



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO : 104

DATA : 03/06/2011

A P P U N T I

STUDENTE : Ottina

MATERIA : Chimica

Prof. Fiorilli

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

CHIMICA

FIORILLI

SONIA

LUCIA.

CHIMICA

DOCENTE: FIORILLI SONIA LUCIA

ESERCITATORE: CANAROTA BEATRICE

La chimica è lo studio della Materia e delle sue proprietà (dal tipo di elemento e legami, delle trasformazioni che i prodotti hanno caratteristiche diverse dai reagenti e dell'energia aumentata).

MATERIA: Tutto ciò che ha massa e volume.

COMPOSIZIONI: come è costituita la materia.

PROPRIETÀ: caratteristiche della sostanza

- FISICHE: esclusive della sostanza, colore
- CHIMICHE: della sostanza quando reagisce con altre (densità, T fusione).

◦ TRASFORMAZIONE FISICA

H_2O SOLIDO \rightarrow H_2O LIQUIDO, varia la T

◦ TRASFORMAZIONE CHIMICA

H_2O con elettrolisi si divide in idrogeno gassoso e ossigeno gassoso.

Ha generato la sostanza in un altro stato

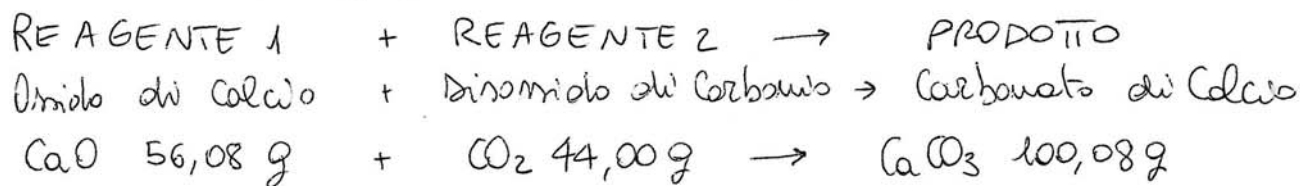
SOLIDO: atomi in ordine

LIQUIDO: + liberi

GASSOSO: atomi liberissimi

1) LEGGE DI LEVOISIER : "Conservazione della massa"

"La massa totale delle sostanze rimane invariata durante una trasformazione chimica, nulla si crea e nulla si distrugge, ma tutto si trasforma."



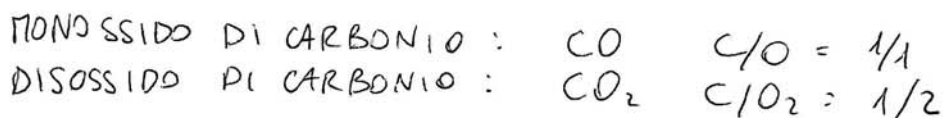
Gli elementi all'inizio sono legati in un modo, dopo in un altro, ma si sono conservati.

2) LEGGI DELLE PROPORZIONI DEFINITE E COSTANTI

PROUST 1799 : "Un prodotto chimico è caratterizzato dall'avere rapporti ponderali definiti e costanti tra gli elementi componenti."

→ LEGGE DELLE PROPORZIONI MULTIPLE

"Se gli elementi A e B reagiscono, le differenti masse di B si combinano con una massa fissa di A, questo viene espresso come rapporto di N^e interi piccoli".
Gli elementi reagiscono con rapporti fissi.



la massa degli atomi è indivisibile e fissa, non può entrare con delle frazioni.

3) TEORIA ATOMICA DI DALTON

- 1- Tutta la materia è costituita da atomi,
- 2- Ogni elemento ha uno specifico atomo e gli atomi non possono essere convertiti, con metodi chimici, negli atomi di un altro elemento

→

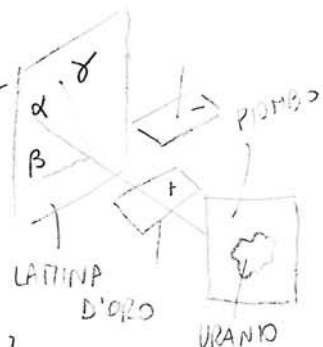
- Se è attratto da entrambi i campi, è bilanciato e devia verso β , prosegue orizzontalmente.

Thompson capì che questi raggi sono indipendenti e grazie ai suoi esperimenti calcolò il rapporto tra carica e massa.

Massa / carica \rightarrow ELETTRONE e^- ($-1,76 \cdot 10^8$ C/g).

2) ESPERIMENTO DI MILLIKAN

- 1- Ha vaporizzato le gocce d'olio nella camera
- 2- Per gravità le gocce scendono nei fori, dove incontrano una differenza di potenziale; su queste gocce nascono dei raggi x che permettono di assorbire gli e^- dell' H_2O , e si caricano negativamente.



Le gocce risultano essere multiple dell'elettrone.

CARICA ELETTRONE : $-1,602 \cdot 10^{-19}$ C

MASSA ELETTRONE = $9,109 \cdot 10^{-28}$ g

Alcune sostanze emettono spontaneamente delle radiazioni, per scissione o decadimento.

URANIO + PIOMBO \rightarrow RADIAZIONI in maniera diversa.

• PARTICELLE α

Sono neutre e proseguono orizzontali;

• PARTICELLE β

Sono negative e vengono attratte dal positivo;

• PARTICELLE γ

Sono positive e vengono attratte dal negativo

TEORIA ATOMICA

- 1- Tutta la materia è costituita da atomi, gli atomi di un elemento sono diversi da quelli di un altro elemento e gli atomi si combinano secondo rapporti definiti per formare composti;
- 2- la combinazione degli atomi in un composto può cambiare solo quando avviene una reazione chimica, ne cambia il rapporto ma non altera la natura degli atomi.
- 3- Gli atomi sono formati da elettroni, protoni e neutroni. Protoni e neutroni formano il nucleo, mentre gli elettroni si distribuiscono attorno al nucleo.
- 4- I composti sono formati dalla combinazione chimica di due o più elementi in rapporti specifici.

1871 TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI DI MENDELEEV

Nella tavola vengono riportati tutti gli elementi con la massa atomica crescente; raggruppati in metalli, non metalli e metalloidi in base alle loro caratteristiche.

ORIZZONTALE: PERIODI

VERTICALE: GRUPPI

I^o Metalli alcalini

III Alcali terrosi

17 - Alogeni

18 - Gas rari

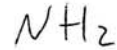
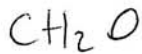
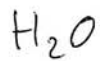
Restanti: Metalli di transizione elettronica.

FORTULE :

1) EMPIRICA

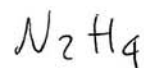
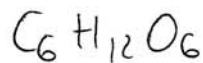
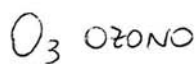
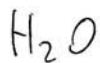
la formula empirica di un composto è quella che sia in accordo con l'analisi elementare e generi l'insieme di n° interi del n° di atomi!

Indica gli elementi nel loro numero minimo



2) MOLECOLARE

Formula del composto con cui è realmente (multiplo della formula empirica) ed indica il n° reale di atomi ed il loro rapporto esatto



COMPONENTI IONICI

1) la formula del composto coincide sempre con la formula empirica (NaCl)

2) la somma delle cariche del catione o anione in ogni unità formula dev'essere uguale a zero.

MASSA ATOMICA

È la massa di un atomo espressa in unità di massa atomica (uma o Dalton Da).

1uma = $1,66054 \times 10^{-24}$ g ed è pensata come $\frac{1}{12}$ della massa dell'isotopo ^{12}C

la Tav Periodica è studiata in funzione del ^{12}C

• ISOTOPO

Atomo dello stesso elemento con n° protoni uguale, ma differenti neutroni, quindi di differente massa.

LA MOLE

La mole (mol) è la quantità di una sostanza che contiene tante entità elementari (atomi, ioni, molecole ...)
 quanti sono gli atomi in 12g di carbonio 12.

Questa quantità è $6,022 \times 10^{23} = \text{AVOGADRO } N$

1 mole $H_2O = 18g$; 1 mole $O_2 = 32g$; $R_{ave} = 63,55g$

1) MASSA MOLARE

È la massa di 1 mole in qualsiasi oggetto, espressa in grammi.

1 mole atomi $^{12}C = 6,022 \times 10^{23}$ atomi = 12.00g

1 atomo $^{12}C =$ 12.00 uma

Per ogni elemento una quantità in grammi è uguale alla massa atomica dell'elemento (uma) contiene N_A particelle.

1 mole atomi Na (22,98 uma) = 22,99g Na.

2) MASSA MOLECOLARE (per molecole)

La massa molecolare è la somma delle masse atomiche (in uma) in una molecola.

SO_2

1 S 32,07 uma +
 2 O $2 \times 16,00$ uma =

SO_2 64,07 uma

1 mole SO_2 pesa 64,07g

$$\text{MASSA MOLECOLARE (uma)} = \text{MASSA MOLARE (g)}$$

3) MASSA DELL'UNITÀ FORMULA

È la somma delle masse degli atomi (in uma) in una unità formula di un composto ionico.

Per sapere quante unità di atomi ci sono in un composto.

$NaCl$

1 Na 22,99 uma
 1 Cl 35,45 uma

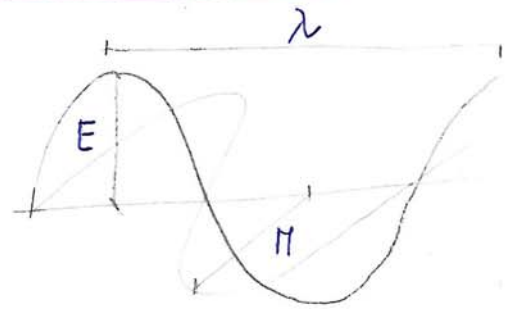
$NaCl$ 58,44 uma

$$N^{\circ} \text{ MOLI (mol)} = \frac{\text{MASSA COMPOSTO (g)}}{\text{MASSA MOLARE (g/umda)}}$$

TEORIA QUANTISTICA E

STRUTTURA ATOMICA

la luce è una forma di energia ed è rappresentata da un insieme di radiazioni elettromagnetiche che si propagano nello spazio sotto forma di un campo magnetico e uno elettrico oscillanti.



λ = lunghezza d'onda, da cresta a cresta successiva

H = intensità del campo magnetico (intensità, p. cresta)

E = intensità del campo elettrico (intensità, p. cresta).

NATURA ONDULATORIA

c = è la velocità della luce, che nel vuoto vale $3.00 \cdot 10^8$ m/s, e' sempre costante e nel vuoto tutte le radiazioni hanno questa velocità.

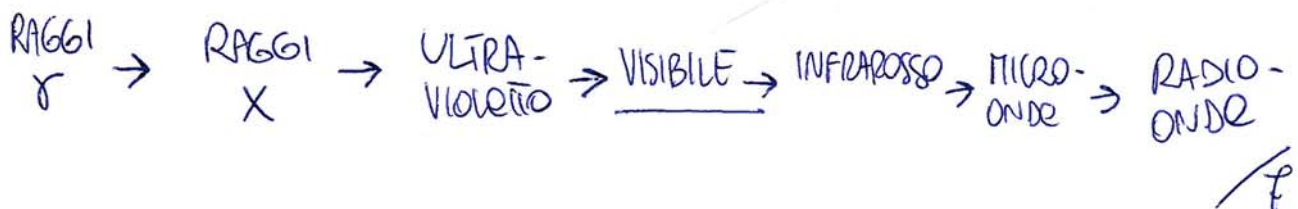
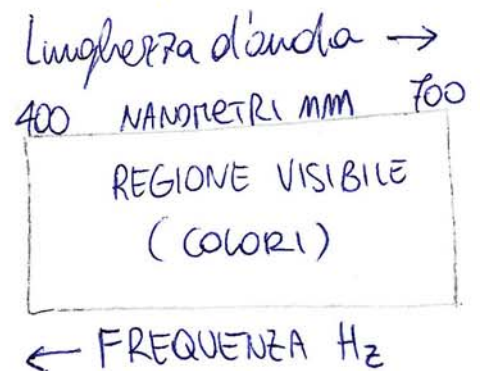
$$c = \lambda \cdot \nu$$

Se la lunghezza d'onda diminuisce, cresce la frequenza.

REGIONI DELLO SPETTRO

ELETTROMAGNETICO

lo spettro delle radiazioni elettromagnetiche si estende dalle lunghezze d'onda molto corte (onde γ) con frequenze alta, alle radionote con lunghezze d'onda lunghe e frequenze basse



NATURA PARTICELLARE DELLA LUCE

Radiazione del corpo nero e quantizzazione dell'energia:

CORPO NERO

Oggetto che assorbe tutte le radiazioni, con l'aumentare della sua temperatura varia il colore delle radiazioni emesse.

Se un corpo viene scaldato emette radiazioni dovute alle vibrazioni dei suoi atomi, la cui energia dipende dalla lunghezza d'onda e della temperatura.

Se la temperatura aumenta, le λ diventano più piccole.

MAX PLANCK

Il corpo di un corpo a T elevate ($\approx 1000\text{K}$) non è in grado di emettere o assorbire solo "certe quantità" di energia.

E = energia della radiazione emessa

m = NUMERO QUANTICO, intero e positivo

$$E = m h \nu$$

h = costante di proporzionalità di PLANCK $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

ν = frequenza, la angosciano della radiazione.

"L'energia emessa da un corpo ad elevata T è dovuta alle vibrazioni dei suoi atomi, ma essi possono solo emettere certe quantità di energia, multipli di $h\nu$, e la loro energia viene quantizzata.

Gli atomi non possono assorbire in continuo."

EFFETTO ELETTRICO E TEORIA FOTONICA DELLA LUCE

L'EFFETTO FOTOELETTRICO DI A. EINSTEIN

È l'emissione di elettroni dalla superficie di un metallo (catodo) illuminata da luce monocromatica di energia sufficiente, con generazione di corrente misurata dal GALVOMETRO G che cessa quando termina l'irradiazione.

la relazione tra n ed R (costante di Rydberg, che vale $1,096776 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$) serve per definire gli spettri.

Nell'atomo di idrogeno ci sono 3 serie di spettri (ultravioletto, serie visibile ed infrarossa) con livelli energetici sempre minori.

I modelli di Thompson e di Rutherford non potevano spiegare gli spettri atomici a righe; Bohr elaborò un modello che si adattava perfettamente all'H e agli atomi idrogenoidi.

POSTULATI DI BOHR

L'atomo di idrogeno ha 1 neutrone, 1 protone ed 1 elettrone e grazie a ciò ipotizzò che gli atomi avessero vari livelli di energia dove sistemarsi.

- 1) L'e⁻ descrive orbite circolari intorno al nucleo;
- 2) L'e⁻ si muove intorno al nucleo in delle orbite con livelli di energia definiti (STATI STAZIONARI) e deve muoversi di un momento angolare multiplo del valore costante $\frac{h}{2} \cdot \pi$. RAGGIO ORBITE $L = m^2 \cdot \frac{h^2}{4\pi^2 \cdot m \cdot E^2}$ A₀
53 pm

L'e⁻ è nello stato più basso (fondamentale) in vicinanza del nucleo, bombardandolo gli si dà energia per farlo saltare da un livello all'altro, allontanandolo dal nucleo.

Se l'e⁻ si allontana dal nucleo aumenta l'energia ed è instabile, e siccome vuole ritornare come radiazione elettromagnetica emette energia e scende di livello.

- 3) L'e⁻ non emette radiazioni nell'orbita definita, ma solo quando scende, ed emette la frequenza della radiazione emessa (QUANTO) sotto forma di fotoni per fare il salto di livello. L'energia del fotone è pari a quella del salto.

RAGGIO DELLO STATO FONDAMENTALE

Parte dal bilanciamento delle forze dell'e⁻, che è sia soggetto all'attrazione del nucleo, sia alla forza centrifuga del suo movimento che si bilanciano.

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m \cdot v^2}{r}$$

Z: carica del nucleo (H=1)
Ze: carica positiva del nucleo, con la vicinanza dell'e⁻ aumenta.

$4\pi\epsilon_0$ = COSTANTE

r = raggio orbita ($53 \cdot 10^{-12}$ m PICOMETRI).

il momento angolare dell'e⁻ dev'essere quantizzato.

$$mvr = m \cdot \frac{h}{2\pi r} \rightarrow \text{VELOCITÀ } v = \frac{mh}{2\pi m r} \rightarrow v^2 = \frac{m^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$$

$$m \left(\frac{m^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \right) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \rightarrow \frac{m^2 h^2}{\pi m r} = \frac{Ze^2}{\epsilon} \rightarrow r = \frac{\epsilon_0 m^2 h^2}{\pi m Z e^2}$$

r dipende solo da n (numero quantico intero e positivo) che se ha valore 1 e⁻ per l'orbita dello stato fondamentale, se ha valore > 1 per i raggi delle altre orbite

• ENERGIA DELL'ELETTRONE

E_{TOTALE} = E_{cinetica} + E_{potenziale}

Se consideriamo la posizione all'infinito ha valore zero, mentre a posizione più prossima al nucleo ha valore negativo.

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad \text{Alto valore assoluto = buona energia}$$

$$E = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \boxed{-\frac{1}{8} \frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 r}}$$

Nel passaggio tra le orbite avremo una emissione di energia quantizzata secondo l'equazione di Planck $\Delta E = h \cdot \nu$ ν = frequenza

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h} = - \left(\frac{m Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 m_2^2} + \frac{m Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 m_1^2} \right) \cdot \frac{1}{8}$$

La teoria quantistica dice che l'energia e la materia sono particellari, massive ed ondulatorie.

PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG

Formula che non si può conoscere la posizione (Δx) e velocità (Δv) della particella in movimento.

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

Si come le masse sono più grandi di $\frac{h}{4\pi}$, all'elettrone non si può determinare una traiettoria definita circolare. Entriamo nella teoria probabilistica.

ESERCIZI 1) $\Delta x = 10^{-9} \text{ cm}$ (1 elettrone) $m = 9 \cdot 10^{-28} \text{ g}$

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi \cdot \Delta x \cdot m} = \frac{6,6 \cdot 10^{-27} \text{ g cm}^2/\text{s}}{4 \cdot 3,14 \cdot 10^{-9} \text{ cm} \cdot 9 \cdot 10^{-28} \text{ g}} = 5,8 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$$

2) $m = 30 \text{ g}$ $\Delta x = 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi \cdot \Delta x \cdot m} = \frac{6,6 \cdot 10^{-27} \text{ g cm}^2/\text{s}}{4 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot 30 \text{ g}} = 1,746 \cdot 10^{-26} \text{ cm/s}$$

MECCANICA QUANTISTICA o ONDULATORIA

Nel 1926 Schrödinger scrive un'equazione che descrive il moto di un elettrone come se fosse un'onda.

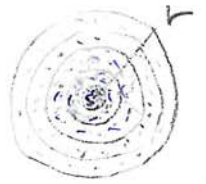
$$H\psi = E\psi$$

ψ = funzione d'onda, riferita alle coordinate (x, y, z) :

- 1) Associa l'e- ad un'onda stazionaria, continua, con valore in ogni punto dello spazio e ampiezza indipendente dal tempo.
- 2) Descrive la probabilità di trovare l'e- in uno spazio determinato.

Quest'equazione può essere risolta esattamente solo per l'atomo di idrogeno, mentre per i sistemi multielettronici si hanno solo soluzioni approssimate.

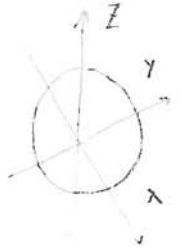
2) la uniformità nella % di probabilità di trovare un e^- a poca distanza dal nucleo; i cerchi hanno superfici sempre maggiori.



$r =$ massima probabilità di distribuzione elettronica.

3) ORBITALE ATOMICO

Volume di spazio in cui possiamo trovare l'elettrone perché ci passa ~ 90% del suo tempo



1) ORBITALI CON SIMMETRIA SFERICA

Il numero quantico n è in funzione dell'energia \rightarrow ha un volume maggiore



Aduniamo che un orbitale descrive un elettrone e che le energie dell'orbitale $m=1$ $E_{1s} < E_{2s}$

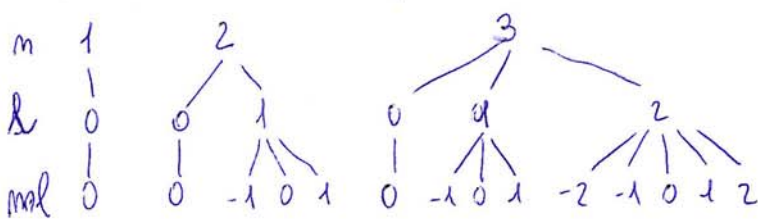
$$\psi = f_n(m, l, m_l, m_s)$$

$$\psi_{1,0,0} = 1s = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$\psi_{1,0,0}^2 = 2s = \left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right) e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

L'orbitale dipende solo dalla distanza dal nucleo, e bisogna vedere dov'è la massima probabilità radiale, nel 2s e 3s probabilità ≈ 0

m è il numero quantico dominante su l, m_l e m_s ,



siccome sono gerarchici
Andando avanti col numero
valore crescano le
probabilità di (l, m_l)

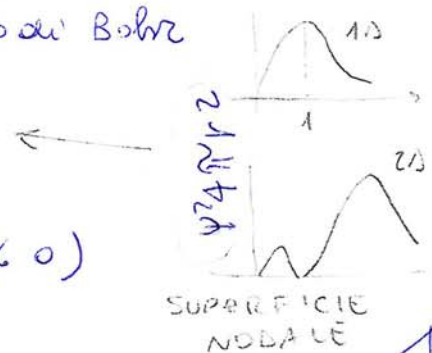
$l =$ per convenzione viene rappresentato con (s, p, d, f)

$m_l =$ definisce gli orientamenti nello spazio (x, y, z).

RAGGIO = 0,529 Å (AMSTRONG) l'orbita atomo di Bohr

Questo valore ci da la probabilità di trovare l' e^- nella superficie sferica

Ci sono $n-1$ superfici nodali (toccano 0)



PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI

Se conosce l'esistenza (e l'energia) di un e^- descritta da un unico valore della sua funzione d'onda ψ , allora in un atomo non esistono 2 e^- con gli stessi 4 n° quantici.

• ORBITALI DEGENERI

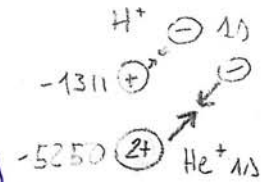
Soltanto per l'atomo di idrogeno ($1e^-$) gli orbitali con lo stesso numero quantico n hanno la stessa energia.

Negli atomi poli-elettronici ($>1e^-$) gli spettri di emissione sono diversi perché hanno livelli di energia diversi → si hanno più righe.

→ FATTORI CHE INFLUENZANO LE ENERGIE DEGLI ORBITALI

1) EFFETTO DELLA CARICA NUCLEARE (Z_{eff})

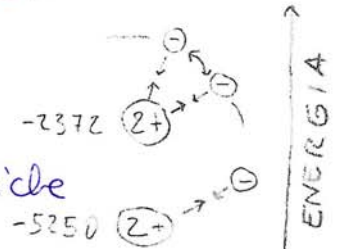
La carica nucleare più elevata abbassa l'energia dell'orbitale (stabilizza il sistema), aumentando le attrazioni nucleo-elettrone, che è soggetto a doppia attrazione del nucleo.



2) REPULSIONI INTERELETTRONICHE (SCHERMATURA)

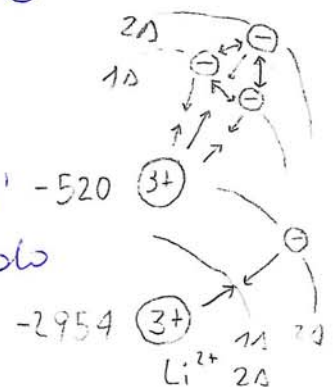
• EFFETTO ADDIZIONALE (STESSO ORBITALE)

Un e^- addizionale innalza l'energia dell'orbitale mediante repulsioni interelettroniche dove ciascuno dei 2 e^- schermo l'altro nei confronti della carica nucleare completa, un e^- rende l'altro e^- più facile da rimuovere.



• EFFETTO ADDIZIONALE (ORBITALI ESTERNI)

Gli e^- interni schermano più efficacemente quelli esterni di quanto non facciano gli e^- presenti nello stesso livello, aumentando l'energia nelle orbite.

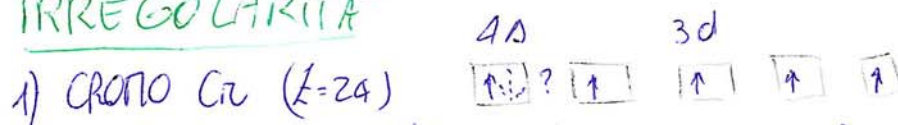


Nel Li^{2+} 2s, il sistema carico è eccitato e ci vuole più energia per strappare l' e^- , orbitale stabile.

- 1s le proprietà **PARAMAGNETISMO** e **DIPAGNETISMO** sono in funzione degli spin degli orbitali.
 - 2s 2p
 - 3s 3p 3d
 - 4s 4p 4d
 - 5s ..
- Si riempiono i livelli seguendo l'ordine delle frecce se non si ha la tavola periodica degli elementi

- **BERILIO** Be ($Z=4$) $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $1s^2 2s^2$
- **ELIO** He è completo in $1s^2$ e non ha bisogno di cercare gli e^- dagli altri atomi.
- **NEON** Ne $1s^2 2s^2 2p^6$ ha $10e^-$ ed è completo, e per facilità di espressione, per gli elementi con $e^- > 10$ nella formula di configurazione elettronica usiamo [Ne]
- **SODIO** Na ($Z=11$) \rightarrow [Ne] $3s^1$

IRREGOLARITÀ



Ha tutti gli e^- paralleli e meglio questa configurazione spaiata

2) **RATTE** Cu lascia il $4s$ spaiato e riempie tutti i $3d$.
 Questi due non riempiono subito il $4s$, ma prima i $3d$.

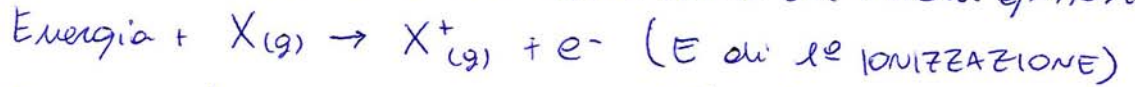
BLOCCHI:

- 1) **BLOCCO s**: gruppi 1A, 2A dei metalli alcalini
- 2) **BLOCCO p**: gruppi 13 ÷ 18 (3A ÷ 8A) dei non metalli
- 3) **BLOCCO d**: gruppi 3B ÷ 12B (3 ÷ 12) metalli di transizione
- 4) **Blocco f**: gruppi degli elementi molto radioattivi dopo il cesio Ce.

ENERGIA DI IONIZZAZIONE

Energia minima (in kJ/mol) necessaria per rimuovere $1e^-$ da un atomo gassoso nello stato fondamentale (se è in un livello eccitato si usa meno energia).

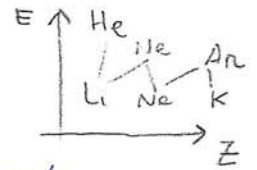
Strappiamo una mole di e^- da una mole di atomi gassosi.



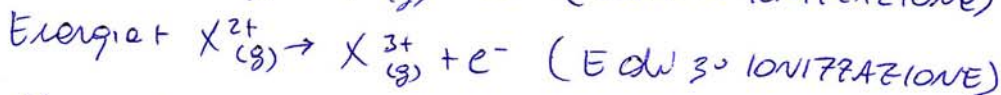
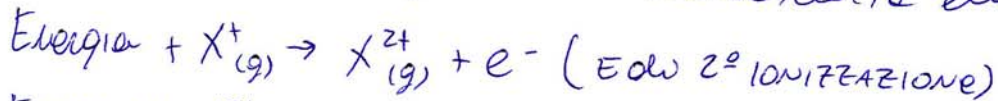
L'energia va usata con i reagenti e liberata nei prodotti.

→ L'energia di prima ionizzazione aumenta da sinistra verso destra nel periodo e dal basso verso l'alto in un gruppo.

Per gli elementi del gruppo 8A serve più energia di quelli del gruppo 1A.



Per togliere e^- dai gas nobili serve molta energia.

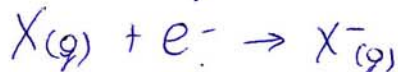


L'energia di II ionizzazione è maggiore della 1^o ionizzazione

Berillio $IE_1 = 0,90 \text{ kJ/mol}$ $IE_2 = 1,76$ $IE_3 = 14,85 \text{ kJ/mol}$

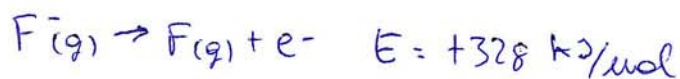
AFFINITÀ ELETTRONICA

È l'energia che viene liberata (per convenzione negativa) da un atomo neutro gassoso, nel suo stato fondamentale, quando acquista un e^- per dare luogo a uno ione negativo gassoso isolato.



Fluoro $F + e^- \rightarrow \text{Fluoro } F^-$ Energia $E = -328 \text{ kJ/mol}$
L'affinità elettronica del fluoro ha valore di 328 kJ/mol

II° caso L'affinità elettronica e l'energia che deve essere fornita per rimuovere l' e^- dall'atomo



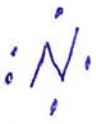
← P
G ↓ RAGGIO ATOMICO

↑ ENERGIA DI IONIZZAZIONE

↑ AFFINITÀ ELETTRONICA

SIMBOLI DI LEWIS

Per gli elementi dei gruppi principali, il no. del gruppo A indica gli e- di valenza e graficamente si colloca un punto per ogni e- di valenza su & la fi'.
 Bisogna appaiare tutti i punti finché non sono stati utilizzati tutti gli e- di valenza; il doppietto formato non partecipa al legame.
 Azoto è nel gruppo A5, ha 5 e- da utilizzare.

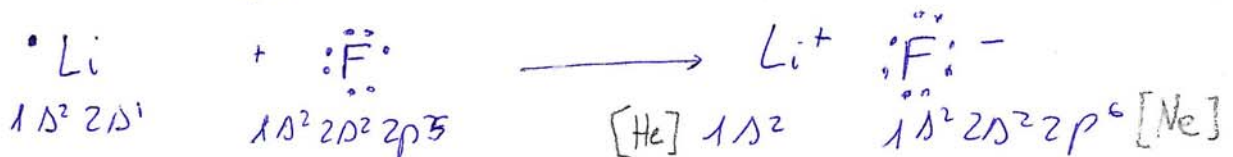


→ REGOLA OTTETTO:

"Nella formazione dei legami ogni atomo tende, attraverso la cessione, l'acquisto o la condivisione di e-, a raggiungere la configurazione elettronica dei gas nobili, ad avere 8 e- negli orbitali sep dello strato più esterno".

1) LEGAME IONICO

È un legame di natura elettrostatica em forma quando misceliamo fra loro due elementi rispettivamente, una bassa energia di ionizzazione (elemento metallico) e un'alta affinità elettronica (elemento non metallico).

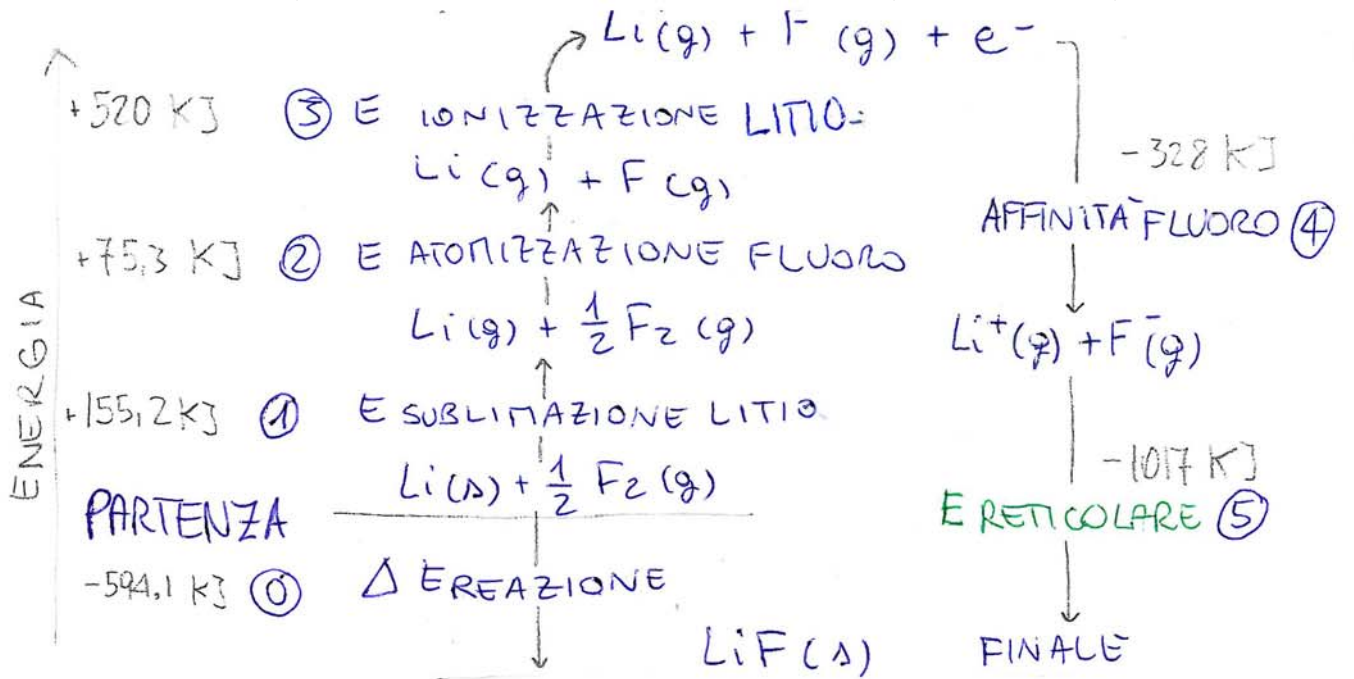


Il fluoro di litio ha cambiato la propria configurazione elettronica (N Neon) ma non la natura dell'elemento.

L'ENERGIA RETICOLARE

- È positiva (E_{ret} positiva) se è l'energia richiesta per separare completamente una mole di sodio ionico nei suoi ioni allo stato gassoso.
- È negativa (E_{ret} negativa) e l'energia che viene liberata nella formazione di una mole di un sodio ionico partendo dagli ioni isolati allo stato gassoso.

16

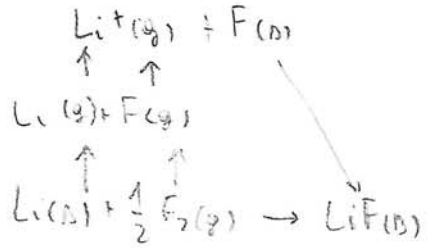


L'energia che si sviluppa (il sistema perde) è negativa, mentre l'energia assorbita (il sistema acquista) è positiva.

- 1) Da $\text{Li}(s) + \frac{1}{2} \text{F}_2(g) \rightarrow E_{\text{SUBLIMAZIONE LITIO}} (>0) = \text{Li}(g) + \frac{1}{2} \text{F}_2(g)$
 Bisogna rompere il cristallo di litio per trasformarlo in atomi di sodio gassoso, così misuriamo l'energia di ionizzazione.
- 2) Da $\text{Li}(g) + \frac{1}{2} \text{F}_2(g) \rightarrow E_{\text{ATOMIZZAZIONE FLUORO}} (>0) = \text{Li}(g) + \text{F}(g)$
 L'energia di atomizzazione del fluoro gassoso serve per misurare l'affinità elettronica (Fluoro nello stato fondamentale).
- 3) Da $\text{Li}(g) + \text{F}(g) \rightarrow E_{\text{IONIZZAZIONE LITIO}} (>0) = \text{Li}^+(g) + \text{F}(g) + e^-$
 Si usa l'energia di prima ionizzazione del litio per trasformarlo da ione a catione (punto di massima energia).
- 4) Da $\text{Li}^+(g) + \text{F}(g) + e^- \rightarrow \text{AFFINITÀ FLUORO} (<0) = \text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g)$
 Scedendo l'affinità elettronica del fluoro, si formano il catione del litio e l'anione del fluoro, che si uniscono.
- 5) Da $\text{Li}^+(g) + \text{F}^-(g) \rightarrow \text{ENERGIA RETICOLARE} (<0) = \text{LiF}(s)$
 L'energia reticolare serve per rendere stabile la fase gassosa della fase solida con la formazione dei legami ionici tra Li^+ e F^- .

$$\Delta E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5$$

$$= +155,2 + 75,3 + 520 - 328 - 1017 = -594,5 \text{ kJ}$$



CONDIZIONE

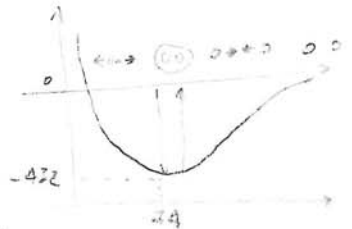
in H_2O gli ioni si muovono, sono liberi e riescono a trasportare la carica, solo allo stato liquido o in soluzione acquosa. Nello stato solido ciò non accade perché gli ioni sono immobili; nello stato liquido gli ioni fluiscono verso quelli di segno opposto e conducono corrente elettrica, infine in una soluzione acquosa gli ioni solvati mobili conducono corrente.

2) LEGAME COVALENTE

Il legame covalente inizialmente è stato usato per spiegare il legame tra atomi uguali nelle molecole biatomiche omonucleari (Cl_2, H_2, O_2, N_2) ed è descritto come la zona in cui si concentra un e^- di valenza da parte di ognuno degli atomi coinvolti.

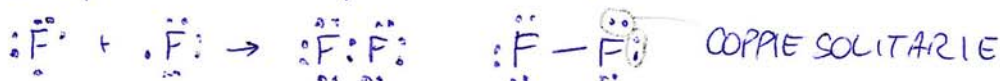
LUNGHEZZA DI LEGAME IN H_2

Al livello energetico -432 kJ/mol con una distanza di legame di 74 pm (lunghezza di legame in H_2) abbiamo una BUCCA DI POTENZIALE, questo è il punto dove si forma il legame e:



- Massima energia rilasciata quando si forma il legame (- energia di legame);
- Minima energia assorbita quando si rompe il legame (+ energia di legame).

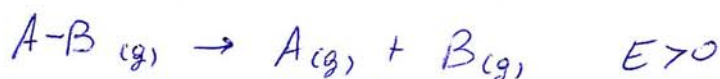
Accoppiando gli atomi, in questo caso 2 di Fluoro, il raggiungimento dell'effetto viene rappresentato con una linea per indicare la condivisione di due e^- (legame semplice); mentre altri elementi non metallici come (O, N, C, S) condividono più e^- e formano i legami multipli.



ENERGIA DI LEGAME

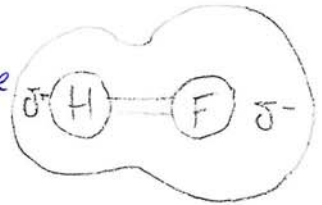
È l'energia necessaria per vincere le forze attrattive tra i nuclei legati ad e^- condivisi; essa è sempre positiva (processo endotermico), e definita per le molecole in fase gassosa perché sono più libere (kJ mol^{-1} , kcal mol^{-1}).

Nel diagramma è rappresentata come la differenza di energia potenziale tra gli atomi isolati e quelli legati.

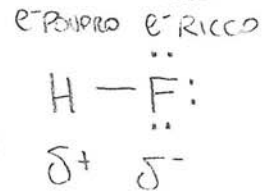


LEGATTE COVALENTE POLARE

Nelle molecole che condividono e⁻, la distribuzione statica degli e⁻ di legame non è sempre uguale attorno a ciascuno dei due atomi:



- **DISTRIBUZIONE SIMMETRICA**, solo nel caso di molecole biatomiche come H₂, Cl₂, F₂, coi due atomi dello stesso elemento; oppure quando due gruppi atomici hanno lo stesso atomo con e⁻ spaiati come H₃C-CH₃.



- **DISTRIBUZIONE ASIMMETRICA**. Nelle molecole costituite da atomi differenti non si ha una condivisione completamente simmetrica, questo fatto comporta una carica frazionaria negativa nell'atomo che attrae maggiormente i doppietti elettronici di legame. Di conseguenza l'altro atomo avrà una carica frazionaria positiva, con lo stesso valore assoluto.

H = e⁻ povero δ^+ , F = e⁻ ricco/ricco δ^-

Queste due cariche sono di segno opposto ma con lo stesso valore, e fanno sì che il legame asimmetrico è più forte di un legame simmetrico.

ELETTRONEGATIVITA' (χ)

Il legame ionico e covalente sono due modelli limite del legame chimico, mentre dai legami sono considerati parzialmente ionici o covalenti.

"L'elettronegativita' (χ) è la capacità relativa di un atomo LEGATO di attirare verso di sé gli e⁻ di legame."

Dipende dalla configurazione elettronica e dalle dimensioni atomiche dell'elemento; maggiore è la densità atomica, maggiore è l'elettronegativita'.

• PROPRIETA' PERIODICA

Diminuisce lungo i gruppi ed aumenta lungo i periodi, in modo inversamente proporzionale al raggio atomico; col raggio piccolo, il nucleo attrae maggiormente gli e⁻ di legame e cresce l'elettronegativita'.

| | |
|------------------|--|
| DENSITA' ATOMICA | $\frac{\text{CARICA NEGATIVA}}{\text{VOLUME ATOMICO}}$ |
|------------------|--|

L'elemento più elettronegativo è il F seguito da O
L'elemento più elettropositivo è il Francio Fr, seguito dal cesio Cs.

Nella tavola periodica l'elettronegatività aumenta da sinistra verso destra nello stesso periodo e diminuisce nello stesso gruppo dall'alto verso il basso.
 Ai gas nobili non si può assegnare il valore di elettronegatività. Maggiore è la differenza di elettronegatività tra due elementi, più spiccato è il carattere polare del legame.

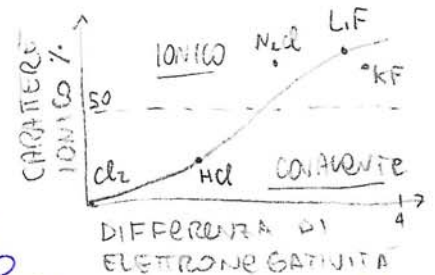
INTERVALLI DI LEGAME

Conoscendo il valore di elettronegatività tra due atomi si può sapere la natura del legame:

- Con $\Delta \chi > 1,7$ legame in prevalenza ionico;
- Con $\Delta \chi$ 0,4 ÷ 1,7 legame covalente polare;
- Con $\Delta \chi < 0,4$ legame in prevalenza covalente;
- Con $\Delta \chi = 0$ legame covalente apolare.

Bisogna studiare la molecola ed il suo comportamento nel trasferimento degli elettroni.

Il carattere ionico, espresso in percentuale, è ottenuto confrontando il comportamento di una molecola polare in un campo elettrico, con quello che la molecola avrebbe se l'e- venisse trasferito completamente (legame ionico).



POLARITÀ DEI LEGAMI

Il legame covalente implica la condivisione di una coppia di elettroni e, se gli atomi sono uguali, il baricentro delle cariche positive coincide con quello delle cariche negative e si trova fra i due atomi.

Se gli atomi sono diversi il bilanciamento è spostato verso l'atomo più elettronegativo (HF spostato nel Fluoro).

MOMENTO DI POLO

Il momento di polo è una grandezza vettoriale con unità di Debye (D), che è definito come Coulomb per metro (C·m) dove il suo valore è $1 D = 3,33 \cdot 10^{-30} C \cdot m$.

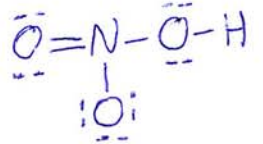
$$\mu = |\delta^+ \cdot d|$$

δ^+ = ecceso di cariche in valore assoluto
 d = distanza tra due cariche uguali e di segno opposto.



COVALENTE DATIVO (X) VEDI P. 24

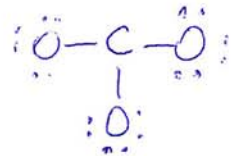
la struttura soddisfa l'ottetto per tutti gli atomi di O ma non per l'azoto; bisogna quindi spostare una coppia solitaria da uno degli atomi di O terminali per formare un altro legame con l'azoto.



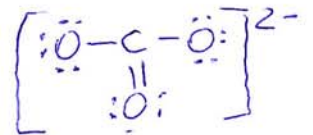
Il **LEGAME DATIVO** consiste che una coppia di e⁻ condivisa sia fornita da un solo atomo (atomo donatore o donatore) che si sovrappone ad un atomo con l'orbitale vuoto (accettore).

RAPPRESENTARE: IONE CARBONATO CO₃²⁻

Gli e⁻ della molecola di valenza sono 24 dei quali 4 del C, e 6x3 del O, più due cariche negative.

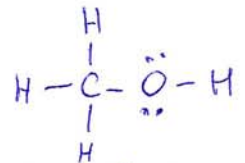


la regola dell'ottetto è soddisfatta per O ma non per il C, quindi una coppia solitaria dovrà formare un altro legame.



RAPPRESENTARE: METANOLO CH₄O

Questa sostanza organica (metanolo o alcol metilico) è formata da C, O, H.

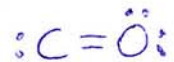


Questa molecola ha 14 e⁻ di valenza dei quali 4 del C, 6 del O e 4 del H, si procede formando i legami, e verificando la regola dell'ottetto.

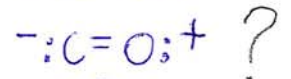
Le coppie solitarie servono a rendere la struttura di Lewis corretta perché definiscono l'ottetto.

ECCEZIONE MONOSSIDO DI CARBONIO CO

Gli e⁻ di valenza sono 10, 4 del C e 6 del O.



Il carbonio in questa struttura risulta bivalente ed è circondato da 6 e⁻, ma per rispettare la regola dell'ottetto si fa riferimento alla z= formula



Dal punto di vista formale va bene ma non è rappresentativa perché O entrerebbe a legare con 5 e⁻; inoltre è così che il carbonio genera un effetto negativo nell'ossigeno, che è l'elemento più elettronegativo dei 2; è impossibile.

121

ORDINE DI LEGAME

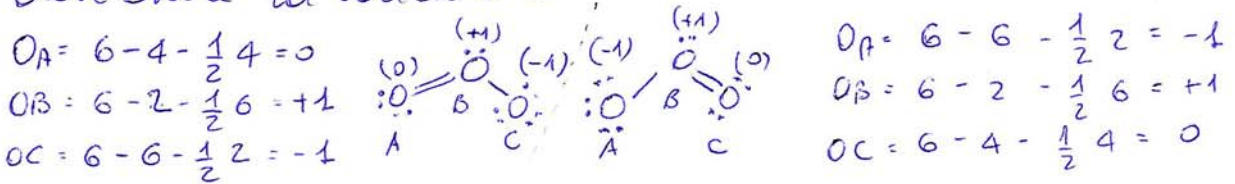
Per l'ordine di legame si fa riferimento al rapporto tra le coppie di e- ed il numero di legami tra atomo e atomo, come nel caso del benzene, che ha 9 coppie di e- e 6 legami atomo-atomo, l'ordine vale $\frac{9}{2}$, che è un valore frazionario (≥ 1).

ordine di legame = $\frac{\text{coppie di e-}}{\text{legami atomo-atomo}}$

CARICA FORTIALE

la carica formale dell'atomo è data da il numero di e- di valenza meno il numero di e- di valenza mancanti (un terzo $\frac{1}{2}$ del numero di e- di valenza condivisi)

la somma delle cariche formali, positive (-) più negative (+) deve dare la carica della molecola (neutro = 0).

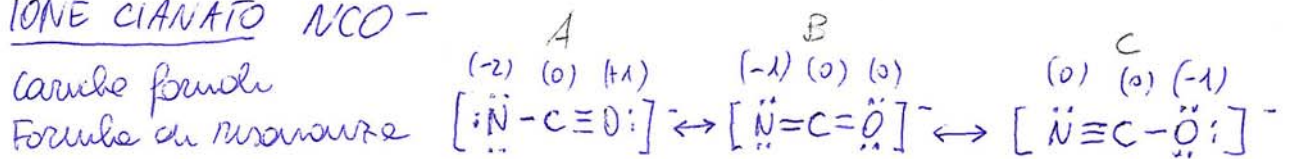


le due rappresentazioni sono simmetriche, hanno le stesse cariche formali ma su atomi differenti, e contribuiscono all'ibrido di risonanza.

CRITERI DI SCELTA

- le cariche formali più piccole (positive o negative) sono da preferire a quelle più grandi;
- Evitare di avere cariche formali simili su atomi adiacenti;
- la carica formale più elettro negativa dovrebbe risiedere nell'atomo più elettro negativo.

IONE CIANATO NCO-



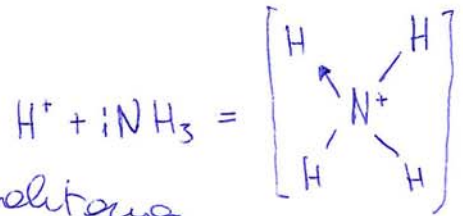
Formula A: da eliminare, perché N ha la carica formale (-2) più grande dell'O (+1) che è il più elettro negativo ed ha una carica positiva.

Formula B e C: hanno cariche formali dello stesso valore, nella C l'O ha carica negativa (-1), che è il più elettro negativo e la Formula C è la più rappresentativa.

Carica formale \neq numero di ossidazione.

LEGAME DATIVO (II)

Questo legame si forma quando un atomo coinvolto nel legame mette a disposizione una coppia solitaria per l'altro atomo che ha l'orbitale vuoto.



lo formano quelle molecole che non raggiungono l'ottetto!

In H_2O gli ioni H^+ non possono restare da soli, e si legano alle molecole di H_2O per formare H_3O^+ .

GEOMETRIA MOLECOLARE

Serve per rappresentare la disposizione degli atomi nello spazio e si basa sulla teoria VSEPR delle Repulsioni delle coppie di elettroni nel guscio di valenza, usata per le formule molecolari.

La teoria di Lewis ci parla solo della disposizione bidimensionale degli atomi, mancando quanti legami e coppie solitarie ha un atomo; la teoria VSEPR ci riporta la forma della molecola basandosi sulla repulsione elettrostatica tra i gruppi di e^- , sistemati nello spazio in modo da ridurre tale repulsione: devono essere il più distante possibile. I legami doppi e tripli sono considerati come gruppi di e^- .

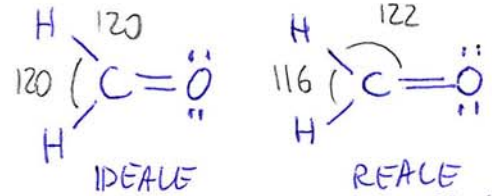
Quando più atomi si legano all'atomo centrale, possiamo avere 5 geometrie possibili: lineare, poligonale trigonale tetraedrica, bipiramidale trigonale e ottaedrica. Non si usano angoli reali, ma talvolta ideali perché si basano nel ipotizzare che i gruppi di e^- intorno all'atomo centrale siano tutti equivalenti \rightarrow deviazione dell'angolo.

1) LINEARE

| CLASSE | N° ATOMI LEGATI | N° COPPIE SOLITARIE | DISPOSIZIONE COPPIE e^- | DISPOSIZIONE MOLECOLARE |
|----------|-----------------|---------------------|---|--|
| AB_2 | 2 | 0 | LINEARE : $\overset{180}{\curvearrowright}$ -A-: | LINEARE B- $\overset{180}{\curvearrowright}$ -A-B |
| $BeCl_2$ | 2 | 0 | CLORURO DI BERILLIO | : $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}$ -Be- $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}$: |
| BeH_2 | | | | |
| CO_2 | | | | |
| --- | | | | |

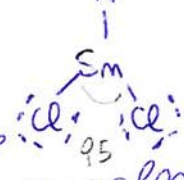
EFFETTO DEI GRUPPI LEGANTI

Nelle molecole col doppio legame, in realtà cambiano gli angoli perché il doppio legame porta più vicino all'atomo centrale il secondo atomo, che quindi ha un effetto di repulsione sugli altri atomi. La rappresentazione ideale però identifica una maggiore densità elettronica, che respinge i legami C-H verso l'esterno; decrease l'angolo.



EFFETTO COPPIE SOLITARIE

Le coppie solitarie non influenzano nella geometria ma nella disposizione degli elementi, e respingono le coppie di e- di legame, determinando la geometria angolare.



La variazione degli angoli è maggiore per:
 coppia solitaria - coppia solitaria > coppia solitaria - coppia di legame > coppia di legame - coppia di legame.

4) TRIGONALE BIPIRAMIDALE

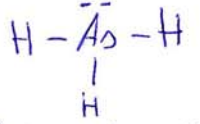
| CLASSE | N° ATOMI LEGATI | N° COPPIE SOLITARIE | DISPOSIZIONE COPPIE e ⁻ | GEOMETRIA MOLECOLARE |
|--------------------------------|-------------------------|---------------------|------------------------------------|----------------------------|
| AB ₅ | 5 | 0 | TRIGONALE BIPIRAMIDALE | TRIGONALE BIPIRAMIDALE |
| PCl ₅ | PENTACLORURO DI FOSFORO | | | |
| AB ₄ E | 4 | 1 | TRIGONALE BIPIRAMIDALE | TETRAEDRO DISTORTO |
| AB ₃ E ₂ | 3 | 2 | TRIGONALE BIPIRAMIDALE | FORMA A T |
| F ₃ Cl | TRIFLORURO DI CLORO | | | |
| AB ₂ E ₃ | 2 | 3 | TRIGONALE BIPIRAMIDALE | LINEARE |
| I ₃ | | | | |

PROCEDIMENTO RAPPRESENTAZIONE

- 1) Scrivere la struttura di Lewis;
- 2) Trovare la disposizione delle coppie solitarie;
- 3) Trovare la disposizione delle coppie di legame;
- 4) Determinare la geometria basandosi sulle coppie di legame.

ESEMPI

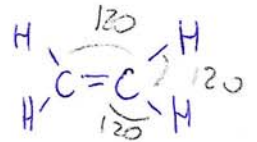
1) AsH_3 : ci sono 4 coppie di e- attorno all'atomo centrale, quindi la disposizione delle coppie di e- sarà tetraedrica. la geometria di una molecola è determinata solo dalla disposizione degli atomi, quindi la rimozione della coppia solitaria ci lascia con tre coppie di legame e una geometria piramidale trigonale.



2) Difluoro di ossigeno OF_2 : ci sono 4 coppie di e- attorno all'atomo centrale, quindi la disposizione delle coppie di e- sarà tetraedrica. la rimozione di due coppie solitarie ci lascia con due coppie di legame e una geometria angolare, come H_2O .



3) ETILENE / ETENE C_2H_4 : il doppio legame $C=C$ nel modello VSEPR è trattato come un legame singolo. Poiché ci sono 3 coppie di e- attorno a ciascun atomo di C, non ci sono coppie solitarie presenti, la disposizione attorno ogni atomo di C è triangolare planare, come nel BF_3 . Gli angoli previsti sono tutti di 120° .



MOMENTI DI POLO E MOLECOLE POLARI

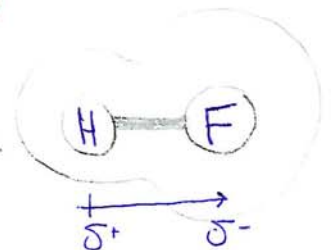
Se nella molecola ci sono legami covalenti polari ma molecole differenti, la distribuzione è asimmetrica verso l'atomo più elettronegativo.

δ^+ = regione povera di elettroni.

δ^- = regione ricca di elettroni.

\rightarrow verso l'atomo più elettronegativo (δ^-)

μ : Momento di polo $1 \text{ Debye} = 3,36 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$



$$\mu = |\delta| \cdot d$$

LEGAME DI VALENZA

- 1) Teoria del legame di valenza (VB) e l'ibridazione degli orbitali
 - 2) Teoria degli orbitali molecolari (MO) e delocalizzazione elettronica
- Bisogna capire che gli e- che vanno a legare da quali orbitali sono descritti, siccome sono l'unione di due orbitali.

1) TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA (VB)

Le legami covalenti nelle molecole l'e- di un orbitale di valenza spaiato, che per formare il legame devono avere un'orbitale sovrapponibile e gli elettroni devono avere spin antiparalleli. Si forma una regione di sovrapposizione che è occupata da una coppia di e-.

Le due funzioni d'onda sono in fase e l'ampiezza aumenta nella regione internucleare.

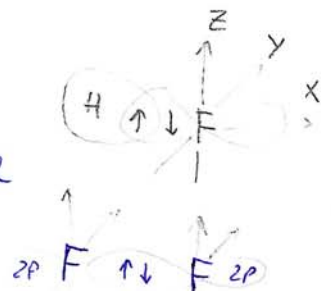
CARATTERISTICHE

- 1) Nella zona centrale del legame ho un rafforzamento di energia, mentre ho minima energia quando nella regione di minima sovrapposizione di legame gli e- hanno spin opposto (altrimenti l'energia aumenta per spin paralleli).
- 2) Maggiore è la sovrapposizione degli orbitali di legame, più forte è il legame, perché la forza di legame dipende dall'attrazione esercitata dai due nuclei sugli e- di legame. Non tutti gli orbitali possono formare legame, ma bisogna vedere quello che si trovano nella direzione giusta.

La simmetria sferica da sempre la massima sovrapposizione, H_2 ha due orbitali 1s dell'idrogeno.

Il Fluoro ha 3 orbitali (p_x, p_y, p_z) che nel HF per avere la massima sovrapposizione con l'orbitale 1s del H, si sceglie l'orbitale $2p_x$ che è nella giusta direzione internucleare.

Se mi avessero scelto l'interazione con gli altri orbitali, non mi avrebbe dato la massima sovrapposizione di orbitali.



IBRIDAZIONE

Bisogna pensare che gli orbitali $2s$ e $2p$ del C, per questioni energetiche non portano a quattro orbitali equivalenti. Gli orbitali ibridi avranno tutti la stessa forma ed energia, in seguito alla combinazione lineare delle funzioni d'onda degli orbitali atomici di partenza.

ORBITALI IBRIDI:

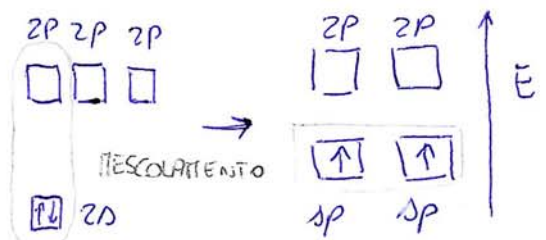
Un atomo che fa dei legami ma non usando gli orbitali del suo mondo, ma usando orbitali ibridi, formati dal mescolamento tra due o più orbitali atomici (s e p).

- 1) Mescolando due o più orbitali atomici non equivalenti (s e p), gli orbitali ibridi hanno forma diversa dall'originale;
- 2) Il numero degli orbitali ibridi è uguale al numero degli orbitali atomici utilizzati nel processo: $s + p = 2sp$
- 3) Il legame covalente è formato dalla sovrapposizione di:
 - orbitali ibridi con orbitali atomici;
 - orbitali ibridi con altri orbitali ibridi.

ESEMPI:

CLORURO DI BERILLIO $BeCl_2$

Il Berillio isolato ha $2e^-$ nel $2s$, ma per fare il legame con 2 atomi di Cloro, identici, deve mescolare l'orbitale $2s$ col $2p$ formando il sp . Gli orbitali sp hanno più energia del $2s$, e faranno i legami con gli orbitali $3p$ del cloro.



TRIFLUORURO DI BORO BF_3

Questa molecola ha una geometria planare con atomi disposti a 120° , quindi il Boro formerà 3 legami identici con i 3 atomi di fluoro. Mescola un orbitale $2s$ con due orbitali $2p$ formando tre orbitali sp^2 .

L'energia del sp^2 è maggiore del sp perché si ha il mescolamento di due orbitali $2p$ e di un solo $2s$, quindi l'incidenza del $2s$ si fa sentire di meno.

METANO CH_4

Disposizione tetraedrica, dove nel C mescola l'orbitale $2s$ con tre orbitali $2p$, avendo quattro orbitali sp^3 con l'incidenza del $2s$ sempre minore.

AE

2) TEORIA ORBITALI MOLECOLARI (MO)

È un modello quantistico magnetico che ha lo scopo di descrivere un sistema pluriatomico e di spiegare le proprietà magnetiche e spettroscopiche delle molecole, e la delocalizzazione elettronica, cose che il VB non riusciva a descrivere.

Bisogna usare questi due modelli complementari per descrivere i diversi comportamenti delle molecole $\ddot{O}=\ddot{O}$ in funzione del loro stato fisico.

MAGNETISMO O_2 la molecola O_2 ha un comportamento paramagnetico, anche se dovrebbe avere un comportamento diamagnetico, invece non ha e- spaiati.

La O_2 liquida, se posta all'interno di un campo magnetico, viene attratta, quindi la teoria molecolare descrive orbitali diversi, ma, che appartengono all'intera molecola e provocano l'attrazione dei nuclei (non vibrazione).

TEMI DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

- 1) Al livello quantistico, la molecola è visualizzata come un insieme di nuclei circondati da orbitali molecolari delocalizzati. La delocalizzazione elettronica non è spiegata da Lewis, come per l'ozono (O_3) dove gli e- sono su tutte le molecole.
- 2) La somma delle funzioni d'onda degli orbitali atomici di partenza produce la funzione d'onda degli orbitali molecolari.
- 3) Se le funzioni d'onda si combinano positivamente (si rafforzano) si forma un orbitale molecolare LEGANTE, e si ha una regione con alta densità di carica tra i nuclei: → Costruttivo ma con energia inferiore a quella degli orbitali di partenza.
- 4) Se le funzioni d'onda si combinano negativamente (si annullano) si nota Distruttivo, si forma un orbitale molecolare ANTI LEGANTE, si ha repulsione tra i due nuclei e si forma un nodo, ovvero una regione con densità pari a zero. L'energia è superiore a quella degli orbitali di partenza.

PRINCIPIO LCAO

Le funzioni d'onda corrispondenti agli orbitali atomici vengono ottenute con metodi approssimati col metodo LCAO. Con questo metodo gli OM vengono calcolati facendo la combinazione lineare delle funzioni d'onda degli orbitali atomici corrispondenti:

H_2 , i due orbitali 1s sono positivamente sovrapposti, quindi

le funzioni d'onda positive $1s+1s$ / \swarrow SOMMARSIS = LEGANTE
 \searrow SOTTRARSIS = ANTI LEGANTE

ORDINE DI LEGAME

Per la teoria di Lewis, l'ordine di legame è il numero delle coppie di legame ($NEN - O.L = 3$).

Per la MO è diverso e serve per definire la disposizione:

- $O.L > 0$ = la molecola esiste perché n'ha un guadagno energetico e la specie molecolare è più stabile rispetto agli atomi isolati.
- $O.L = 0$ = la specie molecolare non si forma perché non n'ha nessun guadagno energetico.

ordine di legame (MO) = $\frac{\text{elettroni leganti} - \text{e-anti leganti}}{2}$

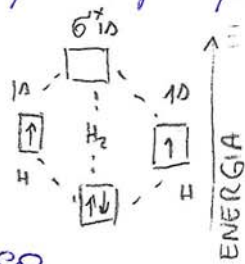
Più alto è l'ordine di legame, più forte è il legame stesso

ESEMPI

H_2 : mette 2 e- nel bin

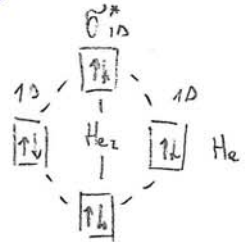
$O.L = \frac{1}{2}(2-0) = 1$

Non ha ritorno energetico.

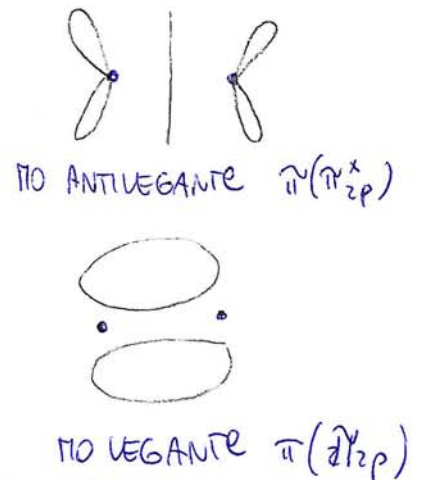
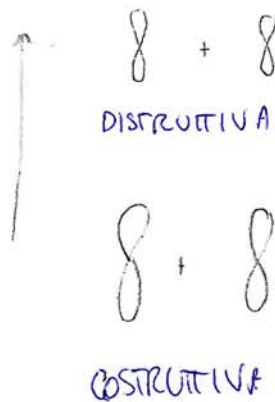
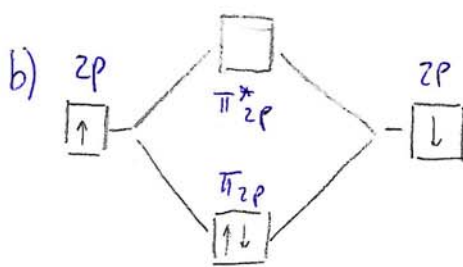
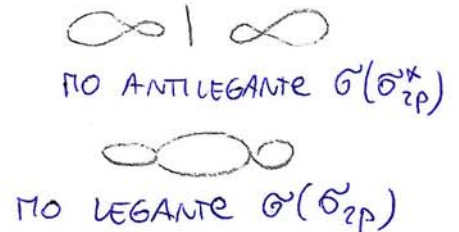
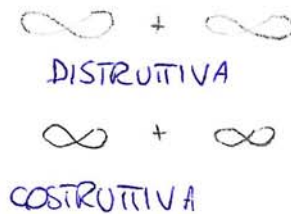
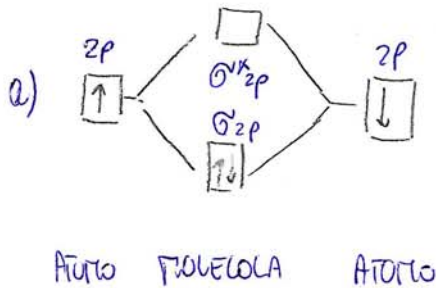


$He_2: z = \frac{1}{2}(0-0) = 0$

Non ha un ritorno
e ma esiste, neutro
Per He_2^+ $O.L = \frac{1}{2}$



RELAZIONE TRA 2 CRIBITALI P UGUALI



L'orbitale π_{2p} sta sempre sopra e sotto l'orbitale internucleare del σ_{2p} .

LEGAME METALLICO

Formano il legame metallico gli elementi dei primi due gruppi (sodio e calcio terreni), gli elementi di transizione e gli elementi metallici del gruppo p.

CARATTERISTICHE

Duttibilità e malleabilità (vengono molli a fili e lamine sottili), elevata conducibilità elettrica, magnetica e termica, opacità e lucentezza, struttura molto compatta.

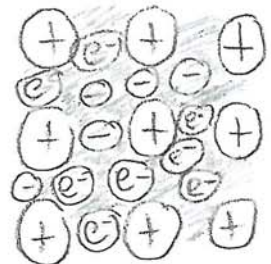
Il legame metallico può essere rappresentato con:

- 1) Modello mare di e^- , che è il più semplice;
- 2) Modello a bande, estensione del OM, dove il metallo viene considerato come una macromolecola con orbitali che formano una struttura cristallina specifica.

Il legame ionico è escluso perché mai vi si può avere la carica di e^- tra atomi uguali, il legame covalente è escluso perché si hanno un numero troppo basso di e^- di valenza per soddisfare tutti i legami con gli atomi vicini.

1) MODELLO MARE DI ELETTRONI

I metalli sono costituiti da atomi che hanno perso gli e^- di valenza trasformandosi in ioni (+). Questi ioni in tutto il reticolo si sono disposti in modo specifico.

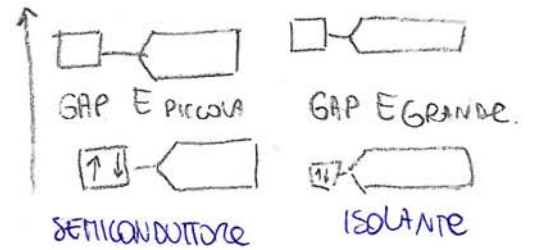


Gli e^- di valenza (gas di Fermi) sono stati strappati da ogni atomo ed hanno la libertà di muoversi per tutto il cristallo attorno agli atomi/ioni, generando la forza di attrazione che tiene unito il cristallo.

• PROPRIETÀ

- Conducibilità elettrica: dovuta alla libertà degli e^- ;
- Conducibilità termica: dovuta alla facilità di assorbire e rilasciare energia termica;
- Si deforma facilmente, anche in caso di urto non ha uno scricchiolio dei piani che non altera la disposizione degli ioni (il solido ionico si romperebbe)
- Malleabilità nel trasformarsi in lamine e fili.

la conduttività elettrica e dipende in funzione dell'ampiezza dell'intervallo proibito di energia (gap di energia) tra le bande di valenza e di conduzione.



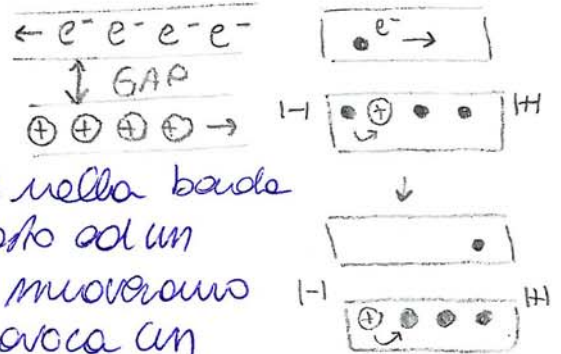
Nei semiconduttori gli e^- riescono a superare il piccolo gap di energia se vengono riscaldati e ricevono energia, sapendo che il ΔE limite = $0,5 \text{ eV} \div 1,1 \text{ eV}$, mentre per gli isolanti la differenza di energia risulta essere elevata.

2) SEMICONDUCTORI INTRINSECI

Contengono una banda intermedia

quando un e^- o un h^+ passano agli orbitali vicini lasciando delle lacune nella banda di valenza. Se il reticolo viene sottoposto ad un campo magnetico le lacune e gli e^- si muovono in senso contrario, a corrente, che provoca un continuo movimento delle lacune.

Questo fenomeno è minimo perché richiede temperature elevate.

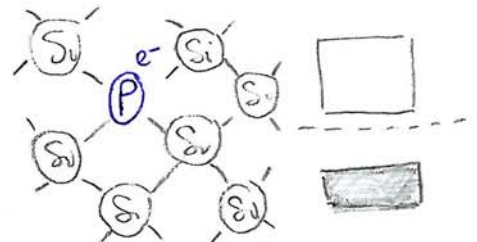


3) SEMICONDUCTORI ESTRINSECI (drogati)

Per aumentare l'efficienza della conduzione si può effettuare un drogaggio del semiconduttore con elementi che abbiano un elettrone in più (drogaggio di tipo n, dovuto alle cariche negative) o un meno (drogaggio di tipo p, dovuto alle lacune delle cariche positive) nella banda di valenza.

• DROGAGGIO TIPO N

Se nel silicio si fa un drogaggio con un elemento che abbia un e^- in più (Fosforo), il P cederà un e^- nella banda di valenza, formerà una banda vicino alla banda di conduzione, che provoca la conduttività.

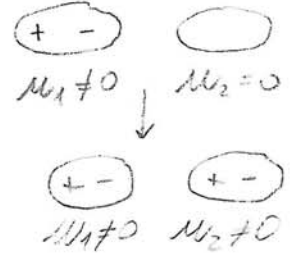


Questa banda è descritta da orbitali che hanno più energia di quelli di valenza, quindi gli e^- saltano con facilità nella banda di conduzione.

Drogaggio del silicio con elementi del gruppo 5 (P, As, Sb, Bi = impurità donatrici).

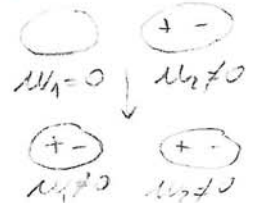
2) FORZE DI POLO- DI POLO INDOTTO (FORZE DI INDUZIONE)

Si genera tra una molecola polare (HF) ed una apolare (CH₄) che la sua nuvola elettronica sente l'effetto del campo elettrico provocato dalle molecole polare e si produce lo spostamento di carica per induzione. Questo valore è comunque piuttosto piccolo.



3) FORZE DI POLO ISTANTANEO- DI POLO INDUZIONE (LONDON)

La nuvola elettronica può essere asimmetrica in molecole apolari (gas nobili, H₂, N₂, O₂, CH₄...) ovvero provocare dei poli temporanei che influenzano per induzione le altre molecole.



Si originano dei di poli istantanei che provocano un campo elettrico che polarizza, per induzione le molecole circostanti

$$E = \frac{3 E_{ion} \cdot \alpha^2}{4 r^6} \rightarrow$$

E_{ion} = Energia di ionizzazione

α = Polarizzabilità dell'atomo o molecola

r = distanza

Queste forze sono a corto raggio perché si riferiscono a distanze molto piccole ($1/r^6$), determinano lo stato di aggregazione delle sostanze formate da molecole polari

Se le molecole sono più vicine, sono più facile da interagire, diminuisce la loro temperatura di ebollizione ma aumenta la densità.

→ POLARIZZABILITÀ

È la facilità con cui può essere distorta la distribuzione elettronica in un atomo o in una molecola (dipolo istantaneo).

la polarizzabilità aumenta con:

- Maggiore numero di e⁻, anche se sono lontani dal nucleo perché hanno un alto numero quantico, sentano l'attrazione, di meno che gli e⁻ atomici.
- Nuvola elettronica diffusa.

Normalmente le forze di dispersione aumentano con la massa molecolare, con il numero di e⁻, che determina anche la temperatura di ebollizione.

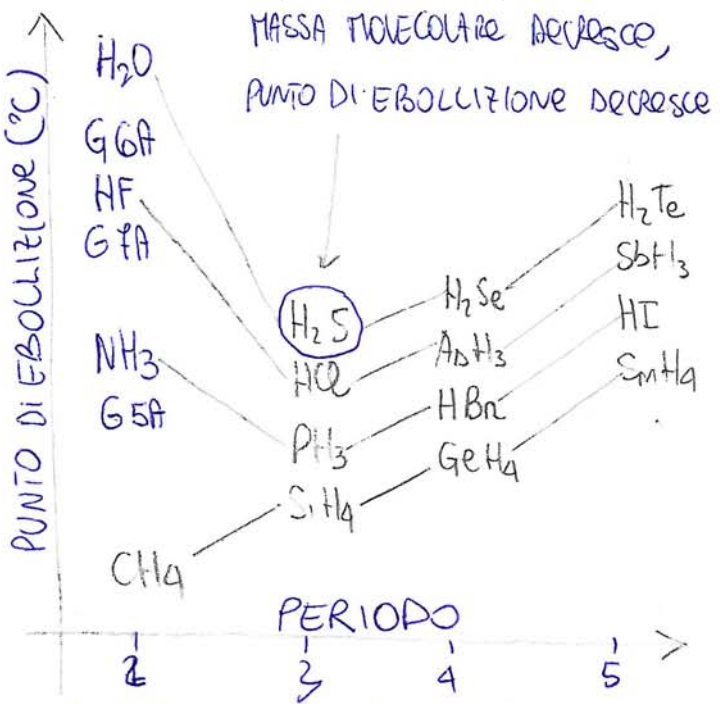
le forze intermolecolari influenzano molto proprietà chimiche e fisiche delle sostanze come:

- Punto di ebollizione e solubilità;
- Temperatura superficiale;
- Forza acida.

le forze di dispersione aumentano all'aumentare della massa molecolare

Gli elementi H_2O , HF e NH_3

hanno un'alta temperatura di ebollizione perché subentrano anche la forza del legame idrogeno, mentre per H_2S ha una temperatura bassa perché H non riesce ad avvicinarsi.



→ NEL DNA (acido deossiribonucleico)

la molecola del DNA è formata da due catene, ciascuna catena è tenuta insieme da forti legami covalenti, ma tra di loro sono unite grazie ai legami idrogeno che si formano con il gruppo amminico, questo non è importante per fini energetici!



ACQUA

- Grande potere solvente dovuto alle sue polari e all'eccellente capacità di formare legami di idrogeno.
- Elevata capacità termica specifica, bisogna fornire molta energia per rompere tutti i legami idrogeno e far passare l'acqua dallo stato liquido a vapore.
- Alta tensione di vapore e equilibrio.
- Differenze di densità tra lo stato liquido e solido.

I GAS

Pressione e temperatura condizionano gli stati di aggregazione, allo stato gassoso abbiamo un universo di particelle, dotate di movimento, confinate in un ampio spazio, ma limitate, con un'alta energia che le fa muovere con molta velocità.

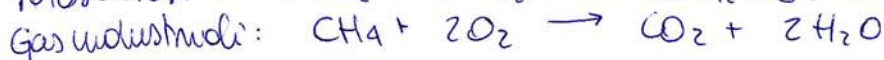
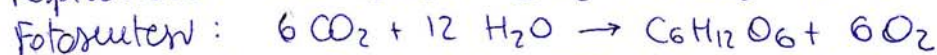
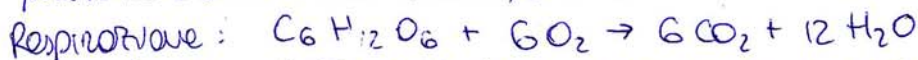
Nelle condizioni di 1 Atmosfera e 25°C alcune sostanze sono allo stato gassoso: $H_2, N_2, O_2, O_3, F_2, Cl_2, He, Ne, Ar, HF, HCl, CO, CO_2, \dots$

STATO GASSOSO

Il legame tra le molecole è piuttosto debole, esse si muovono quasi indipendentemente le une dalle altre, è bisogna avere le variazioni di volume e temperatura dei reagenti e prodotti.

ESEMPI

- L'aria: ha una composizione approssimativa di O_2 (20%) e N_2 (80%);
- O_3 : protegge dalle radiazioni solari, a terra è un inquinante;
- NO_x : prodotti della combustione;
- CO : velenoso, calore ed umidità;
- CO_2 : prodotto della combustione, assorbe radiazioni IR \rightarrow aumento T:



- NH_3 : utilizzato nei fertilizzanti ed esplosivi $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$
- Cl_2 : ottenuto dall'elettrolisi dell' H_2O di mare, gas tossico.
- O_2 : ottenuto dalla distillazione frazionata dell'aria liquefatta.
- C_2H_4 : ottenuto dal petrolio per le motrici plastiche (Poliuretano...).

Dal punto di vista chimico della reattività, i gas si comportano in modo diverso, neutri o acutamente furbo e truccato.

VOLUME

Le molecole dei gas, che sono in un costante moto termico, occupano tutto il volume disponibile; il loro volume dipende fortemente dalla pressione e temperatura.

VISCOSITÀ

Molto alta, fluiscono facilmente attraverso i tubi ed effluiscono attraverso i fori: pericolo delle perdite di gas.

DENSITÀ

Molto bassa: O_2 - 1,3 g/l gassosa, H_2O - 1 g/ml - liquida
 $NaCl$ - 2,2 g/ml solida, al diminuire della temperatura, la densità aumenta perché il volume diminuisce. (meno uguale).

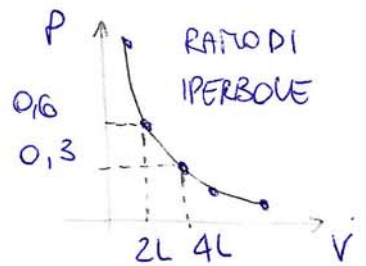
I gas reali obbediscono a tali leggi quanto più si avvicinano ai gas ideali (alta temperatura e bassa pressione).

Si tratta quindi di un modello di gas perfetto che ha dei limiti: un dato con maggiore - il modello dei gas reali.

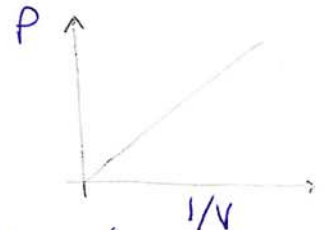
1) LEGGE DI BOYLE O ISOTERMA

A temperatura costante, il volume occupato da una determinata massa di gas è inversamente proporzionale alla pressione.

$$PV = \text{COSTANTE} \quad P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$$



Ad una certa temperatura, il volume occupato da una quantità fissa di gas è inversamente proporzionale alla pressione applicata.

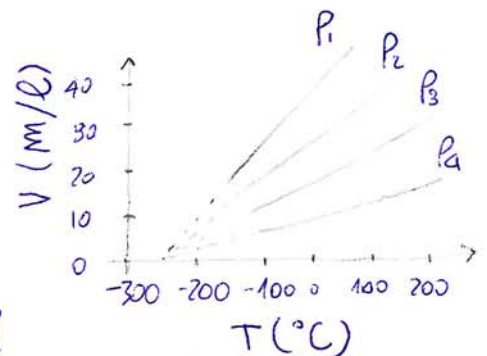
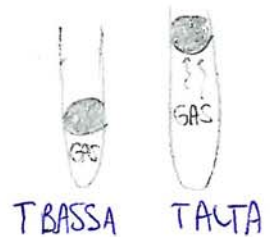


Otteniamo dei rami di iperbole su un sistema contenente, cioè, all'aumentare della temperatura, si allontanano dagli ori. La temperatura e numero di moli costanti → quantità di gas resta costante.

2) LEGGE DI CHARLES O ISOBARA

Quando una determinata massa di gas viene riscaldata a pressione costante, per ogni aumento di temperatura di 1°C, il volume aumenta di $\frac{1}{273}$ rispetto al volume che ha a 0°C.

$$\frac{V}{T} = \text{COSTANTE} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad P, n = K$$



Nel grafico vengono rappresentate tutte le isobare con pressioni diverse: notiamo che P₁ ha un volume maggiore ma una pressione minore degli altri.
 Nel grafico si nota la variazione del volume del gas con la temperatura a pressione costante.

MODELLO DEI GAS PERFETTI

L'equazione dei gas perfetti è valida per tutti i gas puri o in miscela, assumendo che:

- 1) I gas siano completamente miscibili e non interagiscano tra di loro.
- 2) Le particelle dei gas siano puntiformi e quindi ogni gas presente in una miscela occupi tutto il volume a sua disposizione (uguale al volume del recipiente). Con volumi minimi e basse pressioni, il volume del gas è trascurabile rispetto al recipiente.
- 3) Il gas si comporta come se fosse l'unico gas presente perché non ci sono interazioni tra le molecole

$$V = \frac{mT}{P} = R \frac{mT}{P}$$

$$P \cdot V = mRT$$

In condizioni normali $m=1$, $V=22,414$ litri

$T=273,15$ K e $p=1$ atm. $R = (1 \text{ atm} \times 22,414 \text{ l}) / (1 \text{ mole} \times 273,15 \text{ K})$

$$R = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,414 \text{ l}}{1 \text{ mole} \cdot 273,15 \text{ K}} = 0,0821 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Nella termodinamica = $8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 = \text{J}$$

questo serve per fare i bilanci energetici, per calcolare l'energia.

○ CALCOLO DI DENSITA' (d)

$$\frac{m}{V} = \frac{P}{RT}$$

m è la massa del gas
 M è la massa molecolare del gas

$$m = \frac{m}{M}$$

$$\frac{m}{MV} = \frac{P}{RT}$$

$$d = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

dove la massa molecolare $M = \frac{dRT}{P}$

- 1) la densità è inversamente proporzionale alla temperatura, l'aria calda tende verso l'alto, perché riscaldando un gas a pressione costante, il volume aumenta e la densità diminuisce.
- 2) la densità è direttamente proporzionale alla massa molecolare di un gas, infatti Avogadro ci dice che una mole di gas più pesante occupa lo stesso volume di una mole di un gas più leggero.

Massa molecolare di una sostanza gassosa

$$M = \frac{dRT}{P} \quad \text{dove } d = \text{densità del gas } \frac{\text{g}}{\text{l}}$$

COMPRESSIBILITÀ DEI GAS

(con presupposto astratto che la distanza tra le molecole è maggiore della loro dimensione, e che la pressione è dovuta agli urti delle particelle sulle pareti del recipiente).

La pressione è in relazione alla frequenza delle collisioni per unità di superficie e da quanto violentamente urtano le molecole: finché la pressione interna ed esterna al contenitore sono in equilibrio non succede nulla.

- La pressione esterna aumenta, mentre la temperatura resta costante, succede che il volume e la distanza tra le molecole si riducono, ed aumenta la frequenza degli urti.
- Se la temperatura aumenta, la pressione interna del gas aumenta ed anche il volume cresce.

VELOCITÀ MOLECOLARE MEDIA

Nel caso di un insieme di molecole, l'energia cinetica media dove \bar{v}^2 è la velocità quadratica media uguale alla media dei quadrati delle velocità molecolari:

$$\bar{E}_c = \frac{1}{2} m \cdot \bar{v}^2$$

La velocità quadratica media è legata alla massa molecolare M ed alla temperatura:

$$\bar{v}^2 = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

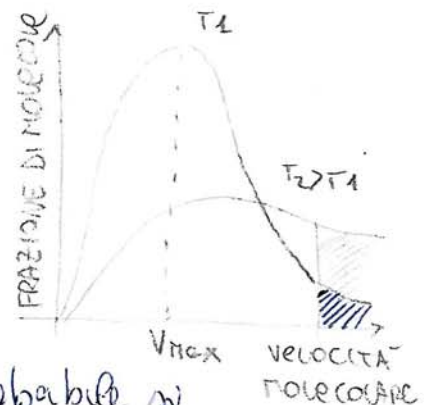
È proporzionale alla T ed inversamente proporzionale alla massa M

La distribuzione delle velocità molecolari dipende dal tipo di sostanza e, lo stesso campione varierà con la temperatura.

DISTRIBUZIONE DI MAXWELL delle velocità molecolari

Le molecole non hanno tutte la medesima velocità, la v_{max} indica la velocità più probabile dove molte molecole di quella sostanza, ad una certa temperatura possiedono.

Sono poche le molecole che hanno velocità molecolari più alte o più basse.



Se aumenta la temperatura, la velocità più probabile si sposterà sempre più verso velocità più alte, quindi la curva si appiattisce: molte più molecole vanno a velocità elevate.

Aumentando la temperatura si ridefiniscono le distribuzioni di velocità molecolare.

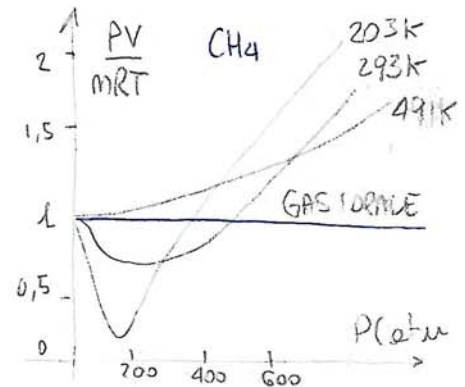
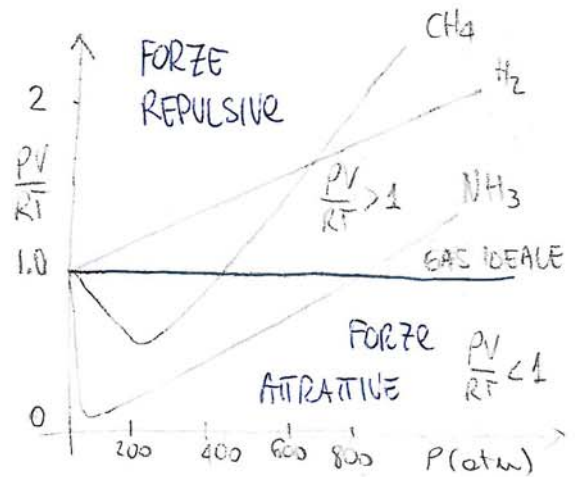
DEVIAZIONI SUI GAS REALI

1) le deviazioni del comportamento ideale si verificano perché il modello dei gas perfetti supone che essi siano puntiformi e che non vi siano interazioni tra le particelle di gas, nella realtà non è così.

Per considerare i gas ideali bisogna essere lontani dalle condizioni di liquefazione.

2) Tutti i gas ad alte temperature e basse pressioni hanno un comportamento simile a quello ideale, ma anche a T e P normali hanno un comportamento simile a quello dei gas ideali.

Il fenomeno che causa questa deviazione dal comportamento ideale esercitano un'influenza che aumenta al decrescere della temperatura fino alla temperatura di liquefazione di un gas (condensa = interazione molecolare).



FATTORE DI COMPRESSIBILITÀ

Un gas ha $Z=1$, ed il valore è un funzione della pressione.

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

- A pressioni elevate prevale l'effetto del volume delle particelle (non trascurabile) e delle forze repulsive $Z > 1$.
- A pressioni moderate, $Z < 1$, predomina l'effetto delle attrazioni intermolecolari e delle forze attrattive.

Per l'idrogeno, H_2 molecola piccola, hanno subito effetto le forze repulsive, mentre ciò non accade per il metano CH_4 o per NH_3 perché all'inizio hanno una maggiore forza attrattiva che a pressioni elevate (con forte agitazione molecolare), i legami ad idrogeno o di polo non si percepiscono più o si hanno forze repulsive.

Nel NH_3 si ha una forte coesione dovuta al peso del legame idrogeno che attrae e se le molecole.

3) VAPORE è un aeriforme che si trova al di sotto della sua temperatura critica (può essere liquefatto a quella temperatura aumentando la pressione) come il vapore acqueo.

4) GAS è un aeriforme che si trova al di sopra della sua temperatura critica e non può essere liquefatto a quella T.

TEMPERATURA CRITICA (T_c)

È la temperatura sopra la quale la forma gassosa di una sostanza non può essere liquefatta, indipendentemente dall'entità della pressione esercitata.

PRESSIONE CRITICA (P_c)

È la pressione minima che deve essere esercitata per ottenere la liquefazione alla temperatura critica.

La temperatura critica è un indice per definire la liquefazione dei gas, dipende dalle interazioni molecolari: nel NH_3 , dove le interazioni sono importanti, o nel H_2O dove c'è il legame idrogeno, richiedono una T maggiore.

TRANSIZIONI DI FASE

La materia si può trovare in tre stati in natura:

- GAS: le molecole sono lontane e una dall'altra e occupano tutto lo spazio disponibile.
- LIQUIDO: le molecole sono vicine l'una all'altra ma si muovono le une rispetto alle altre.
- SOLIDO: le molecole sono disposte in modo regolare e si muovono pochissimo l'una rispetto all'altra.

LA FASE

È una porzione di materia caratterizzata dalle stesse proprietà fisiche e chimiche, cioè dallo stesso stato di aggregazione (gassoso, liquido o solido) e dalla stessa composizione chimica.

Una fase è una parte del sistema in contatto con le altre parti del sistema, ma da esse separata da un confine ben definito (H_2O e glucosio, acqua e olio).

- STADIO 2 Transizione di fase da acqua a 100°C dove si ha il passaggio da vapore a liquido: le molecole hanno Energia e velocità minori; un nuovo attrattivo (CLUSTER) che le attraggono.
Nella transizione si ha la temperatura costante dove tutte le energie sottratte vengono usate solo per trasformare l'energia cinetica in energia potenziale.
- STADIO 3 Si continua a sottrarre energia alle molecole, che ora sono tutte nella fase liquida con la temperatura che da 100°C scende fino a 0°C .
- STADIO 4 Si ha la transizione di fase da acqua a 0°C dove si ha il passaggio dal liquido al solido; solo poche molecole sfuggono all'attrattivo, la temperatura resta costante finché tutte le molecole non sono ferme.
- STADIO 5 Ultima fase da 0°C a -40°C dove si ha il trasferimento completo da Energia in potenziale e si hanno tutte le molecole con una struttura ordinata.

ASPETTI QUANTITATIVI (delle transizioni di fase)

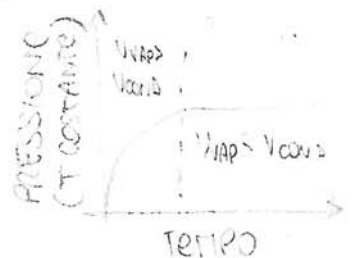
All'interno di una fase, una variazione in colore è accompagnata da una variazione in temperatura a cui è associata una variazione nell'energia cinetica media E_k , dovuta alle variazioni della velocità più probabile delle molecole.

Durante la transizione di fase invece la temperatura non varia, è costante, varia dunque l'energia potenziale media E_p a seguito della variazione della distanza tra le molecole. Da $E_{cinetica}$ in $E_{potenziale}$.

Se in una bolla c'è il vuoto, il liquido al suo interno ha un processo di vaporizzazione all'aumentare della T .



Quando le temperature sono basse si formano bolle con una pressione inferiore alle p_{atm} . Con la temperatura a 100°C le bolle hanno $P_{interna} = P_{atmosferica}$ e sporgono in superficie, il che provoca l'ebollizione.



Se il pollone fosse questo, le particelle in fase gassosa esporrebbero e sarebbero sostituite da altre particelle della fase liquida, fino all'evaporazione di tutto il liquido.

EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAPÉYRON

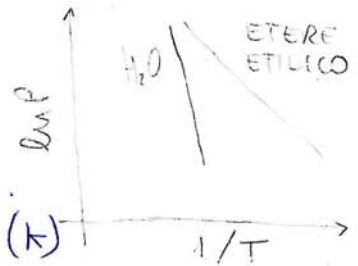
$$\ln P = \frac{-\Delta Q_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{-\Delta Q_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

P = equilibrio o tensione di vapore T = temperatura (K)

R = costante dei gas (8.314 J/K.mol)

ΔQ_{vap} = differenza del calore di vaporizzazione.

Questo serve quando si vogliono conoscere le temperature di ebollizione dei liquidi al variare della pressione.



• PUNTO DI EBOLLIZIONE

È la temperatura alla quale la tensione di vapore di un liquido è uguale alla pressione esterna; raggiunta la temperatura di ebollizione, essa rimane costante fino a che tutte le molecole non siano evaporate, il calore fornito viene utilizzato per abbattere tutte le interazioni molecolari.

La temperatura di ebollizione varia con l'altitudine, perché varia la pressione esterna, quindi varia la temperatura a cui la tensione di vapore è uguale alla pressione esterna.

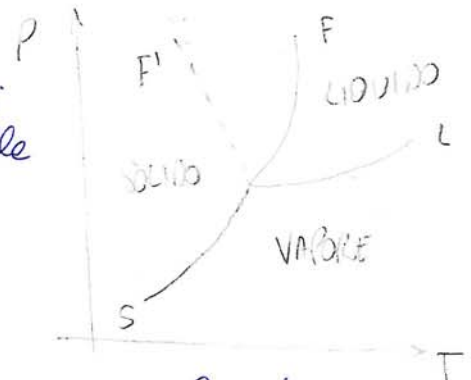
Se la pressione diminuisce, diminuisce anche la T di ebollizione.

Punto normale di ebollizione è la temperatura a cui un liquido bolle quando la pressione esterna è 1 atmosfera.

Punto di fusione / congelamento è la temperatura a cui le fasi solide e liquide coesistono all'equilibrio.

DIAGRAMMA DI STATO

Questo diagramma mostra le condizioni per le quali una sostanza può essere nelle fasi solide, liquide o gassosa.



1) Ad alte temperature e basse pressioni, si presentano sotto forma di vapore.

2) Ad alte temperature e pressioni più alte, crescono le interazioni molecolari e si ha la forma liquida.

3) A basse temperature ed alte pressioni si forma il solido.

Le curve servono per descrivere la coesistenza di due fasi (esempio L = liquido + gas)

• PUNTO TRIPLO: C'è un'unico punto per il quale a una certa temperatura e pressione le tre fasi coesistono.

PROPRIETÀ DEI LIQUIDI

Sono meno molecolari ma a loro interazioni molecolari in disordine

1) TENSIONE SUPERFICIALE

Le molecole interne al liquido sono attratte da tutte le altre che hanno attorno, mentre le molecole sulla superficie hanno direzione e attrazione verso il basso: le molecole tendono ad entrare nel liquido per fare più interazioni ed abbassare la loro energia. Perciò un liquido tende a minimizzare il numero di molecole nella superficie per avere la minor area possibile.

Quindi la tensione superficiale è la quantità di energia richiesta per stirare o aumentare la superficie di un liquido di una unità d'area (misura della forza elastica della superficie di un liquido).

L'acqua tende a generare sfere con un alta tensione superficiale, che aumenta all'aumentare dei legami idrogeno.

→ Gli uretici polimerici sfruttano la tensione superficiale per pattinare sull'acqua senza affondare; hanno delle zampe idrofobe con peli superficiali ricoperti di oli, che hanno una minima interazione con l'acqua (noppone della rottura della superficie).

2) MISCIBILITÀ

Si possono definire tensioattivi quelle sostanze (sapone) che sciolte in acqua ne abbassano la tensione superficiale, agevolando la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra liquidi diversi.

Hanno queste proprietà le sostanze organiche nella cui molecola coesistono due zone: una idrofila (a cui piace l'acqua) polare, e una lipofila (a cui piace il grasso) apolare.

3) CAPILLARITÀ

Se nello un tubo in un contenitore con del liquido, quest'ultimo sale nel tubo in funzione della forza di gravità; questo è in contrasto con le leggi della fisica, ancor di più se il tubo è di vetro, quindi contiene la silice SiO_2 .

La salita di un liquido in uno spazio stretto è detta azione capillare o capillarità, che è dovuta a una competizione tra le forze intermolecolari entro il liquido (forze coesive) e quelle tra il liquido e le pareti del tubo (forze adesive).



SOLIDI E LE LORO PROPRIETA'

I solidi si possono distinguere in:

- Solidi cristallini (struttura o disposizione dell'atomo o molecole delle particelle) dove hanno la disposizione minima
- Solidi amorfi (struttura disordinata) non hanno la disposizione di fase (verrà).



SOLIDI CRISTALLINI

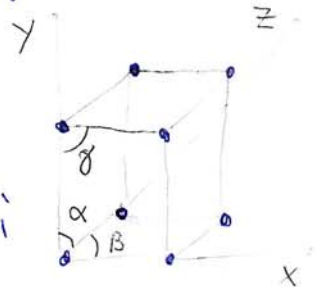
Un solido cristallino possiede un ordine rigido e a lungo raggio dove gli atomi, le molecole e gli ioni occupano posizioni specifiche e prevedibili.

Nei solidi cristallini è possibile identificare delle superfici piane ben definite (facce cristalline) orientate tra di loro secondo angoli ben definiti.

La disposizione di atomi, molecole e ioni nei cristalli si determina mediante la tecnica di diffrazione di raggi X.

CELLA ELEMENTARE

È la più piccola porzione del reticolo cristallino che ne possiede tutte le caratteristiche geometriche e che, ripetuta nelle tre dimensioni dello spazio, genera l'intero cristallo.



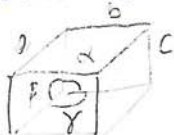
I vertici della cella elementare indicano i nod e non tutti occupati da atomi, molecole o ioni.

La cella elementare ha degli elementi di simmetria, assi di rotazione, piani di riflessione, centri di simmetria del cristallo, e viene definita dalle coordinate x, y, z, angoli α, β, γ e dai lati.

STRUTTURA

In base alle relazioni tra i parametri di cella si possono distinguere 7 sistemi cristallini, che non gruppi di cristalli con le stesse proprietà cristallografiche.

CUBICA SEMPLICE



$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

TETRAGONALE



$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

ROMBICA

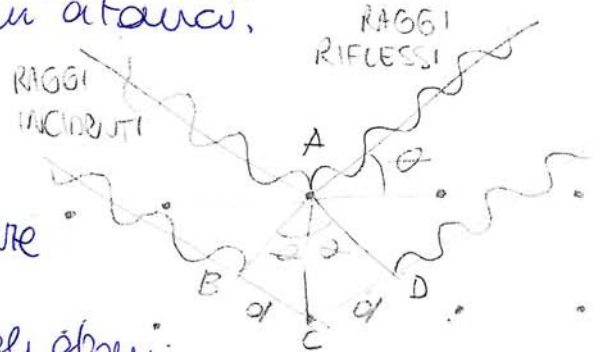


$$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

RAI E. LEGGE DI BRAGG

La diffrazione di raggi X permette di studiare la disposizione spaziale delle particelle in un cristallo, e la struttura. I raggi X sono radiazioni ad elevata energia, molto penetranti; ed è possibile studiare le distanze atomiche e la struttura dei cristalli ricorrendo ad elevata energia, con portate lunghezze d'onda pari, dell'ordine delle distanze atomiche (Å).

Un fascio di radiazione monocromatica viene diffuso quando i fotoni X collidano con gli elettroni atomici. La diffrazione di raggi X si ha quando le lunghezze d'onda interferiscono l'una con l'altra.



PIANI RETICOLARI Quasi tutte le sostanze hanno un certo grado di ordine e periodicità nella disposizione degli atomi; e quindi i raggi riescono a passare tra le fenditure per l'intero campione, colpiscono l'atomo e vengono riflessi.

EQUAZIONE DI BRAGG

$$Distanza \text{ atomica} = BC + CD = 2d \sin \theta = n\lambda$$

Sapendo che i fotoni della stessa energia sono paralleli tra di loro, la radiazione X che va nel campione, quando trova le particelle elettroniche degli atomi, viene riflessa (arriva ed esce con lo stesso angolo). La seconda onda, parallela alla prima ma differente per periodo, incontrerà l'atomo sottostante. Se due onde sono in fase, quindi il valore $BC + CD$ contiene un numero intero di lunghezze d'onda (n) e possiamo ottenere le informazioni strutturali (vedi bene nei cristalli).

CLASSIFICAZIONE DEI SOLIDI

Le proprietà specifiche dei solidi cristallini sono legate alla natura e alle caratteristiche delle forze che tengono unite le particelle (atomi, ioni o aggregati poliatomici) nel reticolo:

- Rettili;
- Ioni;
- Reticolari;
- Molecolari.

• CARATTERISTICHE

- 1- Elevata energia di coesione (per separare gli ioni di carica opposta e per portarli allo stato di vapore).
- 2- Buona volatilità; a temperature ambiente hanno una buona tensione di vapore.
- 3- Temperature di fusione piuttosto elevate.
- 4- Durezza abbastanza elevata.
- 5- Fragilità.
- 6- Scarsa conducibilità allo stato solido ed elevata conducibilità allo stato liquido (fuso).
- 7- Elevata solubilità in acqua.

• CRISTALLI IONICI

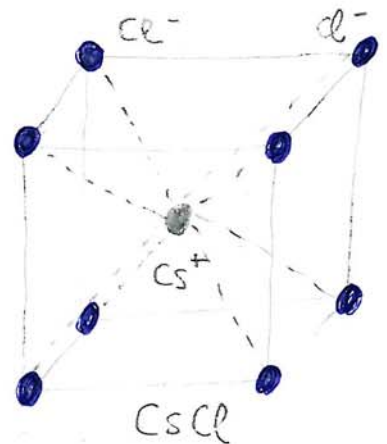
Non si hanno più atomi dello stesso tipo ma cationi ed anioni, che sono più grandi; intouchi nei vertici per essere il più distante possibile, mentre tra i loro buchi si dispone il catione che è decisamente più piccolo.

- 1- Punti reticolari occupati da cationi e anioni.
- 2- Punti unione di interazioni elettrostatiche.
- 3- Duri, friabili ad elevata temperatura di fusione.
- 4- Cattivi conduttori di calore ed elettricità.

TIPICI DI IMPACCHETTAMENTO

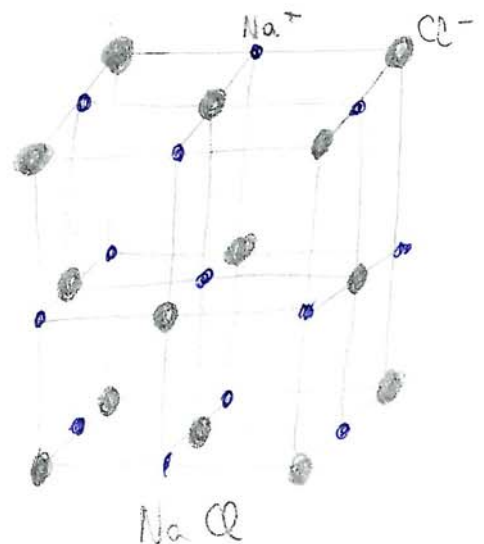
- 1- Impacchettamento a cubo semplice.
Nel caso di CaO il catione ha dimensioni di molto simili all'anione in nette al centro.

$$0,73 \leq \frac{r_c}{r_a} \leq 1$$



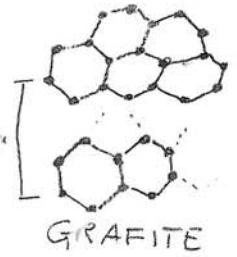
- 2- Impacchettamento cubico compatto.
Nel NaCl il Cl- in nette agli angoli del cubo e al centro delle 6 facce, mentre il Na+ in nette nelle cavità ottaedriche.

$$0,414 \leq \frac{r_c}{r_a} \leq 0,73$$



• CRISTALLI RETICOLARI

- 1- Punti reticolari occupati da atomi
- 2- Sono tenuti insieme da legami covalenti.
- 3- Duri, alti punti di fusione.
- 4- Cattivi conduttori elettrici (eccetto grafite).



la grafite è fatta di C ma un'altra spz, ha due legami, rimane un orbitale p libero e genera il doppio legame delocalizzato: è dove se si avessero degli e- delocalizzati nel piano.

Questi piani sono tenuti insieme da forze elettrostatiche, il che provoca una facilità a sfaldarsi, bassa durezza ma alta conducibilità, conduttore solo in orizzontale. (gli e- possono assumere qualunque forma d'onda).

4) CRISTALLI MOLECOLARI

In questi solidi l'unità che si ripete nel reticolo è costituita da una molecola o da un atomo chimicamente identificabile. I legami che si formano tra le molecole sono dovuti a forze di van der Waals, cui si possono sommare legami idrogeno. Tra di loro abbiamo: ghiaccio, O_2 , F_2 , P_4 , S_8 .

• CARATTERISTICHE

- 1- Basse temperature di fusione.
- 2- Elevata volatilità.
- 3- Scarsa durezza ed elevata deformabilità.
- 4- Scarsa conducibilità elettrica.

• CRISTALLI MOLECOLARI

- 1- Punti reticolari occupati da molecole;
- 2- Tenuti insieme da forze intermolecolari;
- 3- Teneri, hanno bassi punti di fusione;
- 4- Cattivi conduttori di calore ed elettrici.