuni fattori come la direzionalità delle interazioni, la non sfericità delle molecole e le dimensioni diverse di ogni particella

7.1.2 impacchettamento ideale di sfere di uguali dimensioni

Le varie strutture di massimo impacchettamento (posto che le molecole costituenti siano delle sfere perfette) si ha con numero di coordinazione 12 a livello tridimensionale. In generale, qualsiasi sia la struttura di massimo impacchettamento data da sfere piene, la loro frazione di volume occupata sarà sempre di $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \sim 0.7405$. Tra le strutture più comuni adottate dalle sostanze, si hanno la **cubica a corpo centrale** e quella **cubica semplice**.

7.1.3 La forma delle cavità comprese fra le sfere nelle strutture a massimo impacchettamento

All'interno delle strutture a massimo impacchettamento si hanno generalmente due tipologie di cavità: una **tetraedrica** ed una **ottaedrica**. Nelle strutture piane, la cavità che si forma è triangolare, e quando vi si appoggia sopra un'altra struttura si formano delle cavità tetraedriche. Generalmente si originano cavità tetraedriche quando si ha uno spazio all'interno di 4 sfere e si originano cavità ottaedriche quando si ha uno spazio all'interno di 6 sfere.

7.2 Strutture dei composti ionici

Solitamente nei composti ionici quando si raggiunge il massimo impacchettamento sono gli anioni che si avvicinano moltissimo tra di loro fino a toccarsi quasi (posto che si stia modellizzando gli atomi come sfere perfette) mentre i cationi tendono a disporsi all'interno delle cavità lasciate dagli anioni. Nella struttura dell' NaCl, gli

Figura 7.1: a) massimo impacchettamento di un piano di sfere, b) struttura non a massimo impacchettamento

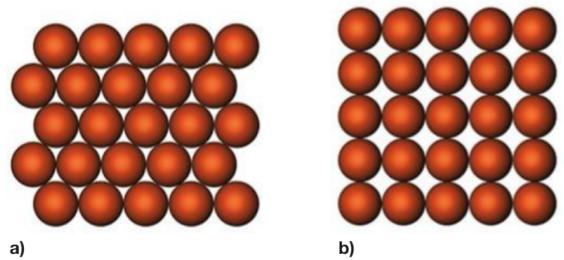
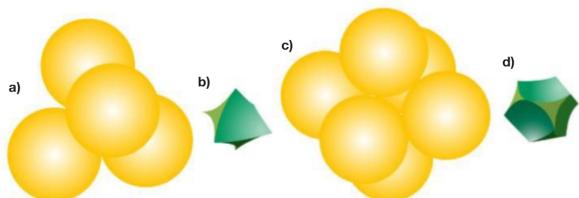


Figura 7.2: Forma delle cavità: b) tetraedrica generata da a) e d) generata da c).



ioni Cl^- tendono ad avvicinarsi così tanto da essere in contatto tra di loro ed acquisiscono un numero di coordinazione 12 mentre gli ioni Na^+ è solo 6.

7.3 Strutture dei solidi molecolari e covalenti

7.3.1 Sostanze costituite da molecole discrete

Quando le molecole hanno una forma sferica le forze di interazione sono adirezionali e la sostanza allo stato solido assume una conformazione ben precisa ed il baricentro (nei gas nobili e negli alogeni) tende ad essere al centro della sfera nel reticolo a massimo impacchettamento poiché agiscono solo forze di London.

all'interno di sostanze con interazioni più forti come i ponti ad idrogeno, allora la struttura non è mai quella di massimo impacchettamento come nel caso del ghiaccio: avendoci 4 punti ad idrogeno, allora 4 atomi di ossigeno sono circondati da solo 4 atomi di idrogeno non rendendola compatta.

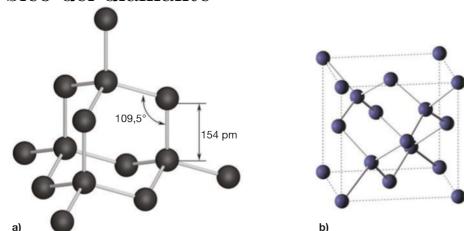
7.3.2 Solidi con struttura covalente polimera

I solidi polimeri sono quelle sostanze che presentano legami solo ed esclusivamente covalenti; questo vuol dire che presentano un carattere che si discosta molto dalle strutture di massimo impacchettamento: il legame covalente è un legame fortemente direzionale e quindi queste molecole raggiungono la stabilità soltanto quando raggiungono il numero di legami massimo possibile e non quando raggiungono il maggior numero possibile di altri atomi intorno.

La struttura modello è quella del diamante: ogni atomo di carbonio forma 4 legami covalenti con altri 4 atomi di carbonio, i quali, a loro volta, formano altri 4 legami covalenti e così via: non si ha quindi una struttura ben definita a massimo impacchettamento poiché ogni atomo di carbonio si lega solo con altri 4 atomi di carbonio anche se la struttura è assimilabile a quella di un reticolo cubico.

Un'altra particolarità è proprio l'impossibilità di determinare in modo geometrico come si distribuiscono spazialmente le sostanze covalenti: questo perché spesso sono costituiti da strati di atomi tenuti insieme dalle forze di Van der Waals come nel caso della grafite. Nella grafite ogni atomo di carbonio è legato con 3 altri atomi di carbonio formando un reticolo con numero di coordinazione 3; l'orbitale π è invece condiviso con gli altri reticolati in modo da formare una struttura a strati con un sistema di elettroni delocalizzati. Ne deriva che diamante e grafite sono sostanze **allotropiche** del carbonio.

Figura 7.3: a) disposizione tetraedrica dei legami nel diamante; b) reticolo cubico del diamante

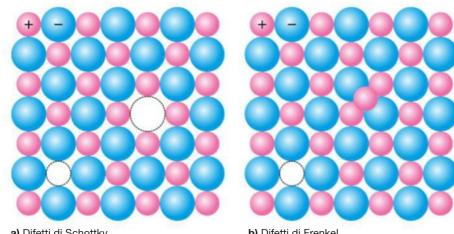


7.4 Cristalli reali e difetti reticolari

Tutta la trattazione fino ad ora è stata effettuata secondo l'assunzione che i cristalli fossero perfetti; tuttavia questo non è sempre il caso (non lo è mai) e quindi inevitabilmente presenteranno delle impurezze, che possono essere ridotte mediante la ricristallizzazione. Quando gli atomi vibrano e traslano (traslano poco a temp. ambiente) possono aprirsi delle cavità in cui si insiedano degli atomi estranei, i quali creano dei **difetti reticolari**. Esistono imperfezioni di **Schottky** quando si parla di imperfezione del reticolo ideale (ossia quando mancano ioni o molecole) o imperfezioni di **Frenkel** quando un atomo o ione si insedia in una cavità che normalmente dovrebbe essere vuota.

Inoltre se il processo di cristallizzazione avviene troppo velocemente allora accade che gli atomi non

Figura 7.4: a) difetti di Schottky; b) difetti di Frenkel



riescono a disporsi in modo ideale e quindi danno origine a **dislocazioni**. Si ha anche un difetto ottico delle sostanze ioniche chiamato **centri di colore**: ossia quando per qualche motivo uno ione negativo perde il proprio elettrone (il quale rimane nella stessa posizione poiché è vincolato dal campo di potenziale degli altri ioni) divenendo quindi neutro e traslando per via del moto termico.

Cosa c'è alla fine di un solido? Generalmente gli atomi si avvicinano tra di loro oppure come nei metalli aumentano il numero di ossidazione e si legano a specie ossidanti come l'ossigeno.

7.5 Alcune proprietà delle sostanze solide correlate al legame chimico

1. **Durezza**: della durezza(ossia la resistenza alla scalfitura) è responsabile l'energia dei legami covalenti e viene misurata secondo la **scala di Mohs** (il cui limite massimo è il diamante con 10, ed il limite inferiore è il talco con 1) nella quale ogni gradino rappresenta una durezza 10 volte maggiore dell'elemento prima sulla scala;
2. **Fragilità**: della Fragilità (ossia la possibilità di frattura del cristallo per sollecitazioni meccaniche) è responsabile la direzionalità del legame: legami covalenti portano alla rottura del cristallo poiché molto direzionali mentre solidi tenuti insieme da interazioni deboli sono molto malleabili;
3. **Malleabilità e Duttilità**: La Malleabilità dipende soprattutto dalla adirezionalità dei legami (quindi solo interazioni deboli e ionici) poiché prevede lo slittamento di lamine di cristallo sopra le altre.

Quando un metallo è molto malleabile ma poco duro questo dipende dalla barriera di potenziale che si oppone allo scorrimento di un piano di atomi rispetto ad un altro e dalle proprietà atomiche dell'elemento.

7.6 Modello e proprietà dello stato gassoso

7.6.1 Equazione di stato dei gas ideali

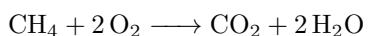
Le particelle che costituiscono un sistema allo stato gassoso possiedono energia cinetica maggiore dell'energia di interazione ed occupano tutto lo spazio disponibile. La materia allo stato gassoso possiede 4 proprietà: due extensive ossia mole e volume e due intensive ossia temperatura e pressione; dall'equazione dei gas ideali è possibile ricavare da solo tre di esse la quarta:

$$PV = nRT \quad (7.1)$$

Il valore di R è:

$$R = 8.31446261815324 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (7.2)$$

Questa legge contiene anche le leggi di *Boyle*, *Gay-Lussac* e *Avogadro* che dicono rispettivamente che a temperatura costante un aumento della pressione causa una diminuzione del volume; dipendenza del volume dalla temperatura a pressione costante e viceversa; e la terza ci dice che a volumi uguali di gas ideali alla stessa temperatura e pressione contengono la stessa quantità di sostanza. Un esempio di validità è la seguente relazione:

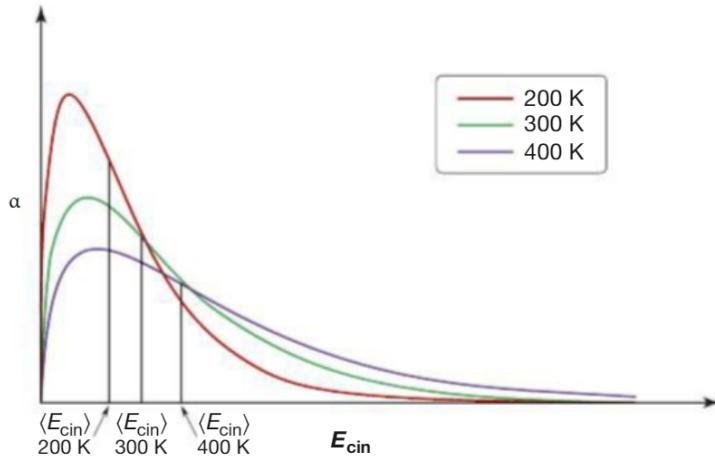


7.6.2 Postulati e risultati della teoria cinetica dei gas: il modello ideale

Queste conclusioni possono permetterci di razionalizzare il comportamento di un gas in modo ideale con poche modifiche: (anticipando la teoria cinetica dei gas) i gas ideali hanno le seguenti proprietà:

1. Le particelle di un gas ideale sono tutte uguali tra di loro e si muovono di moto rettilineo uniforme in direzioni diverse;
2. il volume delle particelle è trascurabile;

Figura 7.5: Energia cinetica media del gas ideale a varie temperature



3. Non ci sono interazioni tra le particelle e con le pareti del contenitore e gli urti sono perfettamente elastici.

SI può trovare con queste leggi la distribuzione delle particelle dei gas chiamata *distribuzione di Maxwell-Boltzmann* nella quale il punto della curva più alto contiene la frazione più grande di particelle con una data energia e la curva non è mai simmetrica ma tende a decrescere velocemente verso zero e a decrescere lentamente verso energie molto più alte. Aumentando la temperatura aumenta l'energia più probabile così come l'energia media. Questa curva è descritta con la seguente formula:

$$f(E) = 2(k_B T)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{E_{cin}}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{cin}}{k_B T}\right) \quad (7.3)$$

Da cui l'energia cinetica media delle particelle $\langle E_{cin} \rangle$ è data da:

$$E_{cin} = \frac{3}{2} k_B T \quad (7.4)$$

7.7 Gas reali

7.7.1 l'equazione di Van Der Waals per i gas reali

l'Equazione di stato che rappresenti il comportamento di un gas reale con maggior precisione è sicuramente l'equazione di Wan Der Waals:

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (7.5)$$

Dove a e b sono fattori correttivi specifici per ogni gas: il valore di b è chiamato covolume o volume proprio ed è il volume vero delle molecole in stato gassoso poiché in stato condensato è minore. Inoltre non essendo gli urti perfettamente elastici ed essendoci forze di attrazione e repulsione fra le particelle allora il termine $a(n^2/V^2)$ chiamato **pressione interna** rappresenta questa correzione (più le particelle interagiscono tra loro e minore è la pressione esercitata sulle pareti).

7.7.2 Discostamento dei gas reali dal comportamento ideale

Un approccio utile per poter determinare il comportamento dei gas reali è utilizzando il **fattore di comprimibilità**:

$$Z = \frac{V_m^R}{V_m^I} \quad (7.6)$$

Dove V_m^R è il volume occupato da una mole di gas reale e l'altro quando è ideale. Utilizzando la relazione dei gas ideali si ottiene:

$$Z = \frac{V_m^R P^R}{RT} \quad (7.7)$$

Per i gas reali ora si ottiene:

$$Z = \frac{V_m^R}{V^R - b} - \frac{a}{V^R RT} \quad (7.8)$$

Il quale varia a seconda della temperatura e a seconda del gas: al di sopra della **temperatura di Boyle** il fattore è sempre > 1 per qualsiasi gas.

7.7.3 Uso dell'equazione di stato del gas ideale per i gas reali

L'equazione di stato dei gas ideali mette in relazione il volume di un gas con la qta. di moli gas e viceversa. In modo analogo possiamo definire quindi il **volumen molare standard** ossia il volume alle condizioni standard (temp = 0°C) e ad un bar per il gas ideale come:

$$V_M = \frac{RT}{P} \quad (7.9)$$

Da questo si calcola la **densità standard** per qualsiasi gas:

$$d_G = \frac{M_G}{V_M} = \frac{PM}{RT} \quad (7.10)$$

Dove M è la massa molare e G è il gas considerato.

7.7.4 I gas nelle miscele gassose

Nelle miscele gassose i gas si comportano tutti come se fossero un unico gas con delle proprietà ben definite (nell'assunzione che il gas reale si possa approssimare ad un gas ideale); tuttavia si può conoscere la pressione di un solo gas (ossia la **pressione parziale**) di un gas se fosse l'unico nel recipiente. Se n moli di un gas A occupano un volume V allora la sua pressione parziale è data da:

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} \quad (7.11)$$

Quindi generalizzando si ha per N gas:

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^N P_i = n_{tot} \frac{RT}{V} \quad (7.12)$$

$$P_A = \frac{n_A}{N} \quad (7.13)$$

7.7.5 Effusione dei gas

L'effusione dei gas è la diffusione di un gas da un recipiente pieno ad uno vuoto e la sua velocità (ossia la quantità di moli che attraversa il foro per unità di tempo) dipende dalla velocità (temperatura e pressione) e dalla massa molare. Secondo quindi la **Legge di Graham** la velocità di effusione è:

$$v_A \propto \left(\frac{T}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.14)$$

Se ci sono due gas in effusione allora la legge ci dice che:

$$\frac{v_A}{v_B} = \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7.15)$$

Se il gas A è 4 volte più leggero del gas B, allora esso passerà 2 volte più velocemente dell'altro.

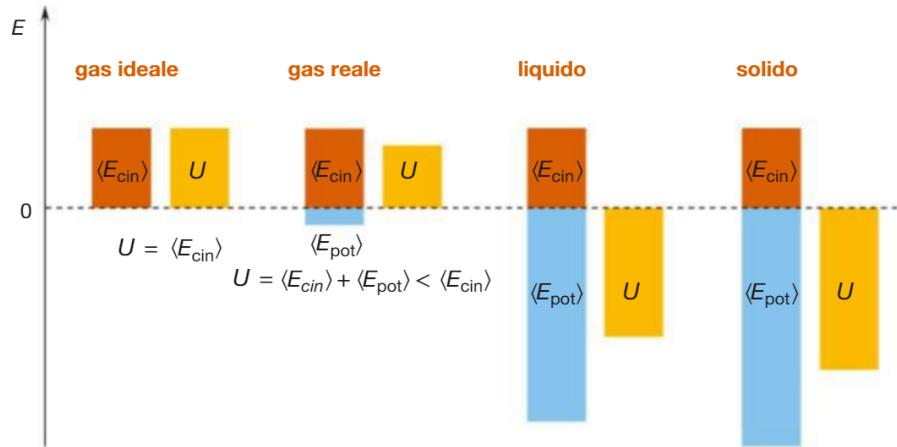


Figura 7.6: Comparazione delle energie interne tra solidi, liquidi e gas

7.8 Modello e proprietà dello stato liquido

7.8.1 Proprietà dello stato liquido

Lo stato liquido è lo stato intermedio tra gassoso e solido poiché se da un lato le particelle possiedono un certo moto caotico in tutte le direzioni come nei gas, dall'altro invece sono comunque vincolate dalle deboli forze di interazione che le tengono unite e dall'energia potenziale che è negativa (molto di più di quella gassosa).

1. **isotropia**: le proprietà dei liquidi sono le stesse in qualunque direzione esse sono misurate.
2. **tensione superficiale**: la forza che si oppone in un liquido all'aumento della superficie esterna, la quale tende a far assumere ai gruppi di molecole una forma sferica.
3. **capillarità**: la capillarità è una proprietà che deriva proprio dalla tensione superficiale che tende a far salire un liquido in un capillare quando le forze con le pareti di un capillare (forze adesive) sono maggiori della forza peso.
4. **viscosità**: la viscosità è la caratteristica di un liquido di opporsi al passaggio di una sostanza al suo interno (o la resistenza allo slittamento di una lastra di particelle rispetto all'altra). Ovviamente sostanze con ponti ad idrogeno tra le molecole sono quelle più viscose.

7.8.2 Modello strutturale dei liquidi

All'interno dei liquidi esistono cavità più o meno grandi tra le molecole: questo determina il comportamento di alcune molecole ad oscillare (se non sono vicine ad una cavità proprio come nei solidi) oppure a convertire la propria energia cinetica in traslazionale andando ad occupare queste cavità; dal momento che questo comportamento è tipico dei gas e che l'energia cinetica aumenta all'aumentare della temperatura, allora, mano a mano che la temperatura cresce, aumenta il carattere gassoso dei liquidi.

7.9 Sostanze vetrose o amorfe

Alcune sostanze sono chiamate amorfe o vetrose quando hanno proprietà intermedie fra liquidi e solidi. Questo tipo di sostanze, sebbene presenti delle proprietà riconducibili ai solidi, non presenta un reticolo cristallino geometrico, ordinato e periodico, il che le rende molto più simili ad un sistema liquido. Una sostanza vettroso può essere immaginata come un liquido senza proprietà traslazionali ossia come un liquido ad altissima viscosità.

La formazione di questo tipo di sostanze si ha quando si raffredda velocemente un liquido: questo porta all'abbassamento repentino dell'energia traslazionale che porta le molecole a congelarsi in posizioni casuali, impedendo la formazione di un reticolo ordinato e periodico. Le sostanze ioniche tendono a non dare vita a sostanze vetrose in quanto presentano strutture cristalline molto semplici.

Capitolo 8

Equazioni chimiche, stechiometria e nomenclatura

8.1 Significato quantitativo delle formule

8.1.1 Numeri di ossidazione degli elementi nei composti

Nelle reazioni che coinvolgono l'ossigeno, questo ha sempre numero di ossidazione pari a +2 e l'idrogeno sempre +1. Nelle reazioni la somma dei numero di ossidazione deve sempre fare 0.

8.1.2 Periodicità dei numeri di ossidazione

I numeri di ossidazione seguono un andamento periodico che è correlato al numero di elettroni nello strato più esterno e quindi dipendendo dall'elettronegatività i primi 3 gruppi sono quelli che di solito hanno numero di ossidazione positivo.

8.2 Reazioni chimiche

8.2.1 Equazioni chimiche

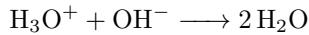
Le equazioni chimiche permettono di rappresentare su carta cosa accade nel mondo della chimica all'interno della quale deve valere il principio di conservazione della massa per cui se una reazione non è completa bisogna procedere con il processo di bilanciamento della reazione.

8.2.2 Bilanciamento delle equazioni chimiche

Bilanciare un'equazione chimica significa fare in modo che il numero di atomi di ciascun elemento sia lo stesso da entrambe le parti dell'equazione. Si dividono le reazioni in classi:

Reazioni acido base:

Una reazione acido-base consiste nel trasferimento di un protone da una specie all'altra (da acido a base):



La somma algebrica in queste equazioni delle cariche deve essere la stessa da ambedue le parti.

Reazioni di formazione di composti di coordinazione o complessazione:

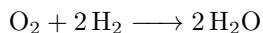
Per esempio aggiungendo NH_3 ad una soluzione acquosa di sale di Nichel si ottiene:



Reazioni di precipitazione Le reazioni di precipitazione è una reazione nella quale si forma dei prodotti che non solubili nel solvente utilizzato come nel caso di:



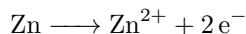
Reazioni di ossidoriduzione Di gran lunga le più articolate, queste sono delle reazioni in cui almeno una coppia di atomi cambia il proprio numero di ossidazione come nella seguente:



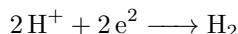
Dal momento che ogni atomo di idrogeno passa da zero a +1 come numero di ossidazione ed ogni ossigeno da 0 a -2, il numero di elettroni persi da una specie deve essere uguale al numero di elettroni acquisiti dall'altra. Si scrive quindi la seguente reazione:



Poiché lo zinco è attaccato da un acido, allora perde due elettroni portando alla seguente:

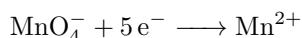


E quindi ogni atomo di idrogeno

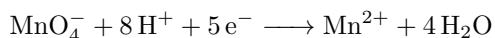


La specie che perde elettroni si chiama **riducente** e quella che acquisisce elettroni **ossidante** e acquista elettroni riducendo il proprio numero di ossidazione.

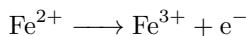
Nella seguente reazione si ha un'ossidazione del magnesio:



Così si aggiungono 8 idrogeni (poiché avviene in ambiente acido) per bilanciare le cariche:



Se nello stesso ambiente abbiamo anche la seguente



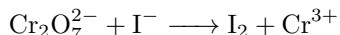
Allora il numero di elettroni il numero di elettroni dell'ossidante deve essere uguale al numero di elettroni del riducente e quindi moltiplichiamo per 5 quest'ultima e sommando tutto si ottiene:



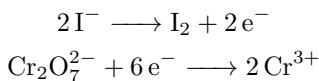
Generalmente invece delle semireazioni è più rapido bilanciare la reazione seguendo tre passaggi:

1. Bilanciamento del numero di elettroni;
2. bilanciamento delle cariche;
3. bilanciamento degli atomi di idrogeno ed ossigeno.

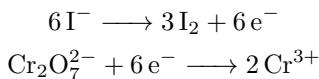
Per esempio la seguente reazione:



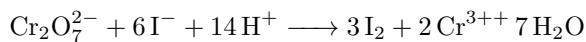
Dal momento che avviene in ambiente acido, si osserva che:



Si bilanciano gli elettroni e quindi:



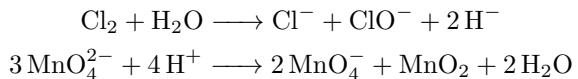
Dal momento che c'è una differenza di 14 cariche, si procede adesso a bilanciare le cariche aggiungendo a destra 14OH⁻ oppure 14H⁺ a sinistra poiché l'ambiente è acido, allora si utilizzano gli idrogeni e si aggiungono le molecole d'acqua:



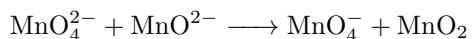
8.2.3 Agenti ossidanti e riducenti

Sono potenziali agenti ossidanti tutte quelle sostanze che fanno alzare il numero di ossidazione ad una sostanza all'interno di una reazione chimica e riducenti tutte quelle sostanze che invece fanno ridurre il numero di ossidazione delle altre sostanze.

Quando invece una sostanza in una reazione chimica genera due specie chimiche diverse allora si parla di reazione di **dismutazione** come nella seguente:



Nella seconda per esempio, per bilanciarla, si segue la stessa fatta per le ossidoriduzioni ma scrivendo che uno ione MnO_4^{2-} reagisce con un'altro uguale:



E poi bilanciando secondo il metodo delle ossidoriduzioni.

8.2.4 significato quantitativo delle reazioni chimiche

La formula per ottenere il numero di moli dati i grammi di una certa sostanza ed il suo peso molare è la seguente:

$$\frac{m(\text{g})}{M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} = n(\text{mol}) \quad (8.1)$$

8.3 Soluzioni e la loro composizione

Quando si tratta di **soluzioni** ci si riferisce a sistemi omogenei liquidi costituiti da più di una sostanza e con una composizione variabile (possono essere anche solide). Un sistema gassoso è sempre miscibile e quindi sempre omogeneo qualsiasi gas li costituisca.

Nelle soluzioni si possono ricavare con semplici formule la percentuale di un soluto come massa o volume:

$$\frac{m(\text{soluto})}{m(\text{soluzione})} \cdot 100 = \%m(\text{soluto}) \quad (8.2)$$

$$\frac{V(\text{soluto})}{V(\text{soluzione})} \cdot 100 = \%V(\text{soluto}) \quad (8.3)$$

Si può anche esprimere la composizione di una sostanza come il rapporto tra quantità di soluto e quantità di sostanza totale ottenendo la **frazione molare** del soluto

$$x = \frac{n(\text{soluto})}{n(\text{soluto}) + n(\text{solvente})} \quad (8.4)$$

E la frazione molare del solvente come:

$$x(\text{solvente}) = \frac{n(\text{solvente})}{n(\text{soluto}) + n(\text{solvente})} \quad (8.5)$$

Di solito la concentrazione di una soluzione è espressa come **concentrazione molale** espressa come $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ e indicata generalmente col simbolo b oppure C_m oppure come **concentrazione di qta. di sostanza** $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ indicata come c o C_m . Mentre la prima non dipende dalla temperatura la seconda si così come la **solubilità**.

8.4 Regole per la nomenclatura

8.4.1 Ioni mono e poli atomici e gruppi funzionali inorganici

Gli ioni monoatomici positivi mantengono il nome dell'elemento, se invece sono legati ad idrogeno perdono il suffisso **-onio**. Gli anioni monoatomici mantengono il nome dell'elemento e aggiungono il suffisso **-uro** mentre gli anioni poliamericci prendono il suffisso **-uro** mentre la maggior parte dei poliamericci ha il suffisso ato con il numero di ossidazione dell'atomo centrale (di, tri, tetra...) In tabella ci sono alcuni dei gruppi funzionali più importanti.

-CO	carbonile
-CrO ₂	cromile
-NO	nitrosile
-NO ₂	nitrile
-OH	ossidrile
-PO	fosforile
-SO	tionile
-SO ₂	solfonile
-VO	vanadile
-UO ₂	uranile

8.4.2 Composti binari

Nei composti binari tra metalli e non metalli il nome del metallo non subisce cambiamenti rispetto al nome dell'elemento libero mentre quello del non metallo prende il suffisso *-uro* e si può utilizzare il numero di ossidazione per indicare il composto come cloruro di ferro(3) indica che il cloro è ossidato con numero -3.

Gli ossidi di elementi non metallici con comportamento acido si chiamano **anidridi**.

8.4.3 Ossiacidi ed i loro sali

Per gli ossiacidi e per i sali si seguono le regole per la nomenclatura dei composti binari utilizzando i suffissi *-ico* ed *ato* rispettivamente come nella tabella aggiungendo il numero di ossidazione dell'atomo centrale.

Acido	Anione			
	Prefisso	Suffisso	Prefisso	Suffisso
<i>ipo-</i>		<i>oso</i>	<i>ipo-</i>	<i>-ato</i>
		<i>oso</i>		<i>-ito</i>
		<i>ico</i>		<i>-ato</i>
<i>per-</i>		<i>ico</i>	<i>per-</i>	<i>-ato</i>

Tabella per identificare (dall'alto verso il basso) i composti con numero di ossidazione maggiore nei composti con più numeri di ossidazione.

Il prefisso *perosso-* è usato per tutti i composti che contengono il perossido —O—O—. I nomi di sali che contengono idrogeni hanno il prefisso *idrogeno-*

8.4.4 Composti di coordinazione

Capitolo 9

Proprietà delle sostanze correlate ai modelli del legame chimico

9.1 Sostanze elementari, composti e modelli di legame che li razionalizzano

9.1.1 Struttura delle sostanze elementari

La prima grande suddivisione delle sostanze è tra non metalli e metalli; quest'ultimi costituiscono la maggioranza degli elementi in natura ed il loro legame generalmente è a massimo impacchettamento e anche allo stato liquido mantengono un'alto numero di coordinazione ed il legame metallico; mentre i non metalli presentano molti tipi di legami differenti tutti in base agli elettroni di valenza.

Generalmente la tendenza a formare legami di tipo π diminuisce scendendo lungo ciascun gruppo a causa dell'aumento del raggio atomico.

Una grossa differenza tra metalli e non metalli allo stato elementare risiede nella quantità di elettroni allo strato di valenza: prima del gruppo 13 gli elementi non hanno elettroni a sufficienza per poter completare la loro configurazione, il che li porta a preferire un legame delocalizzato ossia il legame metallico. Solo il Boro è un'eccezione in quanto tende a forare legami covalenti boro boro per dar vita a molecole molto grosse.

Da questo deriva che tutti gli elementi dopo il gruppo 14 debbano essere non metalli, tuttavia non è così perché alcuni elementi nei periodi sottostanti sono ancora metalli come lo stagno e il piombo poiché aumentando il periodo aumenta la compenetrazione degli orbitali s e quindi si hanno sempre meno elettroni disponibili per il legame.

Gli atomi nelle **sostanze elementari polimere** sono sempre tenuti insieme da legami covalenti e a seconda di come si struttura il legame possono essere completamente covalenti se hanno strutture tridimensionali oppure avere interazioni deboli altrimenti.

Esistono inoltre moltissime **sostanze elementari molecolari** i cui legami covalenti sono presenti solo all'interno delle molecole, il che porta ad avere interazioni di Van Der Waals per tenere insieme le varie molecole .

Infine le molecole monoatomiche dei gas nobili presentano deboli interazioni di Van Der Waals.

9.1.2 Strutture dei composti

Passando dalle sostanze elementari ai composti si ha la stessa suddivisione tra polimeri e composti molecolari, più la classe dei composti ionici. Nei **composti covalenti polimeri** come SiO_2 si hanno legami covalenti che creano strutture tridimensionali, mentre in altri composti covalenti polimeri si hanno legami solo su due dimensioni.

Quando i legami covalenti non si estendono a tre dimensioni allora si hanno le interazioni di Van Der Waals che tengono insieme i "fogli molecolari" oppure si hanno i ponti ad idrogeno.

Anche i **composti covalenti molecolari** nei loro stati condensati si ripete l'analogia con le sostanze elementari molecolari: legami covalenti intramolecolari e interazioni deboli intermolecolari.

Esistono infine anche molti composti ionici con **ioni polimerici**, così come legami ionici all'interno di strutture molecolari con legami metallici e covalenti soprattutto se presenti ioni poliatomici. Nei

	Gruppo 1	Gruppo 2	Gruppo 13	Gruppo 14	Gruppo 15	Gruppo 16	Gruppo 17
Periodo 2	Li	Be	B	C C_{60}	N_2	O_2 O_3	F_2
Periodo 3	Na	Mg	Al	Si	P P_4	S S_8	Cl_2
Periodo 4	K	Ca	Ga	Ge	As As_4	Se Se_8	Br_2
Periodo 5	Rb	Sr	In	Sn_β Sn_α	Sb Sb_4	Te	I_2
Periodo 6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At_2

Figura 9.1: Tipi di legame degli elementi allo stato elementare. Il blu indica elementi con legami metallici, il verde con legami covalenti polimeri e l'arancione quello con legami covalenti molecolari.

	Gruppo 1	Gruppo 2	Gruppo 13	Gruppo 14	Gruppo 15	Gruppo 16	Gruppo 17
Periodo 2	LiH	BeH ₂	B ₂ H ₆	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
Periodo 3	NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
Periodo 4	KH	CaH ₂	GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr
Periodo 5	RbH	SrH ₂		SnH ₄	SbH ₃	H ₂ Te	HI
Periodo 6	CsH	BaH ₂		PbH ₄	BiH ₃		

Figura 9.2: I principali tipi di idruri

composti ionici invece ci possono anche essere molecole d'acqua che occupano cavità specifiche del cristallo o che interagiscono con altre componenti del composto.

9.2 Serie di composti inorganici

9.2.1 Composti binari con idrogeno: idruri

L'atomo di idrogeno ha solo un elettrone ed un protone; questo gli conferisce la proprietà di impiegare solo legami covalenti oppure diventare lo ione idruro H⁻. Nella figura qua sotto sono rappresentati i principali tipi di idruri. Questi sono suddivisi in 4 gruppi:

1. Idruri ionici (in blu);
2. Idruri molecolari (in arancione);
3. Idruri polimeri con atomi di idrogeno a ponte (in verde);
4. Idruri di elementi di transizione (non in tabella);

Gli idruri ionici contengono lo ione H⁻ ed hanno caratteristiche basiche mentre gli idruri del gruppo 17 e 18 sono forti acidi. Gli idruri dal gruppo 14 al gruppo 17 sono tutti gassosi tranne che per H₂O e HF che sono liquidi.

Nell'idruro di boro invece l'alta energia di ionizzazione del boro porta alla formazione di un composto ionico anche se una molecola discreta come BH₃ è favorita poiché il boro ha comunque 4 orbitali dando vita ad una molecola del tipo B₂H₆ che ha 2 idrogeni a ponte tra i due atomi di boro dando vita a due orbitali molecolari di legame che contengono due elettroni ciascuno e deriva dalla sovrapposizione di 3 orbitali atomici.

Coi metalli di transizione si possono anche avere dei composti non stechiometrici solidi con proprietà metalliche ma più fragili ed in genere conduttori elettrici con la stessa struttura dei metalli puri ma più espansa poiché gli atomi di idrogeno si dispongono nelle cavità.

9.2.2 Composti binari con gli alogeni: alogenuri

Gli elementi del gruppo 17 hanno i più elevati valori di affinità elettronica e di elettronegatività dell'intera tavola periodica. Pertanto tendono quasi sempre ad acquisire elettroni oppure a formare

	Gruppo 1	Gruppo 2	Gruppo 13		Gruppo 14		Gruppo 15		Gruppo 16
Periodo 2	LiX	BeX ₂	BX ₃		CX ₄		NX ₃		OF ₂
Periodo 3	NaX	MgX ₂	AlF ₃ AlCl ₃	Al ₂ Br ₆ Al ₂ I ₆	SiF ₂ SiCl ₂	SiX ₄	PX ₃ PF ₅		SX ₄ SF ₆
Periodo 4	KX	CaX ₂	GaF ₃ GaCl ₃	Ga ₂ Br ₆ Ga ₂ I ₆	GeX ₂	GeX ₄	AsX ₃ AsF ₅		SeX ₂ SeX ₄
Periodo 5	RbX	SrX ₂	InF ₃ InCl ₃	In ₂ Br ₆ In ₂ I ₆	SnX ₂ SnF ₄	SnF ₂ SnX ₄	SbF ₅ SbF ₃	SbX ₃ SbCl ₅	TeX ₂ TeX ₄
Periodo 6	CsX	BaX ₂	TlX	TlX ₃	PbX ₂	PbF ₄ PbCl ₄	BiF ₅ BiF ₃	BiX ₃	PoX ₂

Figura 9.3: Gli alogenuri più comuni

	Gruppo 1	Gruppo 2	Gruppo 13	Gruppo 14	Gruppo 15	Gruppo 16	Gruppo 17
Periodo 2	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂ CO	N ₂ O ₅ NO ₂ N ₂ O ₃ NO N ₂ O		
Periodo 3	Na ₂ O Na ₂ O ₂	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀ P ₄ O ₆	SO ₂ SO ₃	Cl ₂ O ₇ ClO ₂ Cl ₂ O
Periodo 4	K ₂ O KO ₂	CaO	Ga ₂ O ₃	GeO ₂	As ₄ O ₆ As ₂ O ₅	SeO ₂	BrO ₂
Periodo 5	Rb ₂ O RbO ₂	SrO	In ₂ O ₃	SnO ₂ SnO	Sb ₂ O ₃ Sb ₂ O ₅	TeO ₂	I ₂ O ₅
Periodo 6	Cs ₂ O CsO ₂	BaO	Tl ₂ O	PbO ₂ PbO	Bi ₂ O ₃		

Figura 9.4: Composti con l'ossigeno

legami covalenti con numero di ossidazione -1. Qui sotto sono rappresentati composti più comuni con gli alogeni ed il loro carattere:

1. Alogenuri ionici(blu);
2. alogenuri covalenti molecolari (arancione);
3. Alogenuri covalenti polimeri (verdi);

Generalmente gli alogenuri con metalli sono tutti ionici, altrimenti covalenti; tuttavia esistono anche composti covalenti molecolari con metalli nel gruppo 13.

Alogenuri molecolari monomeri sono tipici del boro e degli elementi elettronegativi del gruppo 14, 15, 16. Mano a mano che l'elettronegatività degli elementi cresce ci sono sempre più elementi legati con F e Cl poiché sono gli elementi più elettronegativi. Negli alogenuri con i metalli più pesanti invece quest'ultimi tendono ad assumere numero di ossidazione più piccolo di quelli permessi.

I rapporti degli alogenuri più stabili sono quelli con rapporto 1:1, mentre mano a mano che cresce il numero di alogeni nella molecola e più reattivi diventano.

9.2.3 Composti binari con l'ossigeno

L'ossigeno è l'elemento più elettronegativo dopo il fluoro e per questo tende ad assumere sempre numero di ossidazione negativo (tranne quando lega col fluoro) di -2 negli **ossidi**, altrimenti di -1 nei **perossidi**. Nella tabella sono riportati i composti più comuni:

1. ossidi ionici (blu)
2. ossidi molecolari (arancione);
3. ossidi polimeri (verde);

	Gruppo 1	Gruppo 2	Gruppo 13	Gruppo 14	Gruppo 15	Gruppo 16	Gruppo 17
Periodo 2	LiOH	Be(OH) ₂	H ₃ BO ₃	H ₂ CO ₃	HNO ₃ HNO ₂		
Periodo 3	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄ H ₃ PO ₃ H ₃ PO ₂	H ₂ SO ₄	HClO ₄ HClO ₃ HClO ₂ HClO
Periodo 4	KOH	Ca(OH) ₂	Ga(OH) ₃	H ₄ GeO ₄	H ₃ AsO ₄ H ₃ AsO ₃	H ₂ SeO ₄ H ₂ SeO ₃	HBrO ₄ HBrO ₃ HBrO
Periodo 5	RbOH	Sr(OH) ₂	In(OH) ₃	Sn(OH) ₄	Sb(OH) ₃	H ₆ TeO ₆ H ₂ TeO ₃	H ₅ I ₆ HI ₃ HI ⁻
Periodo 6	CsOH	Ba(OH) ₂	Tl(OH) ₃ TlOH	Pb(OH) ₂	Bi(OH) ₃		

Figura 9.5: idrossidi

Gli ossidi del primo e secondo gruppo sono praticamente ionici e caratterizzati dalla presenza dello ione O²⁻ e sono solidi e con temperature di fusione molto elevate.

Con gli elementi del gruppo 14 invece si hanno numeri di ossidazione variabili nei loro composti con l'ossigeno e gli ossidi più comuni in genere sono quelli con il numero di ossidazione che corrisponde al massimo e a quello minore di due unità.

In generale gli ossidi, spostandosi da sinistra verso destra lungo un periodo variano lo stato di aggregazione e le loro proprietà chimiche portando a da solidi ionici a ossidi molecolari bassofondenti o liquidi ed infine a ossidi gassosi passando contemporaneamente da basici ad acidi (poiché più e forte il carattere ionico maggiore è il carattere di O²⁻ che è una base forte).

9.2.4 Composti ternari con ossigeno ed idrogeno

I composti formati da un metallo, un semimetallo o un non metallo e da idrogeno ed ossigeno sono chiamati idrossidi. Nella tabella i più comuni idrossidi.

1. Idrossidi ionici (blu);
2. Idrossidi polimeri (verde);
3. Idrossidi molecolari (arancione);

I composti Ionici e polimeri sono tutti solidi, mentre quelli molecolari sono liquidi o solidi e mai gassosi a causa dei ponti ad idrogeno. Esistono sia idrossidi basici che ossiacidi con non metalli e idrossidi anfoteri che invece sono insolubili.

9.3 Composti ionici formalmente derivati dagli acidi: i sali

9.3.1 Sali binari

Nei sali binari i legami ionici sono l'unico tipo di legame e generalmente appartengono a questa categoria i solfuri, i seleniuri e gli altri sali calcogeni. Generalmente solubili, i sali binari con elementi alcanino-terrosi non sono molto solubili e quelli del gruppo 14 sono ancora meno solubili.

9.3.2 Sali ternari e più complessi

Molto più numerosi sono invece quelli ternari nei quali, oltre al legame ionico, c'è anche un legame covalente

9.4 Composti organici

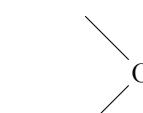
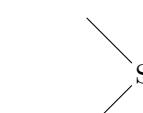
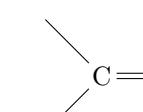
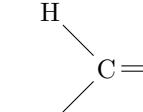
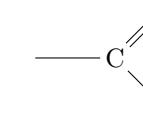
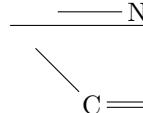
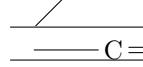
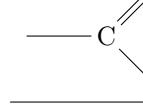
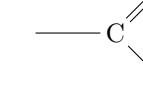
I composti organici formano le **sostanze organiche** caratterizzate da legami covalenti tra idrogeno e carbonio. La grande stabilità del legame C–C tende a far formare catene molto lunghe di carbonio.

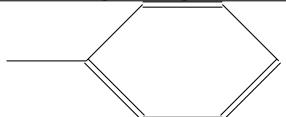
I composti organici prendono diversi nomi a seconda dei legami, della lunghezza della catena e della forma della catena o seconda dei **gruppi funzionali** a loro collegati.

Si chiamano **idrocarburi** divisi in **alifatici** o **aromatici** a seconda delle loro caratteristiche di legame. Si dividono ulteriormente a seconda del numero di legami dei carboni coinvolti: quando si hanno quattro legami si parla allora di **alcani**, altrimenti se fanno un legame doppio **alcheni** e se ne fanno un legame triplo **alchini**.

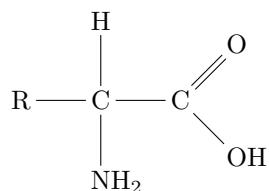
	Alcani	Alcheni	Alchini
Formula minima	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}

Gli alcani possiedono moltissimi isomeri soprattutto grazie al fatto che i gruppi funzionali possono attaccarsi alla catena principale di carbonio virtualmente ovunque. I **cicloalcani** sono degli idrocarburi formati da catena chiusa ad anello con formula minima uguale a quella degli alcheni. Dal momento che i legami π sono più deboli di quelli σ , gli alcheni ed gli alchini sono molto più instabili. Gli **idrocarburi aromatici** sono composti con struttura ad anello chiuso planare con legami σ tra gli atomi di carbonio e di idrogeno con orbitali π delocalizzati sopra e sotto l'anello. Di seguito i gruppi funzionali più comuni e dopo i sostituenti costituiti da atomi di carbonio ed idrogeno.

Gruppo	Nome	Composti
---X	Alogenio	Alogenuri
---OH	Ossidrile	Alcoli e fenoli
---SH	Solfidrile	Tioalcoli e tiofenoli
	Ossigeno etereo	Eteri
	Zolfo tioetereo	Tioeteri
	Carbonile	Chetoni
	Formile	Aldeidi
	Carbossile	Acidi carbossilici
---NH_2	Ammino	Ammine
	Immino	Immine
	Ciano	Nitrili
	Carbossiammidico	Ammidi
	Alcossicarbonile	Esteri

Gruppo	Nome
—CH ₃	Metile
—CH ₂ CH ₃	Etile
—CH ₂ H ₂	Alchile
—C=C—	Alchenile
—C=C—	Alchinile
	Fenile

All'interno di una catena carboniosa ci possono essere più sostituenti così come più gruppi funzionali; di grande interesse sono soprattutto gli **amminoacidi** ossia un gruppo amminico, un carbossilico, un idrogeno ed un sostituente:



9.5 Composti di coordinazione

9.5.1 Definizione

questi sono composti nei quali:

1. Un atomo centrale è circondato da altri atomi con cui forma legami covalenti polari;
2. Il numero di legami che forma è sempre maggiore del suo numero di ossidazione;
3. Gli atomi che si legano donano una loro coppia di elettroni da far finire nell'orbitale vuoto di questo atomo centrale;
4. L'identità di quelli solubili in acqua rimane inalterata in soluzione.

TODO PAGINA 280

9.6 Isomeria

L'isomeria strutturale degli idrocarburi non è un fenomeno raro nella chimica; tornando agli amminoacidi, anche essi presentano due isomeri: uno "destrorso" ed uno "mancino" a seconda se il sostituente si trova a destra o a sinistra del gruppo amminico: solo quelli levogiri ("mancini") sono utilizzati nelle cellule.

Esistono vari tipi di isomeria ma quando si parla di composti in cui atomi o gruppi di atomi possono occupare nella molecola posizioni diverse allora si parla di **isomeria configurazionale** ed **isomeria geometrica**.

Esiste anche un tipo di isomeria chiamata **isomeria ottica** che si riferisce alla proprietà di alcune molecole di avere un centro di simmetria interno o esterno alla molecola stessa. Le molecole che non hanno piani di simmetria interni sono chiamate **chirali**.

Due molecole le cui formule di struttura siano immagini speculari non sovrapponibili sono chiamate isomeri ottici o **enantiomeri**. Anche se sembrano diverse queste molecole, hanno proprietà fisiche e chimiche esattamente identiche ma si differenziano tra loro poiché fanno ruotare in senso diverso i fasci di luce polarizzati. Quando si mischiano insieme due sostanze che fanno ruotare di un certo grado la luce in un senso e di un certo grado nel senso opposto e facendovi passare un fascio di luce polarizzata non si vede alcuna modifica, allora siamo di fronte ad un **racemo**.

Quando inoltre due molecole che sono speculari ma non sovrapponibili, che se ruotate diventano sovrapponibili, allora prendono il nome di **diastereoisomeri**.

	Sc^{2+} VO^{2+}	Ti^{2+} V^{3+}	V^{2+} Cr^{3+}	Cr^{2+} Mn^{3+}	Mn^{2+} Fe^{3+}	Fe^{2+} Co^{3+}	Co^{2+} Ni^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
n elettroni d	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$S(\Delta < E)$	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2
$S(\Delta > E)$	1/2	1	3/2	1	1/2	0	1/2	1	1/2

Figura 9.6: Configurazioni ad alto (blu) e basso spin(arancione) di alcuni complessi ionici

9.7 Colore delle sostanze

Il colore dei solidi può essere osservato per trasparenza oppure per riflessione; nel primo caso la sostanza è attraversata dalla luce bianca ed assorbe alcune frequenze quantizzate lasciando passare le altre mentre per la riflessione dipende dalle proprietà della superficie della sostanza anche se le frequenze riflesse sono uguali a quelle della trasparenza. Sostanze come il vetro ed il diamante (se costituite da un solo cristallo senza imperfezioni) sono completamente trasparenti mentre le sostanze formate da molti cristalli tendono a non esserlo (come il sale) poiché disperdonno la luce in tutte le direzioni.

In generale le sostanze che sono colorate sono quelle le cui radiazioni riflesse e/o lasciate passare cadono proprio nell'intervallo della radiazione luminosa. I metalli in particolare sono in grado di assorbire un ampia gamma di radiazione luminosa data il loro ampio intervallo di stati elettronici eccitati e quindi, poiché ogni elettrone eccitato tende a tornare subito nel suo stato iniziale, riemette tutta la radiazione assorbita andando così a risultare completamente riflettenti.

9.8 Proprietà magnetiche delle sostanze

Ogni elettrone possiede un leggero campo magnetico intrinseco legato al suo spin il cui valore è:

$$\mu = 2.00232\sqrt{s(s+1)} \frac{he}{4\pi m_e} = 1.734 \frac{he}{4\pi m_e} = 1.724 \mu_B \quad (9.1)$$

La costante in frazione è chiamata **magnetone di Bohr** che esprime il momento magnetico per cui elettroni nello stesso orbitale hanno stesso modulo di momento ma con segno opposto.

Quando le sostanze hanno momento magnetico pari a zero sono chiamate **diamagnetiche** mentre le specie che possiedono elettroni spaiati sono **paramagnetiche** con numero di spin pari alla somma dello spin dell'elettrone. A temperatura ambiente queste proprietà magnetiche non sono visibili in quanto il moto casuale degli elettroni tende a mascherarle, tuttavia se poste all'interno di un campo magnetico allora viene **indotto** un momento magnetico proporzionale alla forza del campo e inversamente proporzionale alla temperatura. Una sostanza diamagnetica quindi tende ad essere spinta verso zone di minore intensità del campo magnetico mentre una sostanza paramagnetica viene attratta verso il punto di massima intensità.

Se si toglie il campo magnetico le sostanze paramagnetiche tornano ad essere diamagnetiche poiché l'energia cinetica dei dipoli li porta ad orientarsi in modo casuale, tuttavia le sostanze **ferromagnetiche** mantengono localmente (all'interno di **domini**) l'orientazione dei dipoli continuando a generare un campo magnetico anche dopo essere state tolte da un campo magnetico esterno poiché i singoli domini si allineano dando vita ad un campo magnetico che prima non c'era. Le sostanze **ferromagnetiche** invece hanno un campo magnetico naturale originato dalla combinazione di molecole paramagnetiche di tipi diversi e con elettroni spaiati.

Le sostanze paramagnetiche sono generalmente composti di coordinazione formati da metalli che hanno gli orbitali d semiriempiti e quindi con elettroni spaiati. Quando sono presenti molti elettroni (ma non tutti quelli necessari per riempire gli orbitali) allora essi possono disporsi in due modi: seguendo la regola di Hund (rimanendo spaiati e quindi dando origine ad una configurazione ad **alto spin**) oppure se la separazione è maggiore del guadagno energetico allora tenderanno ad assumere una configurazione tale per cui si disporranno negli orbitali già semiriempiti andranno a creare una configurazione con pochi elettroni spaiati (**basso spin**).

Capitolo 10

Termodinamica

10.1 Concetti di base

10.1.1 Entropia, entalpia e energia libera

La termodinamica è una delle branche fondamentali della fisica e che si applica pure alla chimica sebbene si trattata con una giustificazione intuitiva basata sull'osservazione microscopica e sulle implicazioni chimiche. Nella termodinamica si considera il contributo all'abbassamento dell'energia totale del sistema che è non può essere correlato solo alle variazione dell'**energia interna** ΔU . Se si cede calore a un gas si fa aumentare l'energia cinetica delle particelle che lo compongono, aumentandone la temperatura; tuttavia se il volume rimane costante, allora deve anche aumentare la pressione (oppure il contrario). Per cui tenendo conto anche della teoria cinetica dei gas si chiama la variazione di energia interna (i cui contributi sono ΔU e $P\Delta V$ (ossia la produzione eventuale di lavoro meccanico)) come variazione di **entalpia** ΔH .

L'**energia libera** è la grandezza che il sistema tende a minimizzare in una trasformazione e si definisce come

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (10.1)$$

dove $-T\Delta S$ è il contributo a raggiungere la configurazione di particelle statisticamente più favorevole. In questa definizione ΔS è la variazione della funzione di stato chiamata **entropia**.

Una trasformazione è **spontanea** quando tende a far abbassare l'energia libera. Il **calore** è un mezzo con cui l'energia può essere scambiata tra due sistemi mentre il **lavoro** è una forma di energia che il sistema scambia con l'ambiente durante la trasformazione. Detto questo si enunciano le leggi della termodinamica:

1. Se due sistemi sono in equilibrio termico con un terzo, allora sono in equilibrio anche tra loro;
2. L'energia non si crea né si distrugge ma può solo cambiare forma e l'energia totale dell'Universo è costante;
3. L'entropia di un sistema isolato non in equilibrio aumenta e raggiunge un massimo quando il sistema raggiunge l'equilibrio;
4. Se la temperatura di un sistema si avvicina allo zero assoluto, la sua entropia diminuisce fino a zero o fino ad un valore molto piccolo.

10.1.2 Informazione, ordine e disordine

L'energia può essere ripartita tra le particelle in moltissimi modi (**stati**) e a sua volta si possono anche ottenere delle permutazioni tra i valori energetici delle particelle chiamati **microstati** e l'entropia è correlata direttamente al numero di questi microstati:

$$S = k_N \ln W \quad (10.2)$$

Dove W è il numero di microstati (1 per un cristallo perfetto). Il concetto di microstato è strettamente legato sia alla temperatura che alla posizione delle particelle per cui in gas per ogni valore di T , P e

V ci sono tantissimi microstati: più grande è il numero di microstati e più "disordinato" è il sistema e quindi si ha una perdita di informazioni sullo stato effettivo del sistema. E' per questo che l'entropia è definita anche come la "misura del disordine" poiché il disordine è rappresentato dall'alto numero di microstati delle particelle di una sostanza. L'entropia quindi nelle sostanze ha la seguente gerarchia: solido < liquido < gas, ed il suo valore zero corrisponde alla situazione ideale secondo la quale si hanno zero microstati.

10.2 Capacità termica

L'aumento di temperatura di una sostanza dipende sia dal calore ceduto che da una proprietà del materiale chiamata **capacità termica** per cui:

$$\Delta T = \frac{q}{C} \quad (10.3)$$

Questa è una proprietà estensiva della materia per cui dipende dalla sostanza e dalla sua quantità; esiste anche un la **capacità termica molare** che è propria di una mole di sostanze.

La capacità termica di una sostanza dipende anche dalla pressione: mentre nei solidi e liquidi non è apprezzabile l'espansione termica, i gas tendono ad utilizzare parte dell'energia fornitegli per espandersi e per questo la capacità termica a pressione costante è maggiore di quella a volume costante. Per un gas ideale si ha:

$$\begin{aligned} C_P &= \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta U + P\Delta V}{\Delta T} \\ C_V &= \frac{\Delta U}{\Delta T} \\ C_P &= \frac{\Delta U}{\Delta T} + nR = C_V + nR \end{aligned} \quad (10.4)$$

La **capacità termica molare a pressione costante** è quindi

$$C_P = C_V + R \quad (10.5)$$

Essendo per la teoria cinetica dei gas l'energia cinetica l'unica energia interna, allora un aumento di energia a volume costante porta ad aumento di energia cinetica:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{3}{2\Delta T}R = \Delta U, \Rightarrow \\ C_V &= \frac{3}{2}R \end{aligned} \quad (10.6)$$

Per i gas biatomici vi è anche un'energia cinetica rotazionale degli atomi attorno al loro baricentro, il che porta a dare i seguenti valori:

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{5}{2}R \\ C_P &= \frac{7}{2}R \end{aligned}$$

Le molecole triatomiche invece hanno tre componenti rotazionali e dunque:

$$C_P = 4R$$

La **legge di Dulong e Petit** permette di calcolare la capacità termica molare di un solido ideale costituito da atomi disposti con regolarità in un reticolo cristallino data da $C_P = C_V = 3R$.

10.3 Transizioni di stato spiegate con il modello microscopico dei gas

10.3.1 Entalpia, entropia, energia libera ed evaporazione di un liquido

Qualunque sostanza tende ad evolversi nel tempo e a cambiare il proprio stato; dal punto di vista di minima entalpia, è favorita la condensazione ad uno stato solido in quanto l'energia cinetica delle particelle si abbassa.

Un gas in equilibrio con la sua fase liquida risente di una pressione costante a temperatura costante chiamata **tensione di vapore**: nel caso di un liquido in un barattolo, le particelle del liquido devono vincere la forza di reciproca attrazione per diventare gassose, il che richiede energia ed è quindi un processo **endoentalpico** anche se l'entropia favorisce questo processo fino al raggiungimento della tensione di vapore.

Il passaggio da liquido a gassoso causa un aumento di entalpia e anche un aumento di entropia; all'inizio del processo l'aumento del prodotto TS è massimo, poi tende a ridurre il suo incremento fino a che non si arriva alla fase di equilibrio $TS = \Delta H$. Il tutto avviene senza variazione di energia libera poiché nella situazione di equilibrio si ha che $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$. In un sistema a temperatura costante si hanno alcune particelle che hanno un'energia cinetica maggiore a quella di legame e quindi tendono a staccarsi da liquido ed entrare in fase gassosa. Se non ci fosse un termostato il liquido si raffredderebbe, altrimenti continuerebbe a rimanere alla stessa temperatura e quindi la frazione di molecole tali che $E_{cin} > E_{inter}$ è costante. Si raggiunge dunque un equilibrio **dinamico** nel quale alcune molecole di gas tornano liquide le quali sono bilanciate dalle molecole liquide che tornano gassose.

10.3.2 Il campo di esistenza di un liquido

La tensione di vapore non dipende dallo spazio a disposizione del gas, dalla superficie di separazione liquido-gas ma aumenta all'aumentare della temperatura non solo perché il gas aumenta la propria energia cinetica ma anche perché cresce la sua quantità per unità di volume. La dipendenza dalla tensione di vapore dalla temperatura è espressa dalla seguente legge di Clausius-Clapeyron :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}^o}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (10.7)$$

Questa equazione ci indica che la diminuzione della pressione al diminuire della temperatura è maggiore per quelle sostanze che hanno maggiore entalpia di vaporizzazione, ossia che hanno legami intermolecolari più forti.

Se l'evaporazione del liquido avviene in un recipiente aperto lo spazio a disposizione della fase gassosa è infinito e la pressione parziale del gas non raggiunge mai il valore della tensione di vapore e quindi $T\Delta S$ sarà sempre maggiore e porterà all'evaporazione totale. Se l'evaporazione avviene velocemente la temperatura del liquido diminuisce rispetto a quella ambiente poiché è più veloce la sottrazione del calore dal liquido dovuta all'evaporazione.

Se invece si mantiene il vuoto in un contenitore con un liquido dentro, allora si ha il processo di **ebollizione** durante il quale le molecole del liquido passano allo stato gassoso dentro il liquido.

La temperatura alla quale la tensione di vapore è una atmosfera è chiamata **temperatura normale di ebollizione** e rimane costante durante tutto il processo di ebollizione.

10.3.3 Transizione solido-gas

I criteri discussi per la trasformazione liquido-gas possono essere estesi anche alla trasformazione solido-gas.

Dal momento che i solidi hanno energia potenziale minore in valore assoluto rispetto ai gas, il processo di trasformazione solido-gas è sfavorito dal punto di vista entalpico ma non dal punto di vista entropico poiché in un solido ci saranno sempre delle particelle che avranno un $E_{cin} > E_{inter}$ e quindi si definisce anche qui una **tensione di vapore del solido** che aumenta sempre con la temperatura ma è minore di quella dei liquidi a causa dei legami più forti.

La temperatura alla quale la pressione del gas in equilibrio col solido è di una atmosfera si chiama **temperatura normale di sublimazione**, il processo di sublimazione consiste nella rottura del reticolo cristallino e al passaggio allo stato gassoso. Solo alcune sostanze tuttavia sublimano, molte

di esse passano invece allo stato liquido col processo di **fusione** ma tutte possono sublimare se la pressione esterna è minore della tensione di sublimazione.

10.3.4 Transizione solido-liquido

La temperatura a cui avviene questa transizione è chiamata **temperatura di fusione** ed in queste condizioni la tensione del solido è uguale a quella del liquido e l'aumento entalpico ed entropico sono piccoli poiché non si perde molta energia nei legami e non è così caotico come nel passaggio allo stato gassoso.

10.4 Entalpie di vaporizzazione, sublimazione e fusione e proprietà strutturali

Si definisce **entalpia molare standard di vaporizzazione** (ΔH_{vap}^o) la variazione di entalpia necessaria per vaporizzare una mole di liquido, la quale dipende strettamente dalla forza di legame intermolecolare.

Si definisce invece **entalpia molare standard di sublimazione** (ΔH_{subl}^o) la variazione di entalpia necessaria per sublimare una mole di sostanza alla temperatura normale di sublimazione, che si può esprimere come l'energia di legame delle molecole di un solido poiché corrisponde al lavoro meccanico di espansione per mole di sostanza dallo stato solido a quello gassoso.

L'**entropia molare standard di sublimazione** (ΔS_{subl}^o) non è molto differente da sostanza a sostanza per cui si ricavano indicazioni sulle forze che agiscono allo stato solido.

L'**entalpia molare standard di fusione** (ΔH_{fus}^o) è definita in modo analogo alle entalpia di vaporizzazione e sublimazione ed è il calore che bisogna fornire per fondere una mole di sostanza. Dal momento che l'energia potenziale di un liquido non è trascurabile come quella di un liquido allora l'entalpia di fusione e la temperatura di fusione sono indice di come variano le forze di coesione sono in sostanze con caratteristiche simili.

Tuttavia anche in quelle sostanze in cui la temperatura di fusione è molto bassa rispetto a sostanze simili (come nel caso del mercurio) le temperature di ebollizione sono comunque molto alte poiché le forze di coesione sono molto forti e che si mantengono pressoché inalterate allo stato liquido.

10.5 Diagrammi di stato a un componente

I valori di temperatura e pressione per cui una sostanza è stabile a stato solido o liquido si chiama **diagramma a stato**. Sul diagramma di stato vi sono tre linee: la curva di equilibrio tra solido e liquido che è verticale(ad alte temperature inizia a diventare una curva), la curva di equilibrio solidogassoso e la curva di equilibrio liquido-gassoso. Inoltre sono presenti due punti: il **punto triplo** nel quale tutte e tre le fasi sono in equilibrio ad una certa temperatura ed ad una certa pressione e il punto a cui giunge la curva di equilibrio liquido-gas a partire dal punto triplo ossia il **punto critico** in cui la tensione di vapore è così grande che il gas assume la densità del liquido e le due fasi non sono più distinte. Sopra alla *temperatura e pressione critici* si ha un **fluido supercritico**

10.5.1 Diagramma si stato di H_2O e CO_2

10.6 La transizione liquido-vapore in un sistema di due liquidi completamente miscibili

La tensione di vapore di una miscela omogenea ideale di due liquidi completamente miscibili è la somma della tensione di vapore moltiplicato per la frazione molare x (**legge di Raoult**):

$$P = x_1 P_1^o + x_2 P_2^o \quad (10.8)$$

Con la legge di Raoult e quella di Dalton si ottiene la frazione molare di un componente nella fase vapore: che è in equilibrio con con il liquido di composizione x :

$$g_1 = x_1 \frac{P_1^o}{P_{tot}} \quad (10.9)$$

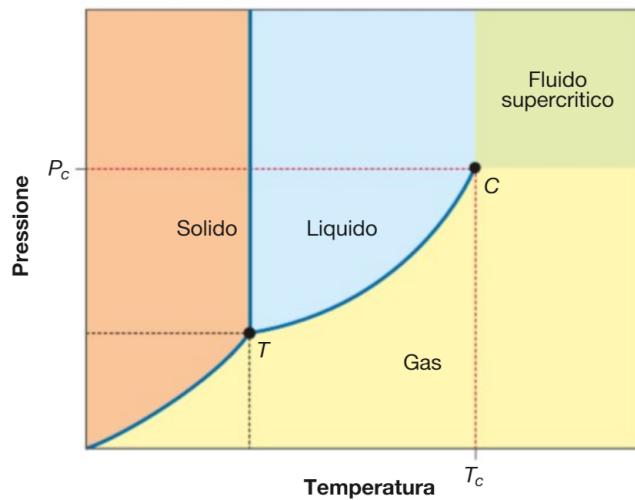


Figura 10.1: Diagramma a stato di una sostanza generica

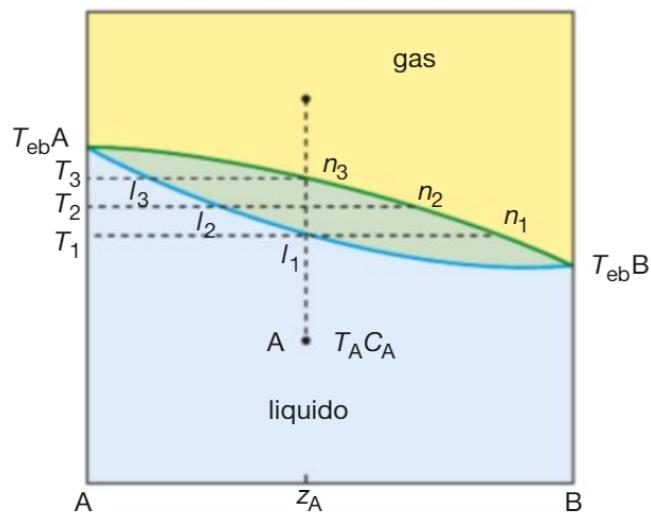


Figura 10.2: Diagramma a stato di due liquidi completamente miscibili, la linea verde rappresenta la curva del vapore, sopra la quale è completamente gassosa la soluzione e quella blu la curva del liquido sotto la quale la soluzione è completamente liquida.

10.6.1 Miscele azeotropiche

Una soluzione liquida a due componenti può deviare così tanto dal comportamento ideale che gli equilibri possono avere un minimo o un massimo, la soluzione che ha la massima temperatura è chiamata **miscela azeotropica**: essa è in equilibrio alla temperatura di ebollizione con un vapore della medesima composizione.

Queste miscele oltre ad avere un punto di minimo e di massimo, permettono di separare liquidi completamente miscibili tra di loro.

10.7 Le soluzioni ideali e le proprietà colligative

10.7.1 Tensione di vapore delle soluzioni poco volatili: innalzamento ebullioscopico e abbassamento crioscopico

Fra i sistemi reali è utile esaminare il comportamento di soluzioni diluite ottenute da soluti solidi o comunque poco volatili rispetto al solvente ($P_1 \ll P_2$) per cui il prodotto con P_1 è trascurabile e l'equazione di Raoult diventa:

$$P = x_2 P_2 \quad (10.10)$$

la tensione di vapore è sicuramente minore della soluzione minore di quella del solvente puro e l'abbassamento della tensione è uguale alla frazione molare del soluto (poiché x_2 è minore di 1):

$$\frac{P_2 - P}{P_2} = x_1 \quad (10.11)$$

L'effetto dell'aggiunta di un soluto non volatile è quella di spostare la curva di equilibrio solido-gas verso temperature più alte. (**innalzamento ebullioscopico**) poiché si abbassa la tensione di vapore mentre la curva solido-liquido si sposta verso temperature più basse (**abbassamento crioscopico**). Sono vere poiché un soluto non volatile ha interazioni più forti con il solvente rispetto ai legami intermolecolari(come nel caso dell'acqua).

La relazione tra queste due e la concentrazione molale della soluzione è ricavabile dalla precedente ed è data:

$$\Delta T_{eb} = i K_{eb} b \quad (10.12)$$

$$\Delta T_{cr} = i K_{cr} b \quad (10.13)$$

dove b è la concentrazione della soluzione in mol kg^{-1} ed i è il coefficiente **Van't Hoff** che indica il rapporto tra la concentrazione della sostanza considerata b della specie e la concentrazione di particelle della specie in soluzione. Le costanti K_{eb} e K_{cr} sono caratteristiche di ogni dato solvente e non variano al variare del soluto e si chiamano **costante ebullioscopica molale** e **costante crioscopica molale**.

10.7.2 La pressione osmotica

Alcune membrane hanno dei pori che permettono l'attraversamento solo di sostanze molto piccole come l'acqua, sono chiamate allora **membrane semipermeabili** ed il passaggio si chiama invece **osmosi**. Mettendo in contatto una soluzione ed un solvente che è in grado di passare questa membrana si osserva un innalzamento della soluzione rispetto al solvente considerato; il processo termina solo quando la pressione idrostatica si bilancia con la differenza di altezza dei liquidi. Questo processo avviene poiché è favorito dall'entropia poiché un sistema diluito è meno ordinato di uno più concentrato.

La pressione osmotica π è definita allora come la pressione da applicare sulla superficie della soluzione quando è in contatto con un solvente attraverso una membrana semipermeabile affinché non avvenga l'osmosi.

$$\pi = i c R T \quad (10.14)$$

L'unica costante sconosciuta è c , la quale è la **concentrazione di quantità di sostanza**. Come le altre proprietà colligative la pressione osmotica dipende solo dalla quantità di soluto e non dalla sua natura chimica. Due soluzioni con la stessa pressione osmotica si dicono **isotoniche**

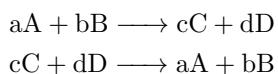
Capitolo 11

Equilibrio chimico e termodinamica delle reazioni

11.1 La termodinamica delle reazioni

11.1.1 I parametri termodinamici delle trasformazioni chimiche

Quando un sistema è chiuso, allora esso non scambia materia con l'ambiente; considerate le seguenti reazioni



Entrambe le reazioni possono avvenire fino a quando l'entropia non minimizza l'energia del sistema. Questa posizione, chiamata **equilibrio dinamico**, le reazioni evolvono per in modo tale da far **diminuire l'energia libera del sistema**, ovvero a far sì che ΔG relativo sia minore di zero. Ci aspetta invece che l'entropia raggiunga un picco e poi scenda nuovamente, poiché la miscela è più disordinata quando è composta al 50% di prodotti e al 50% di reagenti, mentre l'entalpia tende sempre a scendere.

Dal momento che vale la relazione $G = H - TS$ allora anche G avrà un minimo, che è più a destra rispetto al minimo della funzione entropica (ossia quando l'entropia è massima) poiché il termine H continua a scendere. Dove $\Delta G = 0$ il sistema è in equilibrio.

11.1.2 Entalpia standard di una reazione

Il calore sviluppato o assorbito da un sistema durante un trasformazione di una mole di sostanza alla temperatura di 25° è pari a una variazione chiamata ΔH° ossia **entalpia molare di reazione**. Quando invece si forma una mole di composto partendo dalle sostanze elementari, con tutti i reagenti e prodotti a condizioni standard, allora si chiama **entalpia molare standard di formazione ΔH_f°** , che concettualmente è uguale a zero poiché altrimenti varierebbe la concentrazione di sostanze, il suo valore standard anche in presenza di forme allotropiche è quello più stabile. Un valore negativo contribuisce alla stabilità dei composti rispetto alle sostanze elementari. L'Entalpia di trasformazione è indipendente dal cammino percorso ed è quindi una funzione di stato che dipende solo dai parametri iniziali e finali (**legge di Hess**).

11.1.3 Entropia standard di reazione

Analogamente all'entropia, le condizioni standard dell'entropia assoluta sono convenzionalmente riferite ad 1 bar e 25°. A differenza dell'entalpia standard delle sostanze elementari, l'**entropia assoluta** è diversa da zero. Essa aumenta al diminuire della pressione e all'aumentare della temperatura. L'entropia assoluta è quindi definita come la differenza tra l'entropia dei prodotti meno quella dei reagenti:

$$\Delta S_{\text{reazione}}^\circ = \sum_{i=1}^n c_i S_{i(\text{prodotti})}^\circ - \sum_{i=1}^n c_i S_{i(\text{reagenti})}^\circ. \quad (11.1)$$

Come da teoria, l'entropia misurata delle sostanze gassose è maggiore della corrispettiva liquida. Inoltre l'entropia diminuisce aumentando la complessità della molecola e la forza dei legami.

11.1.4 L'energia libera standard di una reazione

Come nelle trasformazioni di fase, anche nelle trasformazioni liquide si ha variazione di **energia libera del sistema** che determina se i reagenti si trasformano nei prodotti e viceversa. Il **principio di minima energia** dipende e fa riferimento solo al sistema per cui $\Delta G < 0$ fino a che $\Delta G = 0$, analogamente l'energia libera è data da:

$$\Delta G_{(reazione)}^o = \sum_{i=1}^n c_i \Delta G_{fi(prodotti)}^o - \sum_{i=1}^n c_i \Delta G_{fi(reagenti)}^o \quad (11.2)$$

dove ΔG_f^o è l'**energia libera di trasformazione** di ciascun composto, partendo dalla definizione di ΔH_f^o .

I Composti che hanno $\Delta G_f^o < 0$ sono stabili nel senso che non si dissociano spontaneamente nelle rispettive sostanze elementari.

11.1.5 Energia libera di una reazione e temperatura

Quando una reazione avviene a temperatura diversa da quella standard e con pressione di ciascun reagente e prodotto diversa da un bar l'energia libera di reazione a condizione ambiente l'energia libera non è più standard ma le differenze di entropia ed entalpia non sono grandi e quindi si possono considerare standard entro un certo intervallo di temperature:

$$\Delta G^o(T) = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (11.3)$$

11.2 L'aspetto fenomenologico dell'equilibrio

11.2.1 La costante di equilibrio come manifestazione dell'energia libera

Si può dimostrare che la dipendenza dall'energia libera di una qualunque sostanza gassosa è data dalla seguente:

$$G(P, T) = G^o(T) + RT \ln(P) \quad (11.4)$$

Poiché $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ allora si può scrivere:

$$\Delta G(T, P) = \Delta G^o(T) + RT \ln(Q) \quad (11.5)$$

dove Q è il **quoziente di reazione** ossia il rapporto del prodotto delle pressioni dei prodotti ed il prodotto delle delle pressioni dei reagenti elevate al coefficiente stechiometrico alle condizioni standard:

$$Q = \frac{\prod_i^{prodotti} p_i^{c_i}}{\prod_i^{reagenti} p_i^{c_i}} \quad (11.6)$$

Il valore del quoziente di reazione all'equilibrio prende il nome di **costante di equilibrio** K_p :

$$\Delta G^o(T) = -RT \ln K_p \quad (11.7)$$

Questa relazione ci permette di sapere quanto una reazione è spostata rispetto alla condizione di equilibrio ed il valore di ΔG necessario per raggiungerlo.

11.2.2 L'uso della costante di equilibrio ed i suoi formalismi

La costante di equilibrio della reazione è esprimibile anche mediante la concentrazione della quantità di sostanza utilizzando l'equazione di stato ideale:

$$K_p(RT)^{-\Delta n} = K_c = \frac{\prod_i^n [Prodotti]_{eq}^{c_i}}{\prod_i^n [Reagenti]_{eq}^{c_i}} \quad (11.8)$$

Il pedice eq sarà sottinteso in base al contesto della reazione. Il valore della costante di equilibrio dipende soprattutto dal simbolismo utilizzato per scriverla: il valore di K_{eq} dipende solo dalla temperatura ma non dal resto.

Un'altra grandezza utile è il **grado di dissociazione** di una sostanza: ossia il rapporto tra la quantità di sostanza che si è dissociata all'equilibrio e quella presente dall'inizio della reazione, ossia il la **frazione molare** della sostanza che si dissocia:

$$\alpha = \frac{n_{A_{iniziale}} - n_{A_{eq}}}{n_{A_{iniziale}}} = \frac{c_{A_{iniziale}} - c_{A_{eq}}}{c_{A_{iniziale}}} = \frac{p_{A_{iniziale}} - p_{A_{eq}}}{p_{A_{iniziale}}} \quad (11.9)$$

11.2.3 Gli effetti di perturbazione esterne sullo stato di equilibrio di una reazione: il principio di Le Chatelier-Braun

Se uno dei parametri che determinano le condizioni di equilibrio cambiano in una reazione, allora il **principio di Le Chatelier-Braun** afferma che il sistema **si oppone alla modifica apportata** tendendo a minimizzarne gli effetti cercando un nuovo stato di equilibrio.

Capitolo 12

Equilibri acido-base

12.1 Equilibrio chimico in fase liquida

Per molte specie chimiche pure allo stato liquido si osserva un'equilibrio con altre specie chimiche liquide, e molto interessanti sono gli equilibri con gli atomi di idrogeno, i quali possono passare da una molecola all'altra secondo il processo di **autoprotolisi**, l'autoprotolisi più importante è quella dell'acqua e la sua costante di equilibrio si scrive come:

$$K_{eq} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Il prodotto ionico dell'acqua è dato come il prodotto delle specie al numeratore:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

In una soluzione con l'acqua come solvente e aumenta la quantità di H_3O^+ allora la soluzione assume un carattere acido, altrimenti se aumenta la quantità di OH^- la soluzione assume un carattere basico.

12.2 Equilibri acido-base

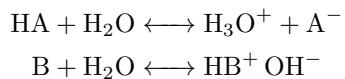
12.2.1 Equilibri secondo Lowry e Bronsted

Si definisce acido qualunque sostanza che sia capace di cedere protoni e base una sostanza che riceve protoni.

Un'acido agisce come tale se e solo se c'è una base e viceversa ed il prodotto della loro reazione è sempre un acido + una base. La stessa reazione di autoprotolisi dell'acqua è una reazione di Lowry poiché una molecola di acqua si comporta come acido e l'altra come base

12.2.2 Reazione con l'acqua degli acidi e basi di Lowry-Bronsted

L'equilibrio acido-base risponde alle leggi dell'equilibrio chimico le equazioni tipo acide e basiche sono:



Si misura con la legge d'equilibrio la tendenza di una reazione ad essere acida con la seguente costante:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (12.1)$$

e per la base:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HB}^+]}{[\text{B}]} \quad (12.2)$$

Le costanti sono utilizzate per misurare la **forza** di un acido o di una base ossia la loro tendenza a cedere ioni H^+ all'acqua o da acquistarla rispettivamente.

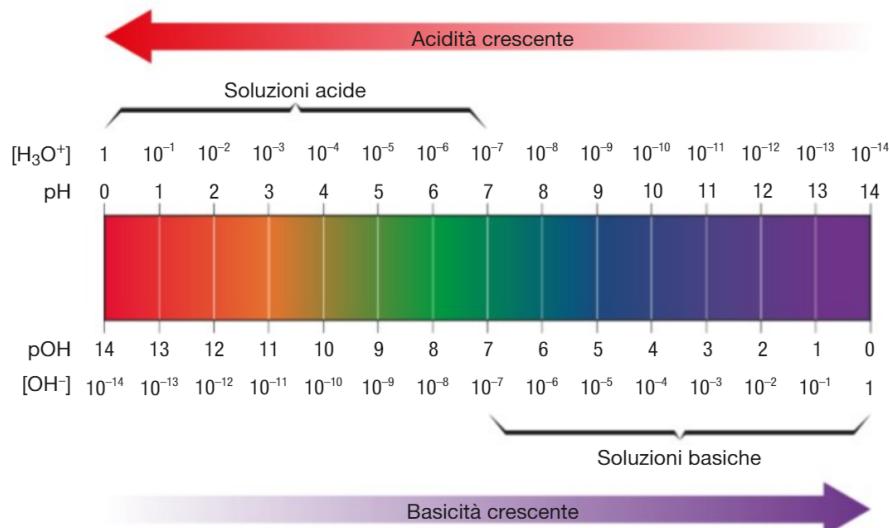


Figura 12.1: La scala del pH e del pOH delle soluzioni acque

12.2.3 Il pH e pOH

I simboli pH, pOH e pK indicano il logaritmo cambiato di segno di un numero uguale a quello che esprime la concentrazione di $mol\ dm^{-3}$ di H^+ , OH^- e K.

Una soluzione neutra ha pH, pOH = 7 (ossia $10^{-7} mol\ dm^{-3}$), sono possibili sulla scala anche valori di pH < 0 e > 14 anche se le leggi dell'equilibrio non sono più valide per soluzioni molto concentrate.

12.2.4 Livellamento della forza degli acidi e delle basi in acqua

Tutti gli acidi con $K_a > 1$ danno origine alla stessa concentrazione di H_3O^+ poiché in acqua queste risultano **livellate** e quindi H_3O^+ è l'acido più forte in acqua. Lo stesso vale per la base OH^- . L'intervallo di pH di un solvente è chiamato dunque **finestra di discriminazione acido-base**.

12.2.5 Aspetti degli equilibri acido-base in acqua

Nel caso di acidi e basi forti, il contributo dell'autoprotolisi si calcola conoscendo la concentrazione di dell'acido:

$$K_w = (c_{HA} + x)x \quad (12.3)$$

Dove x è la concentrazione di $H_3O^+ = OH^-$. Quando $c_{AH} = 1 \cdot 10^{-7}$ allora il contributo dell'autoprotolisi non è più trascurabile e va considerato nella formula poiché gli acidi e basi forti reagiscono completamente con l'acqua.

Quando siamo invece in presenza di acidi e basi deboli allora $pH > pc_{HA}$ e lo stesso vale per le basi. Per questo si definisce il **grado di dissociazione** di un acido debole, ossia il rapporto tra la quantità che è dissociata (che ha reagito con l'acqua) ossia la frazione molare dell'acido o della base che all'equilibrio ha reagito con l'acqua:

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{[acido]} \quad (12.4)$$

Un acido debole ha quindi come concentrazione:

$$K_a = \frac{x^2}{c_{HA} - z} \quad (12.5)$$

Dove x è la concentrazione di H_3O^+ .

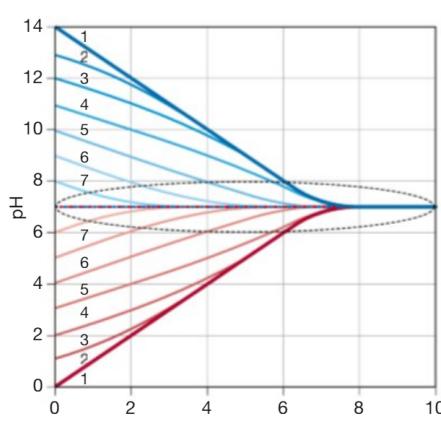


Figura 12.2: pH di soluzioni acide (rosso) e soluzioni basiche (blu) in funzione del cologaritmo della concentrazione dell'acido o della base (pc)

12.2.6 Reazione fra K_a e K_b di una coppia coniugata acido-base

Sciogliendo un acido forte in acqua ed aggiungendo la sua base coniugata, un acido è tanto forte quanto è forte la reazione della sua base coniugata con l'acqua.

$$K_a K_b = K_w \quad (12.6)$$

12.2.7 Reazioni acido-base

I valori di K_a e K_b indicano quanto è spostata la reazione e servono a trovare la costante di equilibrio di una qualsiasi reazione acido-base, se le loro costanti sono > 1 allora hanno reagito con l'acqua in modo quantitativo allora si ha una costante di equilibrio molto grande $K_{eq} = K_w^{-1}$. Un acido reagisce effettivamente con qualunque base che sia meno debole(ossia che abbia K_b più grande) della propria base coniugata. Tanto maggiore è il K_b e più la reazione è spostata a destra ed in generale una reazione è spostata a destra se:

$$K_a K_b > K_w \quad (12.7)$$

L'interazione tra un acido ed una base forte avvengono principalmente tra H_3O^+ e OH^- generati in quanto queste specie reagiscono fortemente con l'acqua; se invece sono acidi o basi deboli, allora interagiscono di più tra di loro poiché interagiscono meno con l'acqua (questo non influisce sul raggiungimento dell'equilibrio).

12.2.8 Acidi poliprotici e basi poliacide

Gli acidi che hanno la possibilità di cedere più di uno ione H^+ hanno tendenza decrescente a cedere all'acqua i protoni successivi al primo e si chiamano **poliprotici** e danno luogo a tanti equilibri con l'acqua quanti protoni possono cedere (ognuno con un K_a diverso tale che $K_{a_1} > \dots > K_{a_n}$), i quali esistono tutti simultaneamente in medesima concentrazione nella medesima soluzione. La costante **complessiva** di un acido poliprotico o di una base poliacida è data dal prodotto delle costanti a cui possono dare vita:

$$K_c = K_{a1} \cdot \dots \cdot K_{an} \quad (12.8)$$

12.3 Applicazioni degli equilibri acido-base

12.3.1 Acidi e basi polifunzionali

Facendo reagire l'acido H_2SO_4 con l'acqua si ottengono due reazioni; per cui chiamato x la concentrazione di H_3O^+ e HSO_4^- proveniente dal primo equilibrio e con y la concentrazione proveniente dal secondo equilibrio, allora si possono ottenere le concentrazioni

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} = \frac{(x+y)(x-y)}{c_{\text{H}_2\text{SO}_4} - x} \\ K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(x+y)y}{x-y} \end{array} \right.$$

Se $K_{a_1} \gg K_{a_2}$ allora si può utilizzare un altro metodo di calcolo per x ed y che dà un errore minore: la concentrazione di H_3O^+ è trascurabile al secondo membro e si può usare questo metodo anche quando K_{a_1}/K_{a_2} è dell'ordine di $10^4 - 10^5$. Lo stesso ragionamento e meccaniche si applicano anche per le basi.

Per quanto riguarda invece il calcolo del pH invece, vanno considerati entrambi i contributi (o più) degli acidi polifunzionali e quindi:

$$pH \sim \frac{(pK_{a_1} + \dots + pK_{a_n})}{n} \quad (12.9)$$

12.4 Le soluzioni tampone

Se si mettono in soluzione un acido ed una base coniugati in concentrazioni comparabili, per esempio mettendo in soluzione $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ e NaCH_3CO_2 il sistema all'equilibrio deve soddisfare:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} = 1.8 \cdot 10^{-5}$$

Poiché le concentrazioni simili e per la legge di Chatelier-Braun che tende a far regredire i prodotti degli acidi e delle basi, e poiché in acqua le reazioni sono spostate a sinistra, allora si scrive:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}$$

e quindi si arriva alla formula:

$$\text{pH} = pK_A - \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]} \right) \quad (12.10)$$

Questo tipo di soluzione è chiamata **soluzione tampone**: l'aggiunta di una piccola quantità di H_3O^- fa produrre una piccola quantità di acido coniugato alla base e viceversa una piccola aggiunta di OH^- fa produrre una piccola quantità di base coniugata facendo variare il pH di poco.

Essendo le concentrazioni all'equilibrio dell'acido e della base coniugati in un tampone non esattamente uguali alle concentrazioni stochiometriche, sciogliendo quantità uguali di acido il pH varia da 7 a pK dell'acido scelto e quindi

$$\text{H}_3\text{O}^+ = K_a \quad (12.11)$$

A seconda che il pK_a sia minore o maggiore di 7, allora il sistema dovrà fornire (tampone acido) o sottrarre (tampone basico) protoni all'acqua

12.5 Curve di distribuzione delle specie

Considerando la distribuzione in soluzioni di specie costituenti una coppia coniugata quando il pH assume certi valori in seguito all'aggiunta di acidi o basi forti, e prezzo come esempio la coppia del paragrafo scorso, si osserva che, con l'aggiunta di 1 mole per dm^3 di acido cloridrico, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ regredisce ulteriormente grazie all'acido forte per cui la dalla costante acida in presenza di una mole di H_3O^- :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \cdot 1.0}{1.0 \cdot 10^{-2} - [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}$$

Si ricava che il grado di dissociazione dell'acido è $\alpha = 1.8 \cdot 10^{-5}$ a pH = 0. Aumentando il pH mano a mano incrementa la frazione di acido dissociato fino a raggiungere il massimo di $x = 1$ a pH 7.

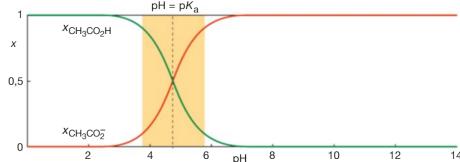


Figura 12.3: Curva di distribuzione della coppia acido-base considerata

12.6 Acidi e basi di Lewis

12.6.1 Definizione di acidi e basi di Lewis

Gli ossidi dei non metalli possiedono proprietà acide nonostante non corrispondano alla definizione di acido di Lowry, queste sostanze sono chiamate **acidi di Lewis**: sono delle specie che possono accettare in compartecipazione una coppia di elettroni da un'altra specie; sono basi invece le specie che in una reazione possono cedere una coppia di elettroni ad un'altra sostanza. L'ossidazione di un metallo è una reazione acido-base che per Bronsted-Lowry non lo è.

12.6.2 Gli equilibri coinvolgenti ioni complessi

Quando si aggiunge un legante ad una soluzione che contiene uno ione metallico, si ha un equilibrio che dipende dalla costante di equilibrio che in questo caso è chiamata **costante di stabilità** del complesso e la costante relativa alla reazione inversa di dissociazione dello ione complesso è chiamata invece **costante di instabilità** (ossia l'inversa).

Capitolo 13

Sistemi a più componenti e equilibri eterogenei

13.1 Equilibri eterogenei

13.1.1 Equilibri eterogenei implicanti gas

Nelle reazioni **eterogenee** si ha una costante di equilibrio data dal rapporto tra i prodotti ed i reagenti. Tuttavia essendo che le sostanze solide non mutano la costante di equilibrio che coinvolge la reazione sarà sempre il rapporto tra i reagenti ed i prodotti ma senza le componenti solide.

13.2 Dissoluzione di un soluto in solvente

13.2.1 Il meccanismo della solubilizzazione dei composti ionici

Questo processo si basa sulle proprietà strutturali del composto ionico e del solvente: dissolvendo NaCl in acqua, ogni atomo di Na ed ogni atomo di Cl sono circondati da sei molecole d'acqua secondo il processo di **solvatazione** (**idratazione** in questo caso). Dal punto di vista termodinamico il processo è molto più complicato perché in adesso non ci si spiega come possa la solubilità aumentare esponenzialmente all'aumentare della temperatura.

13.2.2 Termodinamica della solubilizzazione di una sostanza

La dissoluzione di un composto ionico in un solvente è schematizzata con il **ciclo di Hess**: distruzione del reticolo cristallino (con passaggio allo stato gassoso degli ioni) e idratazione degli ioni gassosi.

Il passaggio allo stato gassoso porta alla **dissociazione** ($\Delta H_{diss} = \Delta H_{ret}$) mentre al secondo stadio l'entalpia di idratazione è negativa che è circa uguale all'energia potenziale fra gli ioni e le molecole d'acqua che non porta variazione di lavoro né di energia cinetica.

L'**Entalpia di solubilizzazione** ΔH_{sol} è data da:

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_{ret} + \Delta H_{idr} \quad (13.1)$$

Mentre ΔH_{ret} è costante durante tutto il processo, il l'altro termine diminuisce in valore assoluto diventando meno favorevole anche se non è mai abbastanza grande da non permettere la solubilizzazione e per questo qualsiasi processo di solubilizzazione è **endoentalpico o endotermico**: Agitando una soluzione, l'energia cinetica viene impiegata nella solubilizzazione portando ad un abbassamento della temperatura della soluzione.

La capacità di disciogliere un soluto in un solvente è invece determinata dal contributo entropico: il quale è molto grande nel processo di dissoluzione e gli ioni vanno in soluzione fino a che $T\Delta S > \Delta H$. Mano a mano ΔS diminuisce sempre di più fino a che $\Delta H_{sol} - T\Delta S = 0$: il sistema raggiunge l'equilibrio e la soluzione è **satura**.

La solubilità di un solido ionico in un solvente dipende quindi l'entalpia relativa alla distruzione dei legami, di solvatazione e di dissoluzione giocano un ruolo fondamentale nel passaggio dallo stato solido a quello gassoso. Il termine ΔS aumenta all'aumentare della temperatura e quindi determina una solubilità maggiore.

13.2.3 Equilibri eterogenei in soluzione: il prodotto di solubilità

La costante di equilibrio prende il nome di **prodotto di solubilità** ed è una funzione della sola temperatura e la quantità di solido, come in ogni equilibrio eterogeneo non influisce sulla posizione di equilibrio ed il prodotto di solubilità è costante ad ogni temperatura (è il prodotto di degli ioni elevati ciascuno al coefficiente stechiometrico).

13.2.4 La dissoluzione di composti molecolari liquidi e solidi

Il meccanismo di dissoluzione dei composti molecolari è diverso da quelli ionici: l'interazione fra le molecole è di Van der Waals e quindi se è liquido-liquido l'entropia fa sì che sia solubile illimitatamente così come nelle interazioni gas-gas ma solo se i loro valori di ΔH_{sol} sono piccoli. Se i liquidi sono costituiti da molecole strutturalmente diverse, allora sono immiscibili. Questo perché il contributo favorevole ma negativo di ΔH dovuto alle interazioni soluto-solvente compensa solo in minima parte il contributo positivo ma sfavorevole di ΔH dovuto alla perdita soluto-soluto e solvante-solvante nella soluzione.

Se il soluto è un solido molecolare la solubilità ha un certo limite.

13.2.5 Solubilità di solidi covalenti polimeri e metalli

I solidi covalenti polimeri hanno grande entalpia di reticolare permette ai solidi di essere immiscibili così come i metalli nei liquidi (sono miscibili solo nel mercurio nel processo di *amalgama* il quale avviene anche tra solidi).

13.2.6 Solubilità di composti con legame a ponte idrogeno

Sostanze liquide in cui agiscono legami ad idrogeno sono fra loro miscibili spesso in tutte le proporzioni quando l'entropia di mescolamento supera la piccola entalpia.

13.2.7 Solubilità dei gas

Un gas non ha forze di interazione apprezzabili, quindi il processo di solubilizzazione di un gas è generalmente favorito dall'entalpia di solvatazione e la solubilizzazione della maggior parte dei gas è in processo **esoentalpico o esotermico**. L'entropia non favorisce la dissoluzione di un gas in un liquido poiché il gas passerebbe ad uno stato di disordine minore e inoltre potrebbe infilarsi nelle cavità del liquido dando ancora più ordine alla soluzione. Secondo la **legge di Henry** la solubilità dei gas è direttamente proporzionale alla loro pressione parziale. Con l'aumentare della temperatura diminuisce la solubilità di un gas a causa dell'aumento dei microstati e quindi dell'aumento di entropia.

13.2.8 Effetto della temperatura sulla solubilità

Per prevedere l'effetto dell'aumento della temperatura sulla solubilità occorre sapere se il processo di solubilizzazione all'equilibrio è endoentalpico o esoentalpico: a tale scopo si mette altro solvente e sciogliere altro soluto. Se la temperatura si innalza allora è endoentalpico, altrimenti è esoentalpico. Se il processo di solubilizzazione all'equilibrio è esoentalpico come nei gas, allora alla diminuzione dell'energia cinetica provoca altra solubilizzazione dei gas, allora si genera calore che si oppone a questa dissoluzione.

13.2.9 Ripartizione di un soluto fra solventi immiscibili

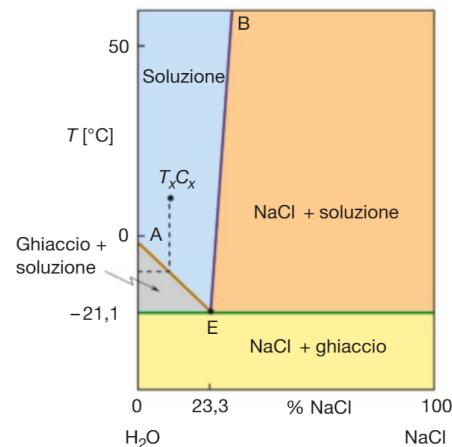
Quando una soluzione è aggiunta in un recipiente con un altro solvente immiscibile e viene agitata il soluto si ripartisce fra le due fasi liquide e la concentrazione sarà maggiore nel solvente in cui la sua solubilità è maggiore. Il rapporto tra le concentrazioni del soluto nelle due soluzioni è uguale al rapporto fra le solubilità è chiamato **costante di ripartizione** del soluto fra due solventi.

13.3 I diagrammi di stato a due componenti

13.3.1 Il diagramma H₂O-NaCl

Il diagramma di equilibrio solido-solido alla pressione di un'atmosfera del sistema acqua sale è dato dalla figura ???. I punti della curva EB rappresentano le temperature di equilibrio tra la fase liquida ed il solido formato da NaCl puro e quindi il tratto EB indica la dipendenza della solubilità ed il punto E è chiamato il **punto eutettico** e la temperatura e la composizione corrispondenti sono la **temperatura eutettica e composizione eutettica** e rappresenta il punto di equilibrio fra la soluzione, e le due fasi solide costituite da ghiaccio e cloruro di sodio.

Figura 13.1: Diagramma di stato Acqua-sale



13.4 I sistemi dispersi

13.4.1 Le dispersioni colloidali

Un **sistema omogeneo** è definito come un sistema all'interno del quale le proprietà chimiche e fisiche costanti per ogni volume piccolo a piacere. La **sospensione** di una sostanza insolubile in un dato solvente costituisce un **sistema eterogeneo**. Il passaggio da sospensione eterogenea a soluzione è idealmente un processo continuo: è possibile avere sospensioni o aggregati microscopici. In questo caso si parla **dispersioni colloidali**.

La fase disperdente può essere gassosa e liquida e la fase dispera solida, liquida o anche gassosa come i fumi o gli aerosol più comuni e sono elettricamente caricate respingendosi tra di loro.

L'energia potenziale delle particelle che riescono ad aggregarsi ha energia minore se è di forma sferica.

13.4.2 Sol e gel

Le dispersioni di particelle di sostanze solide in liquidi si chiamano sol. Se si sala un sol cioè se si aggiungono ioni positivi e negativi di un composto ionico le particelle micelle si scarico e quindi avviene la **flocculazione** o precipitazione della fase dispersa.

Le micelle di alcune sostanze specifiche formano una struttura tra di loro che occupa tutto il volume occupato prima dai sol e la fase disperdente è intrappolata al suo interno prendendo il nome di gel. Raffreddando un sol si ottiene un materiale liofilizzato che è simile ad un gel ma molto più fragile. Le proprietà dei colloidii invece sono molto peculiari in quanto sono diverse dai solidi in sospensione poiché rimangono omogeneamente distribuiti nella soluzione e possono rifrangere la luce secondo l'effetto Tyndal.

13.4.3 Emulsioni e schiume

Nelle **emulsioni** un liquido è disperso in un altro liquido. Generalmente queste emulsioni tendono a stratificarsi dopo molto tempo ma con l'aggiunta di una sostanza **tensioattiva** perché hanno la proprietà di abbassare la tensione superficiale di un liquido. Con la diminuzione della tensione superficiale le sostanze tensioattive possono formare una **schiuma** sulla superficie del liquido

13.5 Le soluzioni solide

Esistono anche le soluzioni solide (spesso ottenute mediante raffreddamento di soluzioni liquide): nei metalli esse si chiamano **leghe**, le quali sono formate da molecole di metalli diversi all'apparenza compatte. Un'altro tipo di soluzione solida è un atomo o ione sostituisce un altro simile all'interno di un cristallo di un composto.

Capitolo 14

Cinetica chimica

14.1 Aspetti termodinamici e cinetici di una reazione

I parametri ΔG° o K_{eq} di una reazione permettono di decidere se una reazione avviene o non avviene spontaneamente e quali sono le condizioni sperimentalmente che la favoriscono. L'aspetto termodinamico di una reazione non è tuttavia la sola proprietà che è necessario conoscere: la **velocità** è determinata dall'**aspetto cinetico**. Tutto dipende dalla costante di equilibrio: se essa è molto grande allora una reazione può essere molto lenta, altrimenti molto veloce.

14.2 La velocità di una reazione

14.2.1 La misura della velocità di reazione

La velocità di reazione è espressa come:

$$v_R(t) = \frac{d[R]}{dt} \quad (14.1)$$

Tutti i reagenti all'interno di una reazione hanno la stessa velocità di reazione per cui in una reazione generica del tipo $aA + bB \longleftrightarrow cC + dD$ la sua velocità al tempo t sarà data da:

$$v_R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

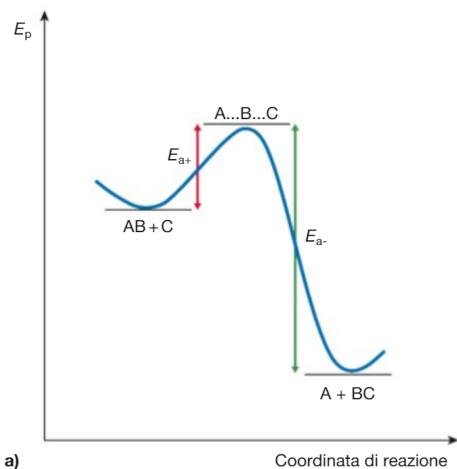
I reagenti hanno velocità negativa poiché diminuiscono mentre i prodotti positiva poiché vanno ad aumentare

14.3 Il meccanismo delle reazioni elementari

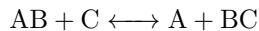
14.3.1 Teoria delle collisioni ed energia di attivazione

Il modello microscopico che descrive l'andamento di una reazione è quello della **teoria delle collisioni** che si basa sull'assunzione che per reagire e dar luogo a dei prodotti dei reagenti collidano tra di loro. Questa però è solo una condizione necessaria ma non sufficiente e la quantità di urti che si hanno si calcola mediante la teoria cinetica dei gas e solo una frazione è effettivamente utile per la generazione di prodotti (**urti efficaci**) poiché possiedono l'energia minima per far avvenire la reazione chiamata **energia di attivazione**. Facendo avvicinare due molecole AB e C si ottiene il grafico in figura ???. Durante l'avvicinamento si arriva allo **stato di transizione** in cui si forma un debole legame tra B e C ed in cui il legame tra A e B si è

Figura 14.1: Variazione dell'energia potenziale tra due molecole AB e C



indebolito dando quindi luogo alla reazione:



Solo le particelle che hanno $E_{cin} > E_{a+}$ possono dare luogo alla reazione, le altre non reagiscono a meno che non si fornisca calore al sistema.

Dalla teoria delle collisioni si ricava la velocità di reazione chiamata **legge cinetica**, la quale è \propto al numero degli urti tra le molecole, la quale è \propto alla concentrazione delle particelle.

14.3.2 Costante di velocità ed energia di attivazione

La costante di proporzionalità, k_+ è definita come **costante cinetica** o costante di velocità della reazione e tiene conto della frazione di molecole che possiedono quell'energia cinetica di attivazione della reazione, la quale aumenta all'aumentare della temperatura (a causa di una maggiore agitazione delle molecole).

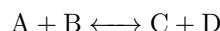
Reazioni che avvengono con solo uno stadio(monostadio) (ossia senza trasformazioni intermedie) prendono il nome di *bimolecolari* e si dice anche che la loro *molecolarità* sia di 2. La dipendenza della costante di velocità dall'energia di attivazione è data dalla:

$$k_+ = A e^{-\frac{E_{a+}}{RT}} \quad (14.2)$$

Dove A è il **fattore di frequenza** che dipende dalla frazione di urti favorevoli rispetto al totale.

14.3.3 Velocità della reazione inversa

Presi come esempio una reazione monostadio generica con molecolarità 2:



L'espressione della velocità per la reazione diretta è data dall'equazione differenziale di primo ordine:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_+[A][B]$$

Se K_{eq} è molto grande allora la velocità segue la stessa legge fino alla fine, altrimenti diventa importante anche la reazione inversa per cui la velocità di produzione di A diventa:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[C]}{dt} = k_- [C][D]$$

dove k_- è data da:

$$k_- = A e^{-\frac{E_{a-}}{RT}} \quad (14.3)$$

con A che è il fattore di frequenza della reazione e in questo caso si avrà che $E_{a-} > E_{a+}$ poiché ci sarà da superare una barriera energetica molto più forte per ottenere i reagenti dai prodotti. L'espressione generale della velocità di reazione durante tutta la reazione è dunque:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_+[A][B] - k_- [C][D] \quad (14.4)$$

14.3.4 Relazione tra costanti cinetiche e costante di equilibrio termodinamico

Se si sostituisce all'energia potenziale l'energia libera del sistema il grafico risultante(analogo a quello dell'energia potenziale) ci illustra bene la relazione fra l'aspetto cinetico e termodinamico delle reazioni. Le costanti di velocità possono essere espresse in funzione dell'energia libera di attivazione si ottiene come?????

14.4 Meccanismi delle reazioni a due o più stadi: i processi elementari

Considerata nuovamente la reazione generica, se la reazione è molto spostata a destra si può trascurare il contributo della reazione inversa e che A non possa reagire con B ma che debba prima trasformarsi in I; allora si tratta di una reazione a due stadi in cui il primo è più lento perché ha un'attivazione maggiore del secondo e quindi la velocità di reazione dipende interamente dalla velocità di formazione di I.

14.5 Molecolarità dei processi elementari ed ordine di reazione

14.5.1 Ordine di reazione

Generalmente, data una reazione del tipo:



la legge cinetica può essere espressa dall'equazione

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_+[A]^x[B]^y$$

queste costanti x ed y esprimono la **molecolarità dello stadio lento** e coincidono con i coefficienti stechiometrici dei reagenti che partecipano allo stadio lento: esse rappresentano l'**ordine della reazione** rispetto al componente A e al componente B; la somma x + y rappresenta l'ordine complessivo della reazione che può essere espresso da un numero intero o frazionario indipendente per ogni reazione.

14.5.2 Immaginare un meccanismo di reazione

Misurate sperimentalmente la velocità di reazione iniziale a diverse concentrazioni, si può spiegare ogni reazione che avviene semplicemente supponendo che avvengano delle mini reazioni al suo interno per portare il prodotto finale.

14.5.3 La costante di equilibrio della reazione nelle reazioni multistadio

La velocità delle reazioni è in realtà la risultante della velocità della reazione diretta meno quella inversa, per cui il rapporto tra la velocità della reazione diretta e la reazione inversa è sempre costante durante tutta la reazione. Inoltre se la reazione si può scomporre in più reazioni si può scrivere:

$$\frac{k_{+1}}{k_{-1}} \cdot \dots \cdot \frac{k_{+n}}{k_{-n}} = K_{eq} \quad (14.5)$$

14.6 Le leggi cinematiche integrate delle reazioni del primo e del secondo ordine

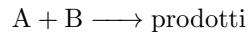
14.6.1 Cinetiche del primo ordine

Per conoscere la dipendenza dal tempo delle concentrazioni delle specie che prendono parte ad una reazione occorre integrare l'equazione per cui si ottiene per una reazione generica integrata:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_+[A] \Rightarrow -\log \left(\frac{[A]_t}{[A]} \right) = k_+ t \quad (14.6)$$

14.6.2 Cinetiche del secondo ordine

Dalla reazione del secondo ordine:



la legge cinetica ci da:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

L'integrazione nel caso in cui $[A] = [B]$ perché si ha che:

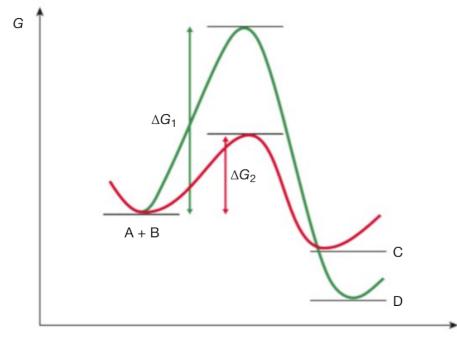
$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = -kt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad (14.7)$$

Nel caso in cui $[A] \neq [B]$ allora si ha:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \log \left(\frac{[B][A]_0}{[A][B]_0} \right) = kt \quad (14.8)$$

14.7 Controllo cinetico delle reazioni

Se due reagenti danno due prodotti diversi mediante la stessa reazione la dipendenza da energia libera in funzione della coordinata di reazione è diversa e perciò i prodotti hanno stabilità diversa. Se uno dei due prodotti richiede un'energia di attivazione maggiore, allora la velocità di reazione può controllare quale dei prodotti si formerà: se il prodotto D può formarsi solo da A e B, per velocità basse si formerà sempre e solo C e una quantità trascurabile di D.



14.8 Reazioni in soluzione e reazioni eterogenee

14.8.1 Il meccanismo delle reazioni in soluzione: l'effetto del solvente

Se si fa avvenire una reazione all'interno di un solvente, allora la velocità di reazione è determinata a partire dalla libertà di movimento dei reagenti all'interno del solvente per poter ottenere degli urti efficaci: in acqua la reazione più efficace e più veloce è proprio tra H_3O^+ e OH^- .

14.8.2 Le reazioni eterogenee

Analogamente alle reazioni omogenee, nelle reazioni eterogenee il meccanismo di reazione porta alla collisione delle molecole in fase gassosa o liquida con quelle del solido. In questo caso la velocità di reazione dipende sia dalla superficie del solido che dalla possibilità che i prodotti lascino la superficie del solido per poter fare altri urti efficaci, oltre che da fattori più complicati come il grado di suddivisione del solido e la diffusione dei reagenti e prodotti.

14.9 Catalisi

14.9.1 I catalizzatori

Generalmente per aumentare la velocità di reazione si può incrementare la temperatura anche se questo non sempre è applicabile per due motivi: in primis limiti tecnologici e termodinamici ed in secondo luogo alcune reazioni che sono esoeentalpiche l'equilibrio si sposterebbe a sinistra. Il metodo

generale per aumentare la velocità di reazione è mediante l'impiego di un **catalizzatore**, ossia una sostanza che aggiunta alla reazione permette di formare dei prodotti intermedi, velocizzando la reazione. La sostanza che fa il contrario si chiama invece **inibitore**. Se il catalizzatore si trova in fase coi reagenti e prodotti si parla di *catalisi omogenea*, altrimenti *catalisi eterogenea*.

14.9.2 Catalisi eterogenea

Nella catalisi eterogenea il catalizzatore si trova in fase solida mentre i reagenti e prodotti e reagenti in fase liquida o gassosa. Durante la reazione si forma un composto intermedio fra i reagenti ed alcune parti specifiche chiamati **centri attivi**. In genere gli atomi sulla superficie del cristallo sono molto reattivi poiché hanno numero di coordinazione ridotto rispetto agli altri. Maggiore è la superficie del solido, maggiore è la velocità di reazione.

Alla fine di ogni processo la superficie del catalizzatore è ripristinato e non figura quindi tra i prodotti.

14.9.3 Catalisi enzimatica

Negli esseri viventi i catalizzatori sono chiamati **enzimi**, senza gli enzimi la vita non potrebbe esistere poiché le reazioni necessarie per la vita sarebbero troppo lente.

14.10 Reazioni fotochimiche

Si parla di reazioni fotochimiche quando intervengono radiazioni elettromagnetiche. Le radiazioni possono permettere la rottura di un legame dando vita a frammenti di molecole chiamati **radicali** in cui sono presenti elettroni spaiati, altamente reattivi. Quando una reazione forma dei prodotti che possono reagire coi reagenti e formare ancora più prodotti allora si dice che è una reazione a catena.

Capitolo 15

Elettrochimica

15.1 Celle Voltaiche

15.1.1 Celle volatiche e le reazioni di ossidoriduzione

I sistemi elettrochimici trasformano energia chimica in energia elettrica sono chiamati **celle voltaiche o galvaniche** ed il processo inverso avviene nelle **celle elettrolitiche**. Le **reazioni di ossidoriduzione** sono alla base di ambedue i sistemi elettrochimici. Introducendo una lamina di zinco in una soluzione con ioni Cu^{2+} la lamina si ricopre di rame metallico secondo la reazione:



Questa reazione è spontanea e produce energia termica se sono nello stesso contenitore ma si possono collegare i due recipienti contenenti le due lame.

15.1.2 Il funzionamento delle celle volatiche

L'energia elettrica è il prodotto tra la carica per il potenziale:

$$C \times V = J \quad (15.1)$$

Congiungendo due contenitori contenuti una lamina di zinco ed una di rame ed immersi in una soluzione salina Na_2SO_4 che fa da ponte salino si ottiene la pila di Daniell. che sul filo conduttore delle due lame legge una $\Delta V = 1,10V$. Grazie al ponte salino le soluzioni rimangono neutre in modo da far avvenire solo il passaggio di elettroni che altrimenti non avverrebbe.

Le due lame sono **elettrodi**, il **catodo** è dove avviene la riduzione e l'**anodo** dove avviene l'ossidazione. L'anodo è sempre l'**elettrodo negativo** se vi avviene l'ossidazione(che libera elettroni) mentre il catodo è l'**elettrodo positivo** dove avviene la riduzione che sottrae elettroni.

La **forza elettromotrice o f.e.m.** è la differenza di potenziale tra i due elettrodi ossia la differenza tra il potere riducente e quello ossidante, calcolato a livello standard con l'elettrodo standard ad idrogeno.

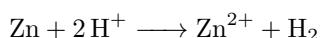
15.2 I potenziali di elettrodo

15.2.1 I potenziali standard di riduzione

La cella formata da zinco e dall'elettrodo standard ad idrogeno è rappresentata come:



La differenza di potenziale di questa pila a 298K è di $0.76V$ ed il suo valore misura la tendenza complessiva della reazione:



Il **potenziale standard di elettrodo** è quello relativo alla **semireazione di riduzione** di ossidazione o riduzione che avviene nei confronti dell'elettrodo standard ad idrogeno ed il potenziale può

essere sia positivo che negativo.

Il **potenziale standard di riduzione** si ottiene sottraendo la differenza di potenziale dell'anodo a quella del catodo.

15.2.2 Dipendenza dei potenziali d'elettrodo dalle concentrazioni

Come variano i potenziali di elettrodo in funzione dei parametri che definiscono il sistema? Il potenziale d'elettrodo dipende dalle concentrazioni di tutte le specie che compaiono nella semireazione e si calcola secondo l'**equazione di Nernst**:

$$E = E^o - \frac{RT}{zF} \log \left(\frac{\prod[\text{prodotti}]}{\prod[\text{reagenti}]} \right). \quad (15.2)$$

dove z è il numero di elettroni, F la costante di Faraday (carica di una mole di elettroni). L'energia in gioco nelle reazioni di ossidoriduzione è determinata da diversi contributi difficilmente prevedibili per cui i potenziali standard non hanno andamento periodico

15.3 Il potenziale standard delle celle voltaiche e l'equilibrio chimico

In una pila di Daniels, mano a mano che fluiscono gli elettroni l'agente ossidante acquisisce sempre più elettroni e l'agente riducente ne rilascia sempre di più fino a che ad un certo punto la tensione inizia a diminuire fino a che non arriva a zero quando tutto l'agente ossidante è ridotto e quando l'agente riducente è completamente ossidato. Da questo ragionamento seguono le seguenti relazioni:

$$K_{eq} = e^{\frac{zF\Delta E^o}{RT}} \quad (15.3)$$

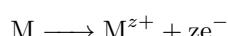
$$K_{eq} = e^{\frac{\Delta G^o}{RT}} \quad (15.4)$$

$$\Delta G^o = -zF\Delta E^o \quad (15.5)$$

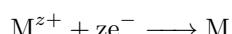
15.4 Le reazioni elettrochimiche che coinvolgono alcuni metalli

15.4.1 L'attacco dei metalli

La reazione di attacco dei metalli è la seguente:



Qualunque ossidante con potenziale standard apprezzabilmente maggiore del potenziale della semireazione



è capace di ossidare il metallo. I metalli che hanno un potenziale $E^o > 0$ e non sono dunque attaccabili dall'idrogeno sono chiamati metalli nobili o seminobili (oro e platino sono i migliori esempi).

15.4.2 Corrosione e protezione dei metalli

La corrosione dei metalli avviene per ossidazione superficiale da parte degli agenti atmosferici ed in particolare dell'ossigeno che ha potenziale 1.23V. Tutti i metalli dovrebbero ossidarsi all'aria (tranne l'oro) ma ciò non avviene completamente: questo perché molti di questi formano uno strato di ossido e in questo modo si autoproteggono attraverso la **passivazione**.

L'umidità dell'aria ed il contatto con un metallo più nobile favoriscono il processo di attacco: in acqua avvengono le stesse condizioni che avverrebbero in una cella galvanica: il metallo più nobile funziona da elettrodo su cui si riduce l'ossigeno ed il metallo meno nobile funziona da elettrodo solubile (anodo). Si protegge infatti il ferro avvolgendolo con un materiale meno nobile rispetto al ferro come lo Zinco in modo che si ossidi quest'ultimo e non il ferro. Questa protezione prende il nome di **protezione catodica**.

15.5 I potenziali standard ed alcuni equilibri particolari

15.5.1 Il potenziale di elettrodo in condizioni lontane da quelle standard

Quando un elettrodo non si trova in condizione standard, allora il suo potenziale può variare sensibilmente rispetto a quello determinato standard: l'ambiente acido o basico possono introdurre variazioni del potenziale considerevoli.

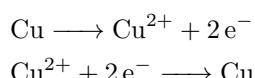
Si utilizza quindi un elettrodo a potenziale noto e costante ossia l'**elettrodo a calomelano**.

15.5.2 Reazioni di dismutazione

Molte specie chimiche possiedono più di due numeri di ossidazione, le reazioni in cui una specie di numero di ossidazione intermedio si trasforma in un numero di ossidazione maggiore o minore con reazioni di **dismutazione**.

15.6 Cella a concentrazione

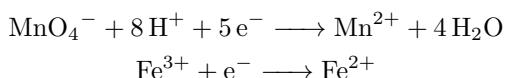
L'equazione di Nernst fa prevedere che si possano avere delle reazioni agli elettrodi anche quando specie reagenti sono le stesse:



E' una cella galvanica a bassa tensione che smette di erogare corrente elettrica nel momento in cui la quantità di Cu^{2+} è la stessa nelle due semicelle.

15.7 I potenziali standard fanno prevedere i prodotti delle reazioni di ossidoriduzione

Come nelle celle galvaniche, anche nelle ossidoriduzioni avviene la riduzione della semireazione con E° maggiore e l'ossidazione nel senso opposto: nelle seguenti



La seconda reazione non può avvenire perché ha E° ha un potenziale minore e quindi deve avvenire per forza:



Ed il potenziale di riduzione garantisce la spontaneità della reazione che è spostata a destra.

15.8 Elettrolisi

15.8.1 Le celle galvaniche e l'elettrolisi

Una cella eroga energia con differenza di potenziale decrescente fino ad esaurimento di una delle specie. Se ad una pila si applica una differenza di potenziale uguale a quella di erogazione allora non avverrà nulla mentre se viene applicata una maggiore allora la reazione procede nel senso opposto e quindi fa avvenire la reazione di ossidoriduzione al contrario. La cella dove avviene questo è chiamata **cella elettrolitica** ed il fenomeno è chiamato **elettrolisi**. Il segno dei poli nelle celle galvaniche è l'effetto delle reazioni spontanee che avvengono.

15.9 Sovratensione

La differenza fra il potenziale d'elettrodo calcolato in base ai potenziali standard e quello necessario per far avvenire l'elettrolisi è chiamato **sovratensione**. La sovratensione aumenta all'aumentare della velocità con cui la reazione avviene.

15.10 La conduzione elettrica nelle soluzioni di elettroliti

La conduzione elettrica in una soluzione acquosa è prodotta dal movimento degli ioni positivi e negativi di un solo o di una sostanza che in acqua si dissocia in ioni e quindi conducono corrente elettrica.

La **conduttività molare** V_M è la conducibilità di un volume di soluzione che contiene una mole di elettrolita. È una caratteristica di ciascun elettrolita ad ogni temperatura e concentrazione.

Capitolo 16

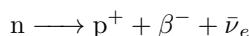
Reazioni nucleari

16.1 Il decadimento radioattivo

16.1.1 I modi di decadimento naturale

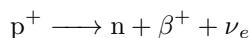
La distribuzione normale dei nuclidi stabili costituisce una fascia che segue la bisettrice del grafico in cui si riporti Z sulle ascisse e N sulle ordinate per nuclidi leggeri . I nuclidi instabili iniziano dopo il numero Z del piombo o anche gli isotopi di elementi prima del piombo (deuterio e trizio)- In base al principio di minima energia si prevede che un nucleo instabile subisca qualche trasformazione che lo porti ad essere più stabile. Queste trasformazioni si chiamano **decadimenti radioattivi**, e sono processi mediante i quali un nucleo si trasforma spontaneamente in un altro liberando energia sottoforma di radiazione elettromagnetica.

1. **Emissione di particelle α :** Le particelle α sono nuclei di Elio che vengono emessi da nuclidi che hanno meno neutroni che servono per essere stabili in modo tale che che si conservi la il numero di massa a destra e a sinistra e fa aumentare il rapporto n/p^+ in modo che aumenti la stabilità.
2. **Emissione di particelle β^- :** Le particelle β^- sono elettroni. Il nucleo non contiene elettroni ma li può emettere come se un neutrone facesse la seguente reazione:



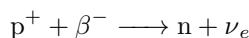
L'antineutrino è creato nel processo di decadimento per conservare il momento angolare e questa reazione avviene anche per i neutroni liberi. Questa reazione fa diminuire il rapporto n/p^+ e quindi è comune per i nuclidi per i quali nuclidi che stanno sopra la fascia di stabilità.

3. **Emissione di particelle β^+ :** Le particelle β^+ hanno la stessa massa dell'Elettrone ma carica di segno opposto ossia sono l'antiparallela dell'elettrone e sono chiamati positroni. La seguente reazione



Dal momento che il positrone è l'antiparallelo dell'elettrone allora quando si incontrano si annichiliscono rilasciando raggi γ con direzione e polarizzazione opposta.

4. **Cattura elettronica:** Invece che generare un positrone il nucleo può catturare un elettrone di quelli che sono negli strati più interni per cui:



e quindi il nucleo si trasforma nel caso 3, ossia quando il numero atomico diminuisce mentre A rimane costante.

16.1.2 Il tempo di dimezzamento

Il decadimento radioattivo è estremamente casuale ma la probabilità è differente per tutti i nuclidi e questo porta al fatto che, in un campione macroscopico di materiale, il numero di decadimenti è proporzionale al numero di atomi nel campione:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (16.1)$$

Si definisce **tempo di dimezzamento** è il tempo necessario affinché un certo numero di nuclidi sia ridotto alla metà. Tutti gli elementi da 1 a 83 hanno almeno un isotopo stabile, lo stesso non vale per quelli maggiori di 83.

16.1.3 Elementi dal polonio all'uranio

Gli isotopi degli elementi dal polonio all'uranio (84 a 92) sono tutti radioattivi. La loro esistenza non implica che debbano avere tempi di dimezzamento lunghi poiché potrebbero essere prodotti di altri decadimenti. Tutti gli elementi tra ^{238}U a ^{206}Pb sono tutti naturali. Tutti gli elementi hanno decadimento di tipo α oppure β^- .

16.1.4 Reazioni di fusione e fissione nucleare

La fissione nucleare dovrebbe essere spontanea perché E_1/A aumenta quando un nucleo si divide in due più leggeri, invece essa non avviene perché c'è un'altra barriera di potenziale da superare prima che il nucleo si spezzi. Il modo più facile per far avvenire la fissione è con il bombardamento di neutroni lenti, ed atomi che possono dare prodotti dalla loro rottura in facilmente è **fissili**. In media ogni volta che si spezza un atomo di uranio si formano 2.5 neutroni per reazione, la quale procede dunque a catena. Solo ^{235}U è fissile, ma è l'isotopo meno abbondante, per cui l'uranio naturale deve essere **arricchito** in modo tale da poter far avvenire le reazioni. Se si mette insieme troppa massa di materiale fissile e si raggiunge la **massa critica** la fissione ha una progressione esplosiva.

Si controlla la reazione con materiali come il Cadmio che assorbono i neutroni e l'utilizzo dell'acqua pesante per rallentare i neutroni liberi.

La reazione di **fusione nucleare** invece avviene o in modo incontrollato superando la massa critica oppure in modo controllato facendo fondere due atomi di deuterio e trizio in modo da ottenere elio più energia oppure per creare gli elementi transuranici.

16.2 Elementi transuranici

Non sono disponibili in natura.