



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO : 370

DATA : 27/09/2012

# A P P U N T I

STUDENTE : Pizzone

MATERIA : Chimica

Prof. Ronchetti

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.**

CLEMENTINA PIZZONE

# CHIMICA

A.A. 2011 – 2012

## VOLUME A

0 – Programma		
1 – Elementi e composti	pag. 1	volume A
2 – Struttura dell'atomo	pag. 4	volume A
3 – Legame chimico	pag. 35	volume A
4 – Nomenclatura e reazioni	pag. 71	volume B
5 – Stato gassoso	pag. 81	volume B
6 – Cinetica chimica	pag. 86	volume B
7 – Equilibrio chimico	pag. 92	volume B
8 – Stato liquido	pag. 98	volume B
9 – Stato solido	pag. 115	volume B
10 – Diagrammi di stato	pag. 131	volume C
11 – Elettrochimica	pag. 136	volume C
12 – Termodinamica chimica	pag. 155	volume C
13 – Chimica organica	pag. 164	volume C

### LEGAME CHIMICO

Il legame ionico, covalente, metallico ed i legami intermolecolari.  
Legame semplice, doppio e triplo.  
Geometria molecolare, teoria dell'ibridazione e della risonanza (esempio del carbonio).  
Cenni sulla teoria degli orbitali molecolari.

### NOMENCLATURA, FORMULE E STECHIOMETRIA

Massa atomica e molecolare, mole, numero di Avogadro; definizioni ed unità di misura.  
Reazioni acido-base e formazione di sali.  
Stato di ossidazione e bilanciamento di reazioni redox.  
Relazioni ponderali in una reazione, reagente limitante.  
Reazioni di combustione.

### STATO GASSOSO

Leggi dei gas ideali. Equazione di stato dei gas ideali.  
Distribuzione statistica delle energie (Boltzmann).  
Equazione di stato dei gas reali.

### STATO LIQUIDO

Tensione di vapore di liquidi puri.  
Soluzioni e modi di esprimere la loro concentrazione. Dissociazione elettrolitica e grado di ionizzazione. Proprietà colligative di soluzioni elettrolitiche e non. Definizione di acido e base secondo Arrhenius, Brønsted e Lewis.  
Legge della diluizione di Ostwald, prodotto ionico dell'acqua. pH, pOH e idrolisi dei sali.

### STATO SOLIDO

Cella elementare e struttura dei più semplici solidi cristallini.  
Reticoli cristallini. Classificazione dei solidi. Cenni sulla diffrazione dei raggi-X.

Durante le esercitazioni non vengono spiegati nuovi argomenti ma sono trattati gli aspetti numerici e computazionali di alcuni di essi, in particolare:

- ' Ripasso di nomenclatura inorganica.
- ' Mole, grammoatomo, peso molecolare.
- ' Relazioni ponderali nelle reazioni chimiche.
- ' Reazioni di ossido-riduzione e loro bilanciamento.
- ' Leggi dei gas ideali.
- ' Proprietà colligative delle soluzioni.
- ' Equilibri chimici omogenei ed eterogenei.
- ' Entalpia di reazione (Legge di Hess)
- ' pH ed equilibri in soluzione acquosa
- ' Equazione di Nernst relativa ad un elettrodo o ad una cella.
- ' Leggi di Faraday.

#### LABORATORIO

- ' Verifica delle leggi dei gas
- ' Reazioni di precipitazione
- ' Titolazione acido-base
- ' Reazioni redox
- ' Misura del pH
- ' Pila Daniell

#### Testi e materiale didattico

I testi consigliati, scelti tra quelli elencati, saranno comunicati a lezione dal Docente titolare dell'insegnamento.

- ' P. Atkins, L. Jones, Principi di Chimica, Zanichelli
- ' Giannoccaro, Doronzo, Elementi di stechiometria, EdISES
- ' Malucelli, N. Penazzi, Elementi di Chimica per l'Ingegneria, Levrotto&Bella
- ' ~~Manfredi~~ <sup>Manfredi</sup> Potti-Lanfredi, Tiripicchio, Fondamenti di Chimica, Casa Editrice Ambrosiana

4.10.11

## ELEMENTI E COMPOSTI

### DEFINIZIONI:

- ELEMENTO  
sostanza **semplice** non ulteriormente decomponibile
- COMPOSTO  
specie chimica a composizione **definita e costante** formata dall'unione di due o più ELEMENTI

### ATOMI E MOLECOLE

- ATOMO  
Particella infinitesima **unitaria** di dimensioni 2 - 5 Å  
(2 - 5 10<sup>-10</sup> m) costituita essenzialmente da:

PROTONI (Z)	massa 1	carica +1
NEUTRONI (N)	massa 1	carica 0
ELETTRONI (Z)	massa 1/1837	carica -1

- MOLECOLA  
Aggregato di atomi capace di esistenza **fisica** autonoma

- IONE  
Atomo o molecola dotato di **carica elettrica** positiva (catione) o negativa (anione) → IONE che va all'ANODO (+)  
↳ IONE che va al CATODO (-)

- ISOTOPO → uguale Z e diverso A → differiscono x 16 m° di neutroni  
↳ atomo  
Nuclide caratterizzato da un determinato valore di **NUMERO ATOMICO (Z)** e di **MASSA ATOMICA (A)**  
( con A = Z + N )      con N = m° di neutroni

I TRE ISOTOPI dell'H

IDROGENO (H)	Z = 1	A = 1	${}^1_1\text{H}$
DEUTERIO (D)	Z = 1	A = 2	${}^2_1\text{H}$
TRIZIO (T)	Z = 1	A = 3	${}^3_1\text{H}$

NB L'idrogeno è l'unico elemento i cui isotopi hanno un nome e un simbolo differenti.

Gli isotopi hanno tutti lo stesso comportamento chimico

*m<sup>o</sup> punto, adimensionato*  
↑

1) **PESO ATOMICO** → *medias pesatos dei pes degli isotopi*  
Rapporto tra la massa **media** di un atomo e la dodicesima parte della massa del **nuclide 12** del carbonio

$$P.A. = \frac{\text{massa dell'atomo considerato}}{\text{massa dell'atomo di riferimento}}$$

2) **PESO MOLECOLARE**

Rapporto tra la massa di una molecola e la **dodicesima** parte della massa del **nuclide 12** del carbonio

P.M. = somma dei P.A. degli atomi della molecola

3) **PESO FORMULA**

*per i SALI  
e i SOLI  
IONICI*

Somma dei P.A. degli atomi costituenti l' **UNITA' FORMULA** (solidi ionici)

*↳ es NaCl (reticolo)*

*→ si riferisce ai composti che sono aggregati di atomi non capaci di esistere in fisica autonoma = formula*

*MOLE → quantità di una certa sostanza che contiene una m<sup>o</sup> prefissata di elementi (N<sub>A</sub>)*

*definizioni  
+ anche  
di MOLE*

• **GRAMMO ATOMO**

Quantità in grammi di un elemento pari al suo P.A.

• **GRAMMO MOLE ( o mole)**

Quantità in grammi di un elemento e/o composto pari al suo P.M.

1 g atomo e/o 1 g mole di qualsiasi sostanza contiene **sempre**  $6,023 \cdot 10^{23}$  atomi e/o molecole di quella sostanza

$6,023 \cdot 10^{23} = N_A = \text{NUMERO DI AVOGADRO}$

Una **MOLE** di elettroni o di fotoni corrisponde ad un  $N_A$  di elettroni o di fotoni

$g / PM = \text{numero di moli di un elemento o di un composto}$

$g / PA = \text{numero di grammiatomi di un elemento}$

$$n \text{ MOLE} = \frac{\text{MASSA}}{MM}$$

NB Chimica viene considerata una scienza dal 1794

7.10.11

## STRUTTURA DELL'ATOMO

### PRIMA TEORIA ATOMICA

→ le intuizioni sulla struttura della materia sono attribuibili agli antichi filosofi greci

- materia discontinua (atomi + vuoto)
- ATOMI = particelle unitarie indivisibili tenute insieme dal vuoto  
Democrito (400 a.C.)  
↳ dal greco "atomos" = "indivisibile"  
↳ la sua intuizione per momento supportata da prove sperimentali

### TEORIA ATOMICA MODERNA

- J. Dalton (1808) → propone una teoria che interpretava le leggi fino ad allora formulate in base a misure delle masse delle sostanze coinvolte nelle reazioni chimiche (LEGGI STECHIOMETRICHE)
- particelle definite (atomi)
- atomi indivisibili
- atomi di un determinato elemento tutti identici tra loro  
riprende Rutherford  
stessa massa e stesse proprietà
- piemontese!
- A. Avogadro (1811) → ipotesi che le particelle vere che costituiscono gli elementi hanno stato parano non fossero gli atomi  
- concetto di molecola  
molte molecole = raggruppamenti di atomi  
↳ es H<sub>2</sub> → biatomico
- S. Cannizzaro (1858) → determinò pesi atomici e molecolari (ma mancavano elementi pesanti che non formano facilmente composti organici)
- teoria atomico-molecolare

## STUDI SULLE SCARICHE ELETTRICHE NEI GAS RAREFATTI (1880-1895)



## SCOPERTA DELLE PARTICELLE SUBATOMICHE

### → RAGGI CATODICI (ELETTRONI NEGATIVI)

J. Thomson (1897) → usò il tubo di Crookes → scopre la presenza di parti =

### → RAGGI CANALE (IONI POSITIVI)

Goldstein → fece la prova con

elementi ≠ → avevano masse ≠ → massa di un elem. dipende da ciò che è contenuto nel nucleo

### IPOTESI DI THOMSON (1897)

→ anche detto di PANETTONE

MODELLO A "COCOMERO" → n<sup>+</sup> = n<sup>-</sup>



1° MODELLO ATOMICO

1890 circa → SCOPERTA RADIOATTIVITA' SPONTANEA  
↓  
URanio che decadendo a Torio  
libera particelle  $\alpha$   
STUDI SULLE PARTICELLE  $\alpha$  (nuclei di He) ←  
↓ dal parte di Rutherford

### SCOPERTA DEL NUCLEO ATOMICO

E. Rutherford (1910)

↗ nucleo centrale piccolo con  $e^-$  che ruotano intorno

### IPOTESI DI RUTHERFORD (1911)

#### MODELLO PLANETARIO

← 2° MODELLO ATOMICO

### NUMERO ATOMICO = Z

(Rutherford)

↙ non sta in piedi

(l'elettrone in moto emetterebbe energia e collasserebbe quasi istantaneamente sul nucleo → modello inaccettabile!)

### SCOPERTA DELL' EFFETTO FOTOELETTRICO

H. Hertz (1888)

↳ e' possibile estrarne  $e^-$

### QUANTIZZAZIONE DELL' ENERGIA (TEORIA QUANTISTICA)

M. Planck (1900)

↓ ↳ consente spiegazione dello effetto fotoelettrico

[L'energia non viene emessa o assorbita in modo continuo, ma per piccolissime quantità finite dette quanti.]

$$E = h\nu$$

E = Energia associata a un **quanto** di frequenza  $\nu$

$$h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad \text{costante di Planck}$$

### SPIEGAZIONE DELL' EFFETTO FOTOELETTRICO

A. Einstein (1905)

FOTONE = un **quanto** di luce

$$E = h\nu$$

LEGGE DI PLANCK

$$E \text{ del fotone} = h\nu = E_1 + E_2$$

$E_1$  = energia necessaria all'elettrone per lasciare il metallo

$E_2$  = energia cinetica dell'elettrone emesso

## SPETTRO DI EMISSIONE DELL' IDROGENO "ECCITATO" (1880-1890)

- Radiazioni emesse raggruppabili in serie
- Serie : gruppi di radiazioni le cui  $\lambda$  sono correlate tra loro da semplici relazioni numeriche contenenti un coefficiente intero  $n$
- Serie di Balmer (UV-VIS), Lyman (UV), Paschen (IR), Brackett (IR)

**IPOTESI DI BOHR (1913)** (sulla base dello studio dello spettro di emissione dell' H eccitato)  
applicabile solo a  
(Sistemi idrogenoidi : H, He<sup>+</sup>, Li<sup>++</sup>...)  
↳ ad un solo e<sup>-</sup>

- Energia degli elettroni quantizzata
- Orbite circolari stazionarie: le sole orbite sulle quali è possibile il moto degli elettroni senza emissione di energia
- Livello energetico: energia associata ad un'orbita stazionaria ( K, L, M, N, O, P, Q...)
- Stato fondamentale ( stato di minima energia con l'e<sup>-</sup> alla minima distanza dal nucleo)
- Stato eccitato ( stato di maggiore energia)

### Regola quantica di Bohr

$$mvr = n(h/2\pi)$$

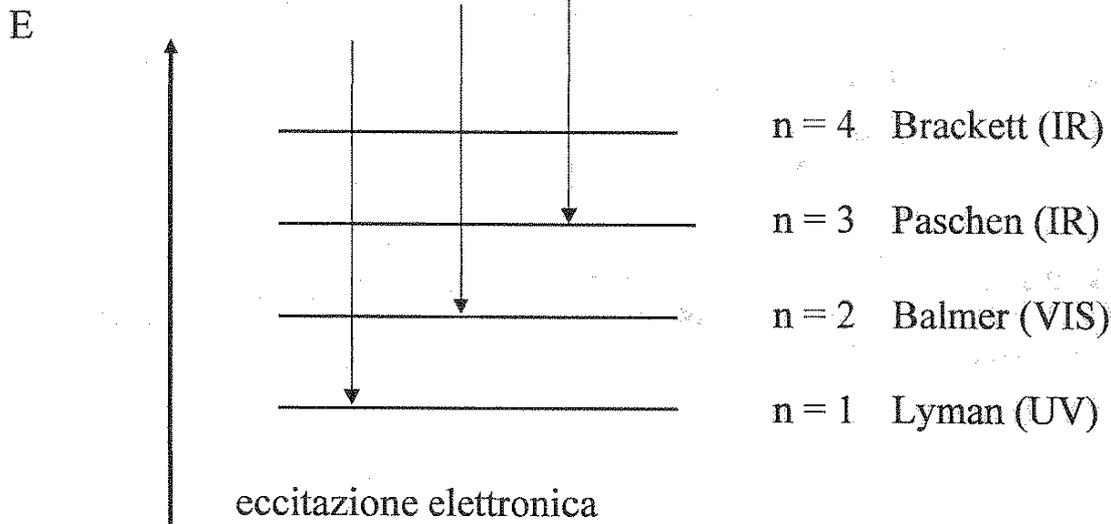
$mvr =$  quantità di moto nel moto circolare

$m$  e  $v$  = massa e velocità dell'elettrone

$n$  numero intero = numero quantico principale

$r$  = raggio dell'orbita

- quando lo stato di ossigeno è quello con  $m=1$  (grandi variazioni energetiche le frequenze cadono nell'ultravioletto)
- quando  $m=2$  nel visibile
- quando  $m=3, m=4$  nell'infrarosso (piccole DE)



Si è osservato sperimentalmente che a volte le linee spettrali si sdoppiano...

### IPOSTESI DI SOMMERFELD (1919)

- Orbite quantizzate **anche ellittiche** ( per  $n > 1$  ) in cui il nucleo occupa uno dei fuochi → per  $m > 1$  orbite non circolari
- Ogni livello energetico caratterizzato da un valore di  $n$  si divide in più sottolivelli
  - A ogni sottolivello corrisponde un **numero quantico l secondario**
- $l$  determina l'eccentricità dell'orbita e può assumere tutti i valori interi compresi tra  $0$  ed  $n-1$ .
- Per un'orbita esistono solo alcune possibilità di orientazione determinate da un terzo numero quantico  $m$
- $m =$  **numero quantico magnetico**, può assumere tutti i valori interi compresi tra  $-l$  e  $+l$

$m_s =$  **numero quantico di spin** (W. Pauli, 1924)

descrive il moto rotatorio dell'elettrone attorno al proprio asse e può assumere solo valore  $+\frac{1}{2}$  ( $\uparrow$ ) e  $-\frac{1}{2}$  ( $\downarrow$ )

# NATURA CORPUSCOLARE E ONDULATORIA DELL'ELETTRONE : MECCANICA ONDULATORIA

(L. De Broglie 1923)

Ad un elettrone in movimento è associata un'onda  
di lunghezza d'onda  $\lambda = h / (mv)$

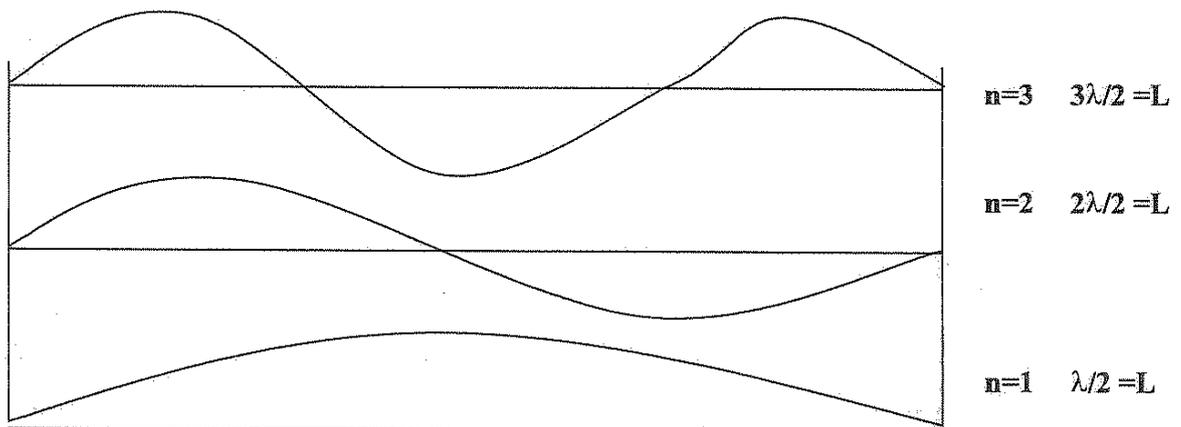
Figure di interferenza generate per diffrazione da un fascio  
di  $e^-$  (G. Thompson 1927)



**Conferma sperimentale della natura dualistica dell'elettrone**

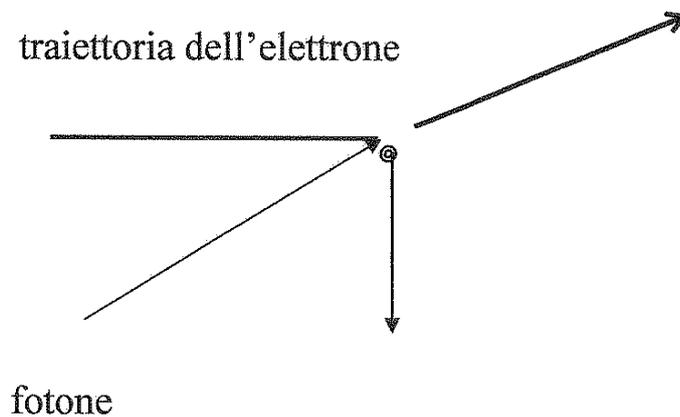
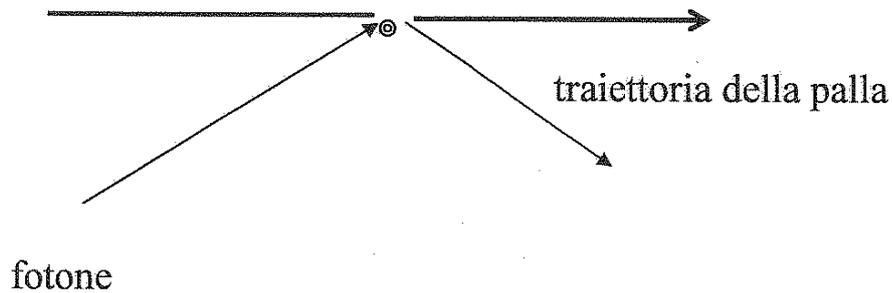
## NATURA DUALISTICA DELL'ELETTRONE (corpuscolare e ondulatoria)

ONDE STAZIONARIE → CORDA FISSATA ALLE ESTREMITA'  
(ad una certa energia)



L = lunghezza della corda

dove  $m = m$  oscillazioni



Un fotone ha un'influenza trascurabile sulla traiettoria di un oggetto macroscopico, mentre perturba in modo consistente la traiettoria di una particella molto piccola come l'elettrone.

Per localizzare la **posizione** di un oggetto in maniera accurata si deve utilizzare luce di  $\lambda$  confrontabile o più lunga delle dimensioni dell'oggetto.

Tanto minore è  $\lambda$  tanto maggiore è la quantità di moto del fotone ( $\lambda = h/mv$ ) e l'influenza del fotone sulla quantità di moto dell'oggetto.

## Schrödinger

- ↳ propose un'equazione matematica, chiamata EQUAZIONE D'ONDA, che descrive il comportamento dell'e<sup>-</sup>, considerato come un'onda.
- Questa equazione, molto complessa, può essere risolta solo per l'atomo di idrogeno.
  - Le soluzioni dell'equazione di S., indicate con  $\psi$  (psi) e chiamate FUNZIONI D'ONDA, sono delle funzioni matematiche + o - complesse che descrivono gli stati possibili dell'e<sup>-</sup>. In particolare hanno significato fisico solo quelle soluzioni  $\psi$  che corrispondono a stati di energia costante (STATI STAZIONARI). A ogni valore di  $\psi$  è collegato un determinato valore di E.

↓  
 I valori di E per i quali l'eq. di S ammette soluzioni si chiamano AUTOVALORI e le corrispondenti  $\psi$  AUTOFUNZIONI

$\psi^2(x,y,z) \rightarrow$  rappresenta la DENSITA' di PROBABILITA' di trovare l'e<sup>-</sup> in un punto dello spazio di coordinate (x,y,z)

MECCANICA QUANTISTICA  $\rightarrow$  è di tipo probabilistico, cioè dà la probabilità di trovare l'e<sup>-</sup> in una determinata zona dello spazio.

Le soluzioni dell'eq. di S sono tutte del tipo  $\psi_{m,l,m}$ , cioè dipendenti da 3 numeri interi m, l, m detti NUMERI QUANTICI.

$$m = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (m-1)$$

$$m = +l, l-1, l-2, \dots, -l$$

Ogni combinazione di 3 n° quantici caratterizza uno stato quantico o stato elettronico o ORBITALE, a cui è associato un valore di energia totale E.

Gli orbitali con lo stesso n° quantico m si dice che appartengono allo stesso STRATO ELETTRONICO:

K (m=1), L (m=2), M (m=3), N (m=4) ecc...

I diversi stati con la stessa energia si dicono DEGENERI.

I vari stati o orbitali, nella scala delle energie, si susseguono nell'ordine:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s = 5p \text{ ecc}$$

Per  $n=2$  la degenerazione è  $2^2=4$  (uno  $2s$  + tre  $2p$ )

Per  $n=3$  " " " è  $3^2=9$  (uno  $3s$  + tre  $3p$  + cinque  $3d$ )

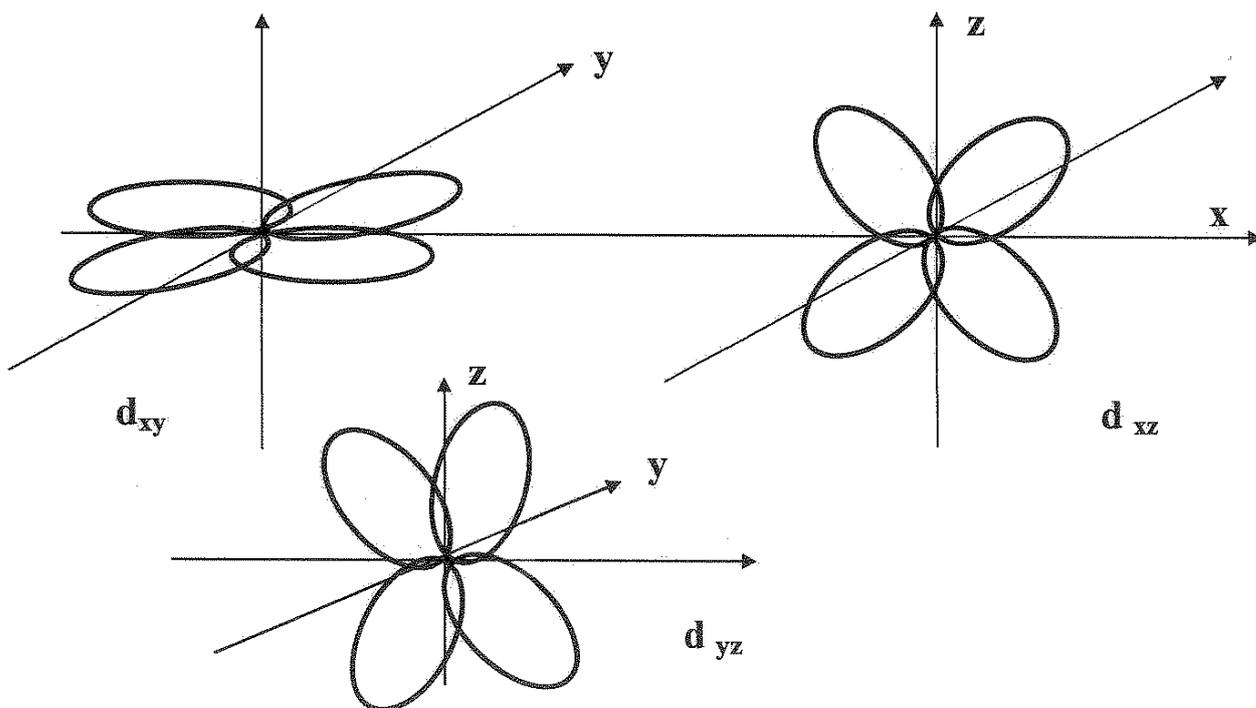
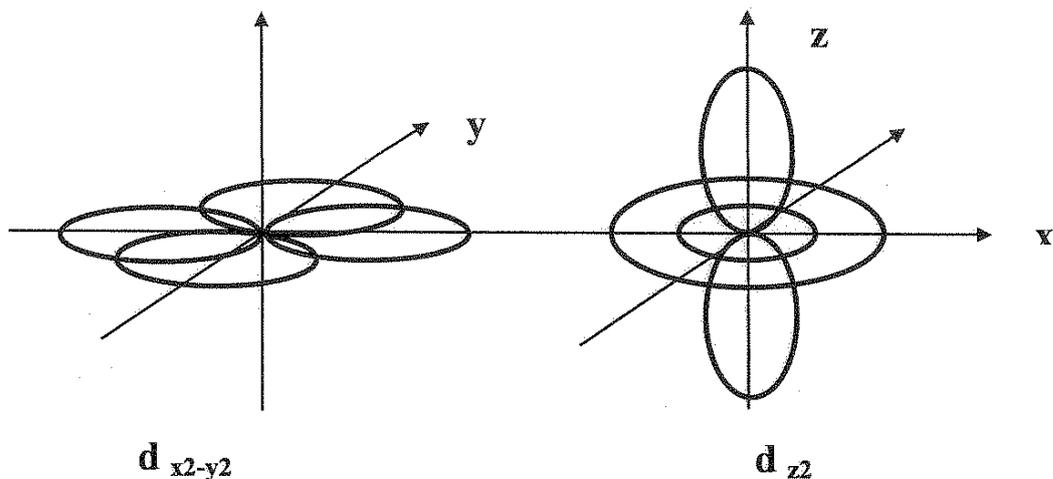
Per ogni stato di Bohr abbiamo  $n^2$  stati che (nel caso dell'atomo di idrogeno) sono degeneri.

## NUMERI QUANTICI E ORBITALI

n	l	m	orbitale	n° orbitali
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
	1	-1,0,+1	2p	3 (x,y,z)
3	0	0	3s	1
	1	-1,0,+1	3p	3 (x,y,z)
	2	-2,-1,0,+1,+2	3d	5 (xy, xz, yz, z <sup>2</sup> , x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )
4	0	0	4s	1
	1	-1,0,+1	4p	3 (x,y,z)
	2	-2,-1,0,+1,+2	4d	5 (xy, xz, yz, z <sup>2</sup> , x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )
	3	-3.....+3	4f	7 (.....)
5	0	0	5s	1
	1	-1,0,+1	5p	3 (x,y,z)
	2	-2,-1,0,+1,+2	5d	5 (xy, xz, yz, z <sup>2</sup> , x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )
	3	-3.....+3	5f	7 (.....)
	...	...	...	...

## ORBITALI d

- **Simmetria planare** : la densità elettronica dipende dalla direzione
- Le **dimensioni** degli orbitali crescono con **n**
- I **cinque orbitali** con lo stesso valore di **n** sono **isoenergetici**, cioè degeneri



## ORBITALI f

17

- dimensioni aumentano al crescere di **n**
- i **10 orbitali** sono **isoenergetici**

## DISTRIBUZIONE DEGLI ELETTRONI NEGLI ATOMI

→ "costruzione"

### REGOLA DELL'AUFBAU (W. Pauli)

- Riempimento progressivo degli orbitali a **minor** energia
- Principio di esclusione di **Pauli**
- Regola della massima molteplicità di spin (regola di **Hund**)

Z	Orbitali	Configurazione Elettronica	Caselle Quantiche
1 (H)	1s	1s <sup>1</sup>	1s (↑ )
2 (He)	1s	1s <sup>2</sup>	1s (↑↓)
3 (Li)	1s 2s	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	2s (↑ )
4 (Be)	1s 2s	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	2s (↑↓)
5 (B)	1s 2s 2p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	2p (↑ ) ( ) ( )
6 (C)	1s 2s 2p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	2p (↑ ) (↑ ) ( )
7 (N)	1s 2s 2p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	2p (↑ ) (↑ ) (↑ )
8 (O)	1s 2s 2p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	2p (↑↓) (↑ ) (↑ )
9 (F)	1s 2s 2p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	2p (↑↓) (↑↓) (↑ )
10 (Ne)	1s 2s 2p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	2p (↑↓) (↑↓) (↑↓)

29 (Cu)		.....4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	4s (↑ ) 3d (↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓) (↑↓)
30 (Zn)		.....4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	
31 (Ga)	1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d <b>4p</b>	.....4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>1</sup>	4p (↑ ) ( ) ( )
-----			
36 (Kr)		...4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> <b>4p<sup>6</sup></b>	4p (↑↓) (↑↓) (↑↓)
37 (Rb)	1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p <u>5s</u>	...4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> 5s <sup>1</sup>	
38 (Sr)		...4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup> <b>5s<sup>2</sup></b>	
39 (Y)	1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s <b>4d</b>	...5s <sup>2</sup> 4d <sup>1</sup>	5s (↑↓) 4d (↑ ) ( ) ( ) ( ) ( )
40 (Zr)		...5s <sup>2</sup> 4d <sup>2</sup>	5s (↑↓) 4d (↑ ) (↑ ) ( ) ( ) ( )
41 (Nb)		... <b>5s<sup>1</sup> 4d<sup>4</sup></b>	5s (↑ ) 4d (↑ ) (↑ ) (↑ ) (↑ ) ( )
42 (Mo)		...5s <sup>1</sup> 4d <sup>5</sup>	5s (↑ ) 4d (↑ ) (↑ ) (↑ ) (↑ ) (↑)
43 (Tc)		...5s <sup>2</sup> 4d <sup>5</sup>	
44 (Ru)		...5s <sup>1</sup> 4d <sup>7</sup>	

70 (Yb)		$\dots 6s^2 5d 4f^{14}$	
71 (Lu)		$\dots 6s^2 5d^1 4f^{14}$	$5d (\uparrow) (\ ) (\ ) (\ ) (\ )$ $(\uparrow\downarrow) (\uparrow\downarrow) (\uparrow\downarrow) (\uparrow\downarrow) (\uparrow\downarrow)$ $(\uparrow\downarrow) (\uparrow\downarrow)$
72 (Hf)		$\dots 6s^2 5d^2 4f^{14}$	
73 (Ta)		$\dots 6s^2 5d^3 4f^{14}$	
74 (W)		$\dots 6s^2 5d^4 4f^{14}$	
-----			
77 (Ir)		$\dots 6s^2 5d^7 4f^{14}$	
78 (Pt)		$\dots 6s^1 5d^9 4f^{14}$	
79 (Au)		$\dots 6s^1 5d^{10} 4f^{14}$	
80 (Hg)		$\dots 6s^2 5d^{10} 4f^{14}$	
81 (Tl)	$\dots 6s 5d 4f \mathbf{6p}$	$\dots 6p^1$	$6p (\uparrow) (\ ) (\ )$
-----			
86 (Rn)	$\dots 6s 5d 4f 6p$	$\dots \mathbf{6p^6}$	$6p (\uparrow\downarrow) (\uparrow\downarrow) (\uparrow\downarrow)$
87 (Fr)	$\dots 5d 4f 6p 7s$	$\dots 7s^1$	
88 (Ra)		$\dots 7s^2$	
89 (Ac)	$\dots 4f 6p 7s \mathbf{6d}$	$\dots 7s^2 6d^1$	



## STRUTTURA DEL SISTEMA PERIODICO

GRUPPI: **Colonne verticali** di elementi con proprietà chimico-fisiche simili numerate da 1 a 18.

PERIODI: **Righe orizzontali** di elementi con Z crescente numerate da 1 a 7.

Il quarto periodo corrisponde alla prima serie di transizione (sottolivello 3d)

Il quinto periodo corrisponde alla seconda serie di transizione (sottolivello 4d)

Il sesto periodo corrisponde alla terza serie di transizione (sottolivello 5d) e contiene i 14 elementi della famiglia dei LANTANIDI o TERRE RARE (sottolivello 4f)

Il settimo periodo corrisponde alla quarta serie di transizione (sottolivello 6d) e contiene 14 elementi della famiglia degli ATTINIDI (sottolivello 5f)

Il settimo periodo risulta attualmente incompleto (elementi fino al 105 con simbolo chimico tradizionale, dal 106 al 109 notazione provvisoria IUPAC)

**Blocco s**: primo e secondo gruppo

**Blocco d**: dal terzo al dodicesimo gruppo

**Blocco p**: dal tredicesimo al diciottesimo gruppo

**Blocco f**: famiglie dei LANTANIDI e degli ATTINIDI

## GRUPPO 6

METALLI DI TRANSIZIONE (III) (VI)

## GRUPPO 7

METALLI DI TRANSIZIONE (II) (IV) (VI) (VII)

## GRUPPO 8

METALLI DI TRANSIZIONE (II) (III)

## GRUPPO 9

METALLI DI TRANSIZIONE (II) (III)

## GRUPPO 10

METALLI DI TRANSIZIONE (II) (IV)

## GRUPPO 11 $nd^{10} (n+1)s^1$

METALLI DI TRANSIZIONE (I) (II)

## GRUPPO 12 $nd^{10} (n+1)s^2$

METALLI DI TRANSIZIONE (II)

## GRUPPO 13 $ns^2 np^1$

Boro NON METALLO (III)  
Alluminio, Gallio "SEMIMETALLI" IONI  $Me^{3+}$  (III)

## GRUPPO 14 $ns^2 np^2$

Carbonio, Silicio NON METALLI (IV)  
Germanio, Stagno, Piombo "SEMIMETALLI"  
IONI  $Me^{2+}$  (II); IONI  $Me^{4+}$  (IV)

PERIODO	NUMERO ELEMENTI	ORBITALI
1	2	1s
2	8	2s 2p
3	8	3s 3p
4	18	4s 3d 4p
5	18	5s 4d 5p
6	32	6s 4f 5d 6p
7	INCOMPLETO	7s 5f 6d

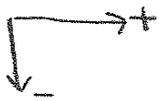
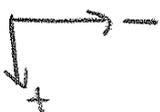
**PROPRIETA' PERIODICHE** (guardare schede...)

PROPRIETA' CHE VARIANO IN MODO PERIODICO AL VARIARE DEL NUMERO ATOMICO (Z):

- (RAGGIO ATOMICO)
- DIMENSIONI ATOMICHE → RAGGIO METALLICO (pag. 32-38)  
→ RAGGIO COVALENTE  

- ENERGIA DI IONIZZAZIONE (sempre positiva) → + (pag. 36)  

- AFFINITA' ELETTRONICA (generalmente negativa) COMPLESSIVAMENTE: → + (pag. 36)  

- ELETTRONEGATIVITA' → + (pag. 46)  

- COMPORTAMENTO METALLICO  


DIMENSIONI ATOMICHE:

## RAGGIO ATOMICO e RAGGIO IONICO

### RAGGIO ATOMICO

META' DELLA DISTANZA MINIMA TRA I NUCLEI DI DUE ATOMI UGUALI VICINI TRA LORO

BLOCCHI *s* E *p* : IL RAGGIO ATOMICO DIMINUISCE LUNGO UN PERIODO ED AUMENTA LUNGO UN GRUPPO

BLOCCO *d* : l'effetto schermante sulla carica nucleare da parte degli elettroni *d* più interni nei confronti degli elettroni più esterni ha come conseguenza un aumento del raggio atomico alla fine del periodo (es. Cu, Zn > Fe, Co, Ni)

### RAGGIO IONICO :

- UN CATIONE (IONE +) HA DIMENSIONI MINORI DELL'ATOMO DA CUI DERIVA (ha perso uno o + elettroni...)
- UN ANIONE (IONE-) HA DIMENSIONI MAGGIORI DELL'ATOMO DA CUI DERIVA (ha acquistato uno o + elettroni...)

**TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI**

Periodo	Gruppo 1	Gruppo 2	Gruppo 3	Gruppo 4	Gruppo 5	Gruppo 6	Gruppo 7	Gruppo 8	Gruppo 9	Gruppo 10	Gruppo 11	Gruppo 12	Gruppo 13	Gruppo 14	Gruppo 15	Gruppo 16	Gruppo 17	Gruppo 18
1 1s	1 H																	2 He
2 2s 2p	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 3s 3p	11 Na	12 Mg					Blocco d						13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4 4s 3d 4p	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 5s 4d 5p	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 6s (4f) 5d 6p	55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 7s (5f) 6d	87 Fr	88 Ra	89 Ac**	104 Rf	105 Ha													
	Blocco s			(4f)	58 *Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			(5f)		90 **Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

## LEGAME CHIMICO

LEGAME CHIMICO: IONICO ETEROPOLARE p.37

COVALENTE APOLARE  
COVALENTE POLARE  
COVALENTE DATIVO

METALLICO

REGOLA DELL' OTTETTO (G. Lewis 1916)

Nella formazione di un legame ogni atomo tende al raggiungimento della configurazione elettronica propria dei gas nobili con 8 e<sup>-</sup> negli orbitali s e p dello strato più esterno

\* ELETTRONI DI LEGAME ( o di VALENZA = VSE )

Si definiscono elettroni di legame quelli presenti sullo strato elettronico più esterno di un atomo nel suo stato fondamentale.

Esempi di configurazione elettronica secondo la notazione di Lewis

(7) N      (1s<sup>2</sup>)\* 2s<sup>2</sup> 2p<sup>3</sup>    •• N •• (5 e<sup>-</sup> di LEGAME)

(17) Cl    (1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup>)\* 3s<sup>2</sup>3p<sup>5</sup>

••

•• Cl •• (7 e<sup>-</sup> di LEGAME)

(nociolo elettronico dell'atomo)\*

## LEGAME IONICO

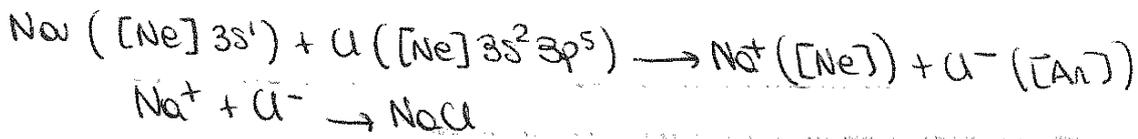
È un legame di natura elettrostatica e si forma quando si combinano fra di loro due elementi aventi, rispettivamente, una bassa energia di ionizzazione (quindi un elemento metallico fortemente elettropositivo) e un'alta affinità elettronica (cioè un elemento non metallico).

L'elemento con bassa E di ionizzazione trasferisce  $e^-$  al gruppo di valenza dell'altro.

L'elemento che ha perso  $e^- \rightarrow$  CATIONE (+)  
 " " che acquista  $e^- \rightarrow$  ANIONE (-)

⇒ tra i due ioni di polarità opposta si instaura un legame di natura elettrostatica

Esempio → formazione NaCl



NB Il sistema ione positivo e ione negativo non raggiunge la max di stabilità con la formazione di una semplice coppia di ioni, ma nella formazione del solido cristallino in cui ogni ione attrae il > numero possibile di ioni di segno opposto e diventa minima la repulsione tra ioni di segno contrario.

Nei composti cristallini non molecolari ben definite, ma un numero molto grande di ioni di segno contrario presenti in un determinato rapporto.

↳ cloruro di sodio = NaCl  
 rapporto tra gli ioni sodio e gli ioni cloruro  $e^-$  di 1:1

Il fattore determinante la formazione di un cristallo ionico (ovvero la realizzazione o meno di config. elettroniche particolarmente stabili) è il raggiungimento di uno stato di > stabilità, corrispondente ad uno stato di < energia rispetto a quello degli elementi separati

è quindi necessario che nella reazione di formazione di NaCl cristallino dagli elementi costituenti venga liberata energia sotto forma di calore

↳ ENTALPIA di FORMAZIONE ( $\Delta H_f$ )

Se  $\Delta H_f < 0 \Rightarrow E_{\text{prodotti}} < E_{\text{reagenti}} \Rightarrow \text{NaCl}$  è + stabile dei reagenti stessi

Per determinare con precisione quali fattori concorrono alla formazione di un composto ionico come  $\text{NaCl}_{(s)}$  è utile scomporre il processo di formazione in vari stadi di cui si conoscano le energie messe in gioco e che tengano conto dei diversi stati di aggregazione delle specie coinvolte.

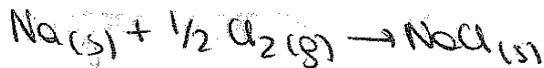
L'insieme degli stadi è detto ciclo di BORN-HABER.

Il ciclo di Born-Haber si basa sul fatto che, secondo il principio di conservazione dell'energia (1° principio termodinamico), la variazione di energia di un processo non cambia modificando gli stadi attraverso cui passano i reagenti e trasformarli nei prodotti.

Per  $\text{NaCl}_{(s)}$  il ciclo di Born-Haber è il seguente:

- 1)  $\text{Na}_{(s)} \rightarrow \text{Na}_{(g)}$  energia di sublimazione (+)
- 2)  $\text{Na}_{(g)} \rightarrow \text{Na}^+_{(g)}$  energia di 1° ionizzazione (+)
- 3)  $\frac{1}{2} \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{Cl}_{(g)}$  energia di dissociazione del  $\text{Cl}$  molecolare (+)
- 4)  $\text{Cl}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{Cl}^-_{(g)}$  affinità elettronica (-)
- 5)  $\text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}^-_{(g)} \rightarrow \text{NaCl}_{(s)}$  energia reticolare (-)

Sommando membro a membro si ottiene:



$$\Delta H_f = \text{Somma algebrica di tutti i vari contributi energetici} = -410 \text{ KJ/mol} < 0$$

La scomposizione della reazione nel ciclo indica quali passaggi sono favorevoli al processo.

NB non solo composti ionici binari

Es.  $\text{NaNO}_3$  nitrato di sodio (contiene ione poliatomico)

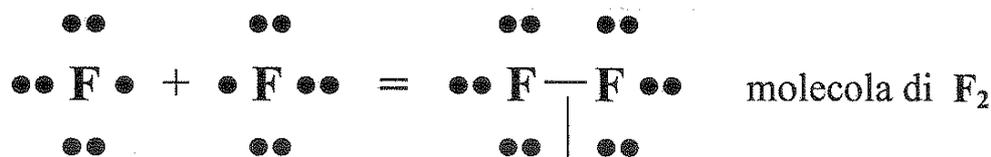
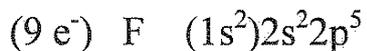
ioni:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  ←

**LEGAME COVALENTE**

↓  
 Gli e<sup>-</sup> del legame appartengono ad entrambi gli elementi.

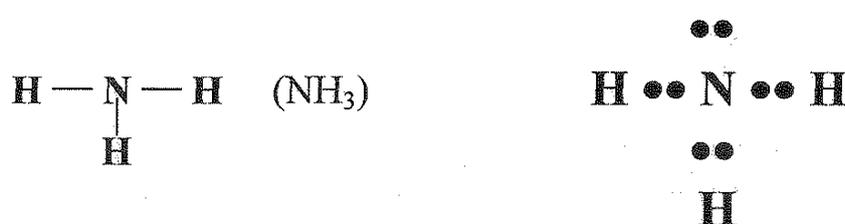
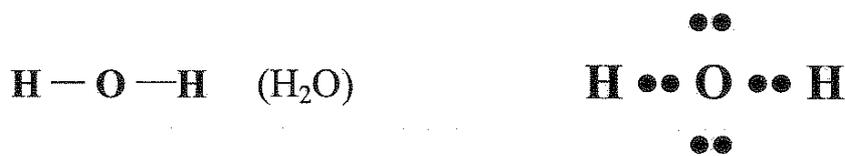


7 e<sup>-</sup> di valenza (1 in meno del gas nobile)



legame covalente = 2 e<sup>-</sup> accoppiati

**LEGAME COVALENTE SEMPLICE** = una coppia di e<sup>-</sup>



**LEGAME COVALENTE MULTIPLO** (doppio e triplo)  
 = due o tre coppie di e<sup>-</sup>



### 3) ENERGIA DI LEGAME (kJ / mole di legami)

Energia che si libera nella formazione o che si consuma nella rottura di un legame chimico

FORMAZIONE → esotermica  
ROTTURA → endotermica

⇒ Due atomi isolati sono quindi meno stabili, poiché più energetici, di due atomi legati, ad esempio, in una molecola biatomica.

### TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA (G. Lewis 1916, L. Pauling 1940)

La teoria del legame di valenza **VBT** (Valence Bond Theory) afferma che... "un legame chimico si forma spontaneamente tra due atomi che presentino orbitali esterni incompleti al fine di conseguire la saturazione".

Il legame si origina per ricoprimento di orbitali atomici di atomi contigui, con formazione di orbitali di legame e simultaneo accoppiamento degli spin elettronici.

ORDINE DI LEGAME (L)  $\begin{cases} L=1 \text{ leg. semplice} \\ L=2 \text{ leg. doppio} \\ L=3 \text{ leg. triplo} \end{cases}$

L = numero di coppie di elettroni in comune tra i due atomi

ORBITALE DI LEGAME a ricoprimento assiale =  $\sigma$

NB ORBITALE di LEGAME e LEGAME SONO SINONIMI

I legami semplici sono sempre legami  $\sigma$  (forti)

[legame sull'asse] internucleare

ORBITALE DI LEGAME a ricoprimento laterale =  $\pi$

I legami multipli sono sempre costituiti da un legame  $\sigma$  e da uno o due legami  $\pi$  (deboli)

→ < sovrapposizione e < densità di carica

~~TEORIA DELL'IBRIDIZZAZIONE (o IBRIDAZIONE)~~

↳ è una teoria matematica

**ORBITALI IBRIDI**

PROBLEMI:

- 1) valenza
- 2) ugualità dei legami

1) C (Z = 6)



stato fondamentale (minima energia)

2 e<sup>-</sup> spaiati → carbonio "bivalente" (C=O ???)

NO! In tutta la chimica organica C è tetraivalente  
 Non si conoscono molecole in cui l'atomo di carbonio è "bivalente" ↘



stato eccitato (maggiore energia)

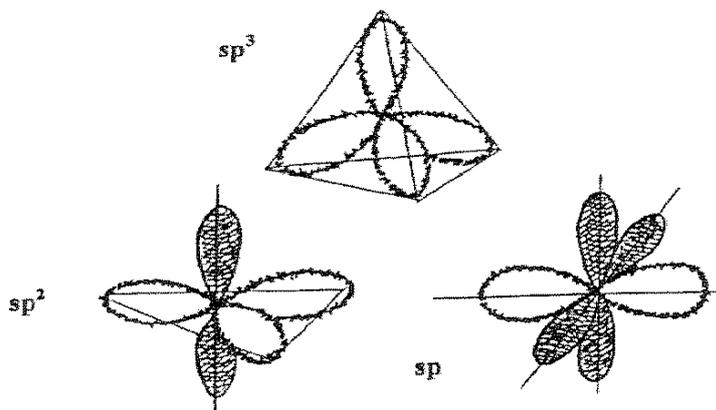
4 e<sup>-</sup> spaiati → carbonio "tetraivalente" (CH<sub>4</sub>)

2) Se il C, per formare legami, utilizzasse i 4 orbitali parzialmente occupati, si otterrebbero molecole che presentano legami ed angoli non equivalenti tra loro.

E' stato invece confermato sperimentalmente che il carbonio nel (CH<sub>4</sub>) origina 4 legami equivalenti che formano tra loro angoli di legame equivalenti.

Questa geometria di legame si spiega solo ricorrendo al concetto dell' **ibridazione degli orbitali**

ORBITALI IBRIDI : orbitali ottenuti dalla combinazione di orbitali atomici (s,p,d...) durante la formazione di un legame



**ORBITALI IBRIDI  $sp^3d$  e  $sp^3d^2$**

S (Z = 16)

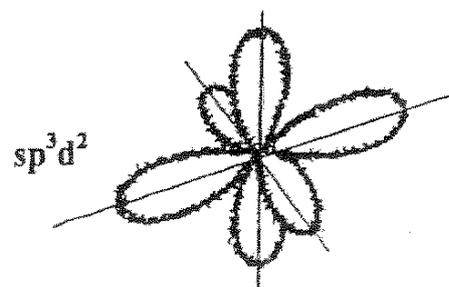
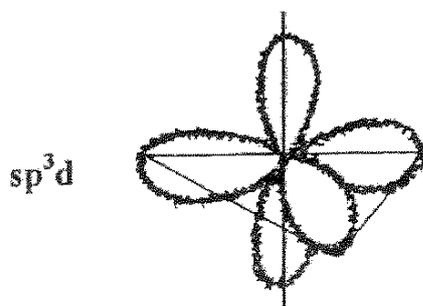
$(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^2 3p^4$   
**stato fondamentale** (minima energia)

$(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^2 3p^3 3d^1$   
**1° stato eccitato** (maggiore energia)

$(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^1 3p^3 3d^2$   
**2° stato eccitato** (maggiore energia)

A partire dal P  
 (3° periodo, 15° gruppo)  
 si può avere ESPANSIONE  
 della SFERA di VALENZA  
 ↓  
 superamento  
 dell'ottetto

Ibridizzando gli orbitali con  $n = 3$  lo zolfo genera cinque ORBITALI IBRIDI  $sp^3d$  (bipiramide trigonale es.  $\text{SF}_4$ ), o sei ORBITALI IBRIDI  $sp^3d^2$  (ottaedro es.  $\text{SF}_6$ ), con espansione della sua sfera di valenza e superamento della regola dell'ottetto.



## ELETTRONEGATIVITA'

(L. Pauling 1932)

L'elettronegatività è la tendenza dell'atomo ad attrarre su di sè gli elettroni di un legame covalente.

TABELLA DEI VALORI DI ELETTRONEGATIVITA'  
(relativi al valore convenzionale 2,1 per l'idrogeno)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
H 2.1																
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.5	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2

I valori di elettronegatività :



- **crescono**, generalmente, lungo un periodo da sinistra a destra
- **decrescono** lungo un gruppo al crescere di Z, per gli elementi posti alle due estremità della Tavola Periodica

del legame si distinguono  
DONATORE e ACCETTORE

poi e' come un  
"maximale" legame  
covalente

## LEGAME COVALENTE DATIVO

Legame covalente (di tipo  $\sigma$ ) in cui il doppietto elettronico di legame è fornito da un solo atomo

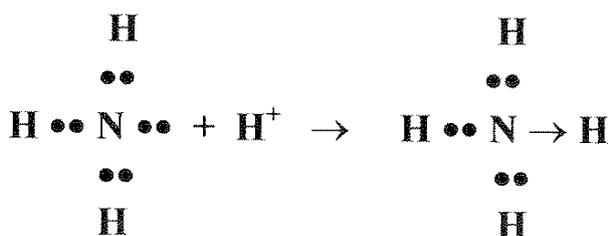
Atomo A (donatore) con almeno un doppietto elettronico libero

Atomo B (accettore) carente di elettroni

Legame **DATIVO** :  $\boxed{A \rightarrow B}$

Esempio ( N ...2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup> )

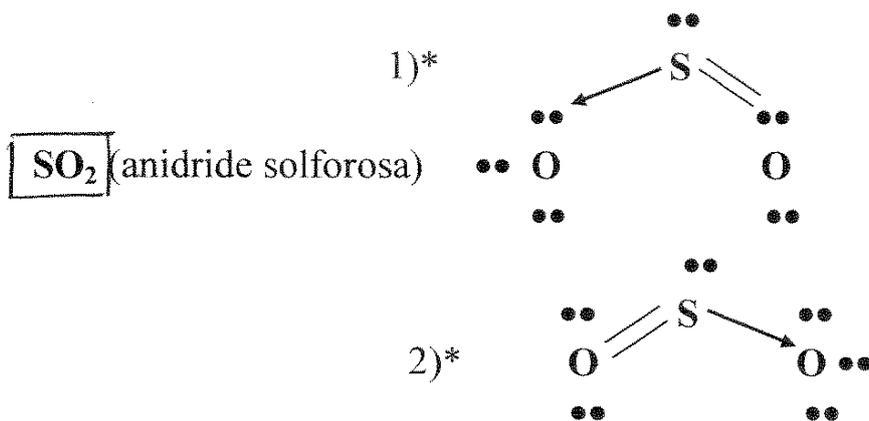
$NH_3 + H^+ \rightarrow (NH_4)^+$  (ione ammonio) ibridazione  $sp^3$



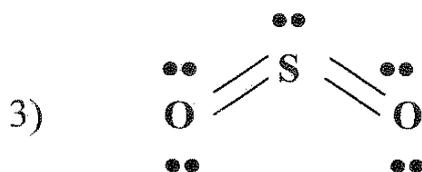
**RISONANZA** ( o MESOMERIA )  
(W.Heisenberg 1926)

La risonanza è una combinazione di strutture di Lewis nelle quali la posizione reciproca degli atomi resta invariata, mentre cambia quella dei soli elettroni  $\pi$ .

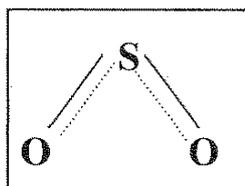
Tali strutture in equilibrio tra loro, dette forme limiti, concorrono alla formazione dell'IBRIDO DI RISONANZA.



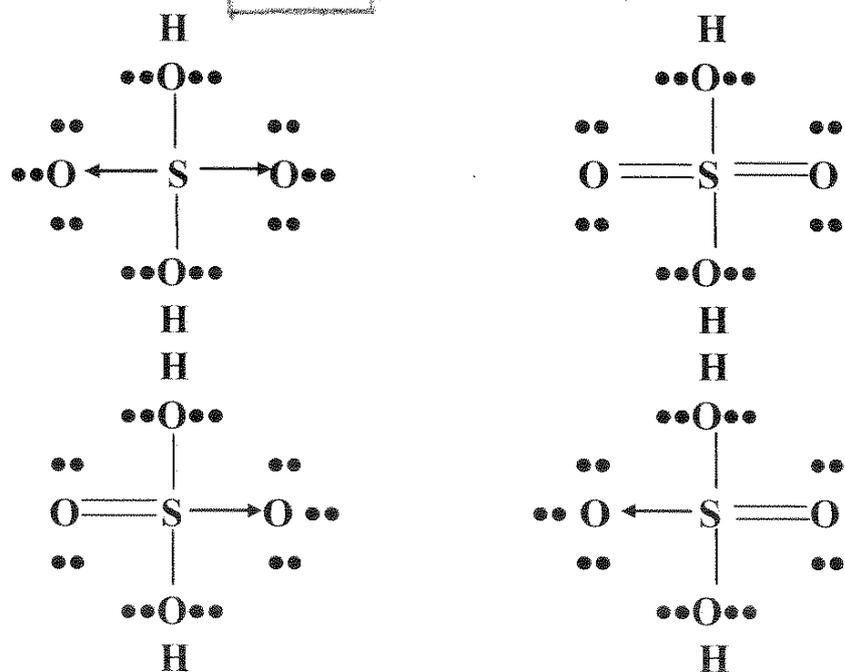
\* forme limiti equivalenti



Forma MESOMERA o IBRIDO di RISONANZA

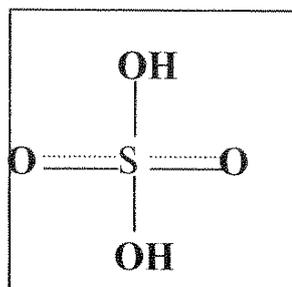


**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** (acido solforico)

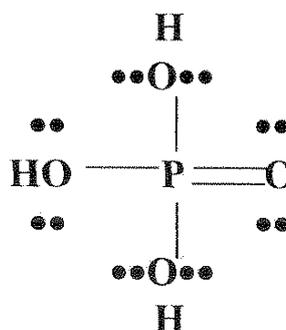
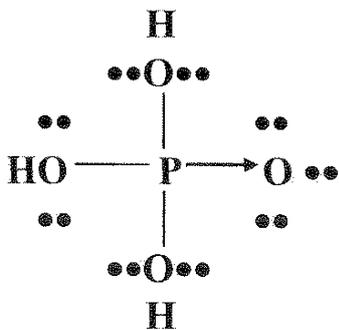


Forme limiti dell'IBRIDO di RISONANZA

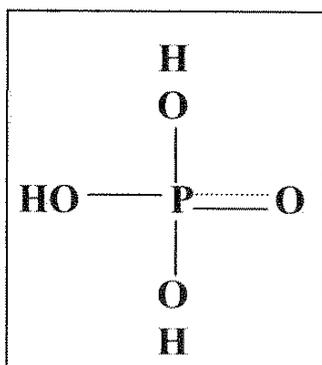
Forma MESOMERA  
o IBRIDO DI RISONANZA



**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** (acido fosforico)

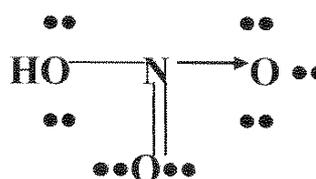
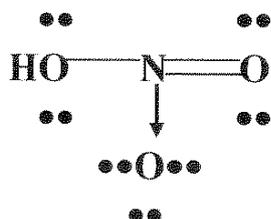


Forme limiti dell'IBRIDO di RISONANZA

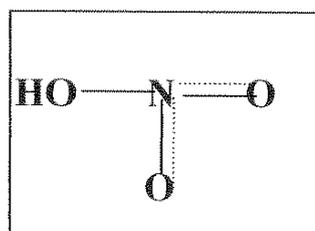


Forma MESOMERA o  
IBRIDO di RISONANZA

**HNO<sub>3</sub>** (acido nitrico)



Forma MESOMERA o  
IBRIDO DI RISONANZA



# LEGAMI DEBOLI

## Forze di Van der Waals

Interazioni **debolissime** di natura **elettrostatica** tra molecole sia polari che apolari, fortemente influenzate dall'aumento della distanza intermolecolare e della temperatura

## ① LEGAMI DI VAN der WAALS → tra molecole polari (1) ed apolari (2)

- 1) legami tra dipoli permanenti (molecole polari)     P - P
- 2) legami dipolo-dipolo indotto     P - A  
(molecola apolare polarizzata)

## Forze di London

Mutua attrazione tra atomi o molecole anche uguali tra loro ed elettricamente simmetrici (non polari), causata da spostamenti temporanei di carica all'interno degli atomi e delle molecole (dipoli temporanei indotti)

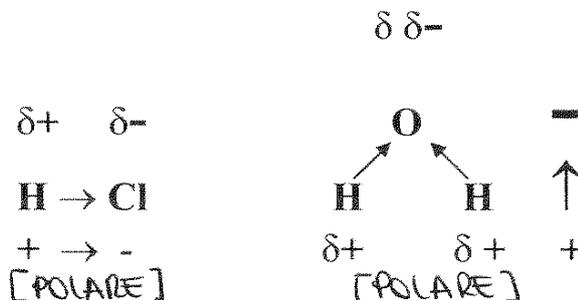
## ② LEGAMI DI LONDON → tra dipoli temporaneamente indotti

### Legami dipolo indotto - dipolo indotto     A - A

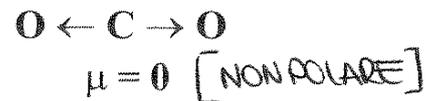
### POLARITA'

MOLECOLE POLARI e APOLARI

la POLARITA' dipende dalla geometria della molecola



$\mu = \text{momento di dipolo} = C \cdot m$  (Coulomb · metro)  
 1 Debye (D) =  $3,33 \cdot 10^{-30} C \cdot m$



Momento di dipolo molecolare

 = somma vettoriale dei momenti dipolari di legame

↓  
 $d\omega + \omega -$

## TEORIA VSEPR

(valence shell electron pair repulsion)

↳ repulsione che le coppie esercitano sulle altre nella sfera di valenza -

Metodo empirico di previsione delle geometrie molecolari basato sulla repulsione delle coppie elettroniche del guscio di valenza.

applicabile se: 1) no legami multipli  
2) no espansione otetto

Tale metodo è applicabile, con **buona approssimazione**, solo a molecole che non presentino contemporaneamente legami multipli e l'espansione della sfera di valenza (superamento della regola dell'ottetto).

La teoria VSEPR si basa sul calcolo del numero totale di coppie elettroniche X, di legame o solitarie, che circondano l'atomo centrale A della molecola in esame.

I legami multipli sono da considerarsi equivalenti ad una coppia di elettroni.

Esempi di geometrie molecolari secondo la teoria VSEPR

Molecola	Coppie e <sup>-</sup>	Angolo	Geometria
AX <sub>2</sub>	2	180°	Lineare
AX <sub>3</sub>	3	120°	trigonale planare
AX <sub>4</sub>	4	109°	tetraedrica
AX <sub>5</sub>	5	120° - 90°	trigonale bpiramidale
AX <sub>6</sub>	6	90°	ottaedrica

In questa teoria c'è una grossa approssimazione:

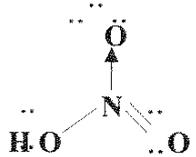
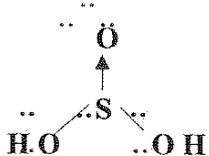
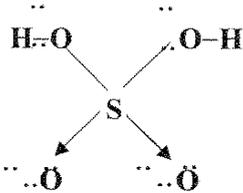
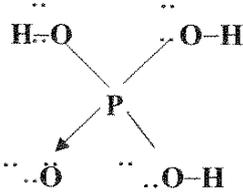
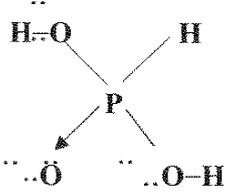
1) repulsione di un doppietto di legame = repulsione lone pair

2) legame multipli = legame semplice → FALSO!

sono ≠ per energie e lunghezza

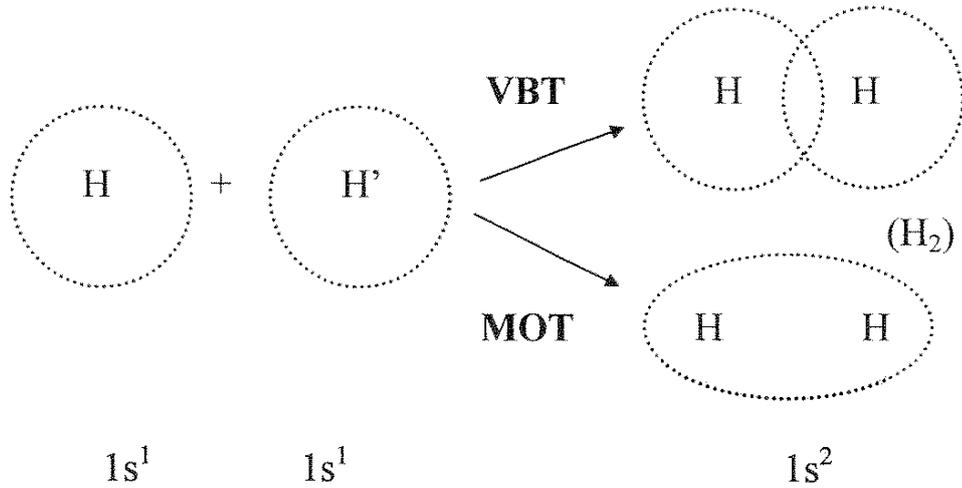
FALSO!

NH <sub>3</sub>		$\begin{array}{c} \text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	AX <sub>4</sub>	N (sp <sup>3</sup> )
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \downarrow \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	AX <sub>4</sub>	N (sp <sup>3</sup> )
H <sub>2</sub> O		$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\text{O}}-\text{H} \end{array}$	AX <sub>4</sub>	O (sp <sup>3</sup> )
H <sub>2</sub> S		$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}-\text{H} \end{array}$	AX <sub>4</sub>	S (sp <sup>3</sup> )
BF <sub>3</sub>		$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \text{F} \\   \\ \cdot\cdot \text{B} \cdot\cdot \\ / \quad \backslash \\ \cdot\cdot \text{F} \quad \cdot\cdot \text{F} \cdot\cdot \end{array}$	AX <sub>3</sub>	B (sp <sup>2</sup> )
SF <sub>4</sub>		$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \text{F} \\ \cdot\cdot \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \text{F}-\text{S}-\text{F} \\   \\ \cdot\cdot \text{F} \end{array}$	AX <sub>5</sub>	S (sp <sup>3</sup> d) Trigonale Bipiramidale (120°- 90°)
SF <sub>6</sub>		$\begin{array}{c} \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \text{F} \quad \text{F} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \text{F} \quad \text{S} \quad \text{F} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \text{F} \quad \cdot\cdot \text{F} \end{array}$	AX <sub>6</sub>	S (sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> ) Ottaedrica (90°)
HCN		$\text{H}-\text{C} \equiv \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}$	AX <sub>2</sub>	C (sp)
PCl <sub>3</sub>		$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \text{Cl} \\   \\ \cdot\cdot \text{P} \cdot\cdot \\ / \quad \backslash \\ \cdot\cdot \text{Cl} \quad \cdot\cdot \text{Cl} \end{array}$	AX <sub>4</sub>	P (sp <sup>3</sup> )

$\text{HNO}_3^*$		$\text{AX}_3$	$\text{N} (\text{sp}^2)$
$\text{H}_2\text{SO}_3^*$		$\text{AX}_4$	$\text{S} (\text{sp}^3)$
$\text{H}_2\text{SO}_4^*$		$\text{AX}_4$	$\text{S} (\text{sp}^3)$
$\text{H}_3\text{PO}_4^*$		$\text{AX}_4$	$\text{P} (\text{sp}^3)$
$\text{H}_3\text{PO}_3^*$		$\text{AX}_4$	$\text{P} (\text{sp}^3)$
<p>* struttura in risonanza</p>			

*Orbitali atomici combinati -*

## ORBITALI MOLECOLARI



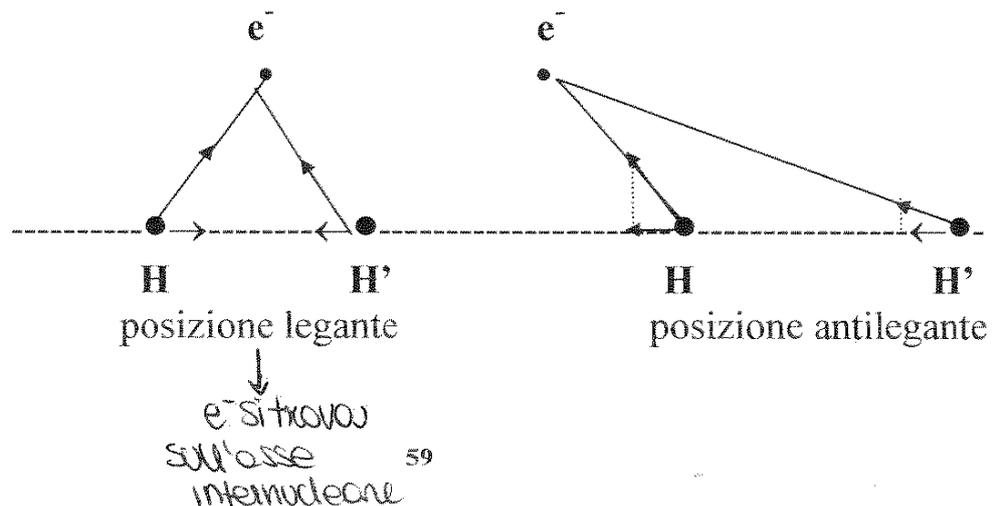
## MOLECULAR ORBITAL THEORY ( MOT ) (1930)

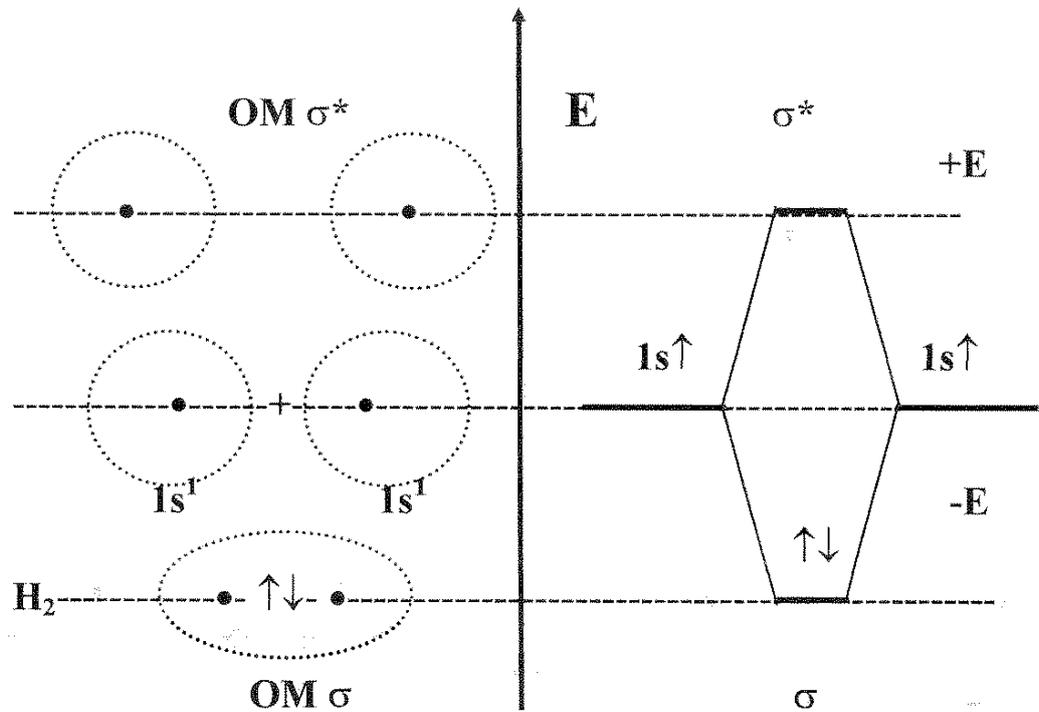
*↳ Teoria degli orbitali molecolari*

Un orbitale molecolare è una combinazione lineare degli orbitali atomici (LCAO) con contenuti di energia prossimi, appartenenti agli atomi che costituiscono la molecola.

*LCAO = "linear combination atomic orbitals"*

OM (orbitali molecolari) :   
 LEGANTI  $\sigma, \pi$   
 ANTILEGANTI  $\sigma^*, \pi^*$   
 NON LEGANTI





ORDINE DI LEGAME (L)

→ devono coincidere

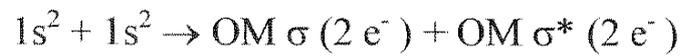
$$L = [(n^\circ e^- \text{ leganti}) - (n^\circ e^- \text{ antileganti})] / 2 \quad (\text{secondo MOT})$$

$$L = n^\circ \text{ di legami che si tendono a formare} \quad (\text{secondo VBT})$$

Inesistenza della molecola He<sub>2</sub>

He (Z = 2)

e<sup>-</sup> leganti : 2 e<sup>-</sup> antileganti : 2



Energia di legame tra i due nuclei = -E + E = 0

$$L = (2-2) / 2 = 0 \rightarrow \text{LA MOLECOLA di He}_2 \text{ non si forma}$$

L'elio è una specie monoatomica

specie monoatomiche

Lo stesso risultato si ottiene per tutti i gas nobili

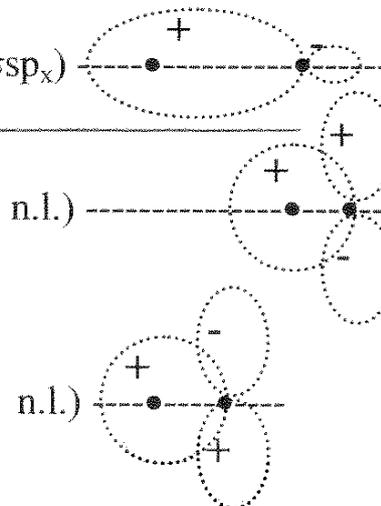
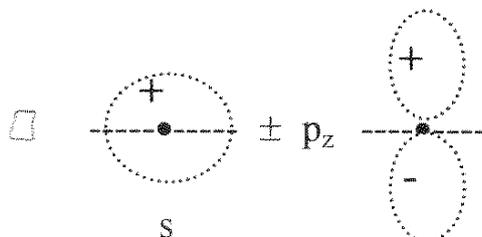
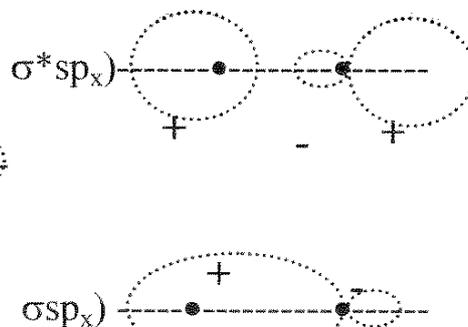
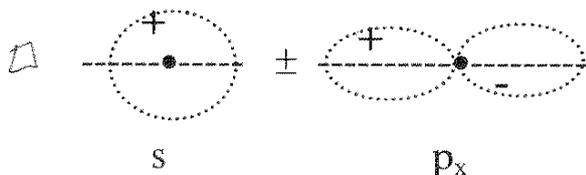
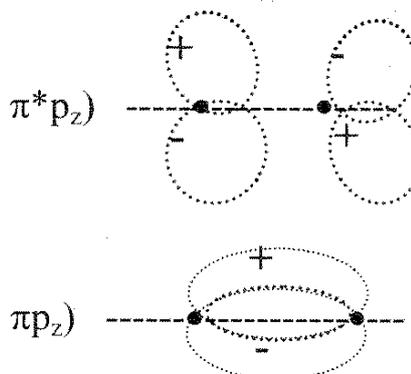
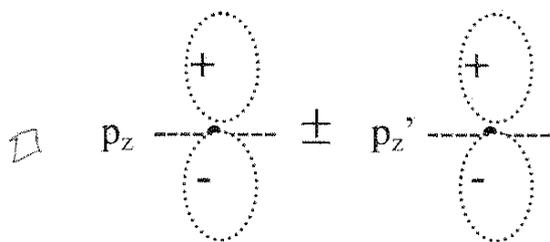
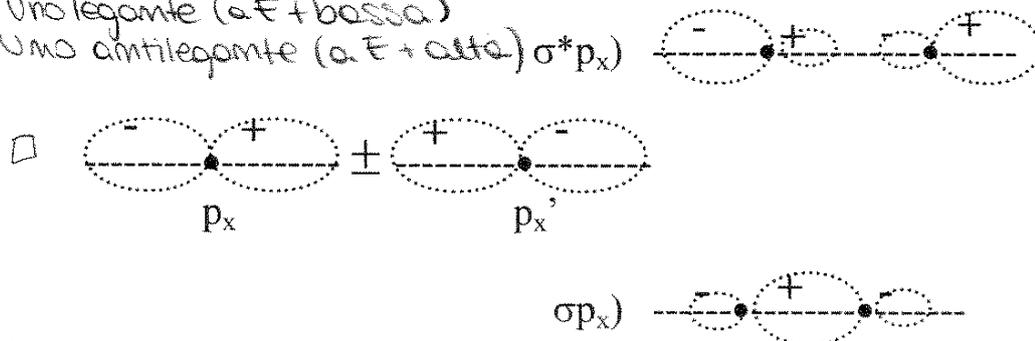
Gli elettroni negli orbitali molecolari, al pari degli orbitali atomici, seguono il principio di esclusione di Pauli e la regola della massima molteplicità di Hund.

## OM LEGANTI, ANTILEGANTI E NON LEGANTI (ottenuti per LCAO di orbitali atomici)

se combino 2 orbitali  $p_x$  ottengo due  $\sigma p_x$ :

• Uno legante (a E + bassa)

• Uno antilegante (a E + alta)  $\sigma^* p_x$



Se combino  $s$  e  $p_z$  ottengo  
2 orbitali non leganti  
(perché nei 2 casi

la sovrapposizione nei 2 casi è = ma opposta di segno)  
↳ ne' legante ne' antilegante

## REGOLE PER LA COSTRUZIONE DEI DIAGRAMMI DI ENERGIA secondo la teoria degli Orbitali Molecolari

Lungo un periodo:

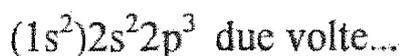
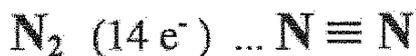
all'aumentare di **Z** diminuisce **E** degli Orbitali Atomici

al diminuire di **Z** aumenta **E** degli Orbitali Atomici

In una molecola eteronucleare:

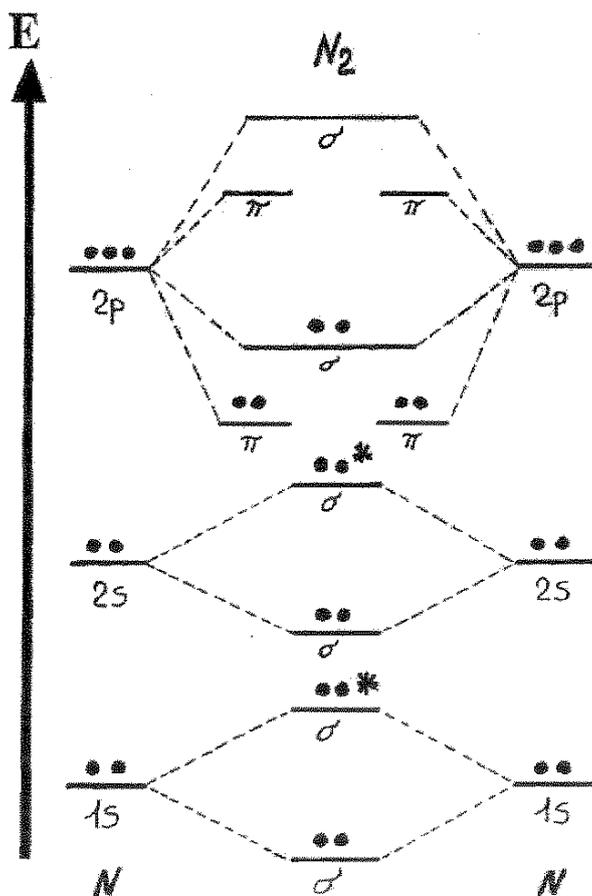
l'OM **LEGANTE** è spostato verso il nucleo dell'atomo **più elettronegativo**, mentre l'OM **ANTILEGANTE** corrispondente è spostato verso il nucleo dell'atomo **meno elettronegativo**

### AUFBAU DI ORBITALI MOLECOLARI NELLA COSTRUZIONE DI DIAGRAMMI DI ENERGIA



molecola **senza e<sup>-</sup> spaiati**  
(DIAMAGNETICA)

$$L = (10 - 4^*) / 2 = 3$$



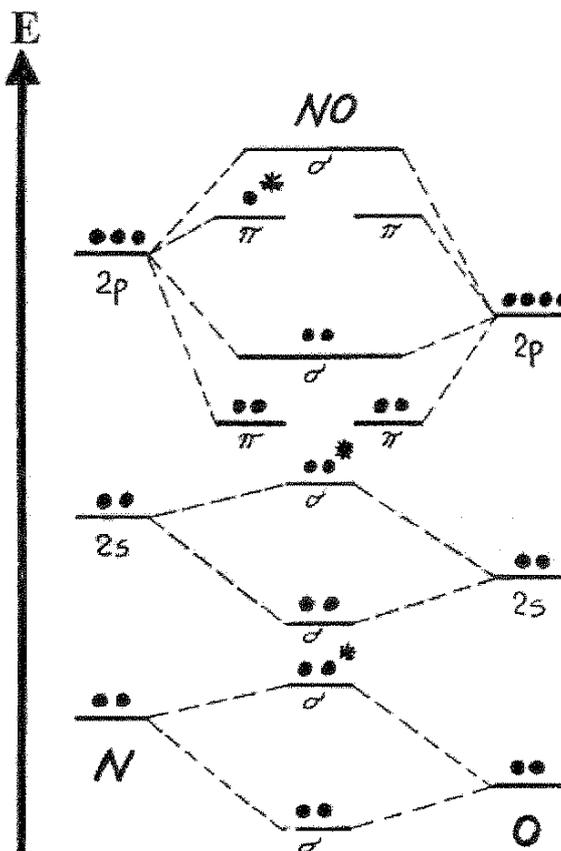
**NO** (15 e<sup>-</sup>) ... **N≡O**

N = (1s<sup>2</sup>)2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>...

O = (1s<sup>2</sup>)2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>...

molecola con e<sup>-</sup> spaiati  
(PARAMAGNETICA)

$$L = (10 - 5^*) / 2 = 2,5$$



**HF** (10 e<sup>-</sup>) ... **H—F**

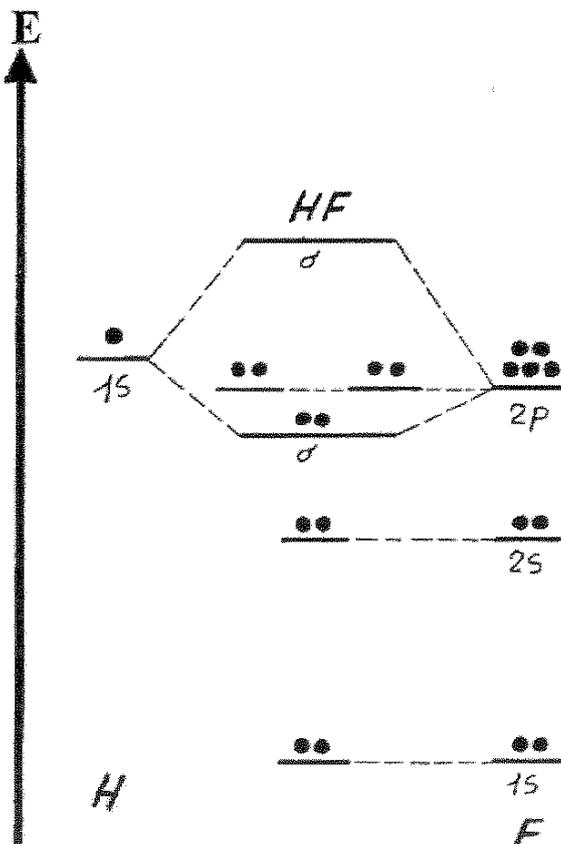
H = 1s<sup>1</sup>...

F = (1s<sup>2</sup>)2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>...

molecola senza e<sup>-</sup> spaiati  
(DIAMAGNETICA)

$$L = (2 - 0^*) / 2 = 1$$

↓  
NON VEBALE



11/11/11

# LEGAME METALLICO

Circa l' 80 % degli elementi è costituito da **metalli**  
 (ANCHE SE DISTRIBUZIONE NON OMOGENEA NELLA TAVOLA)

## ALCUNE PROPRIETÀ TIPICHE DEI METALLI

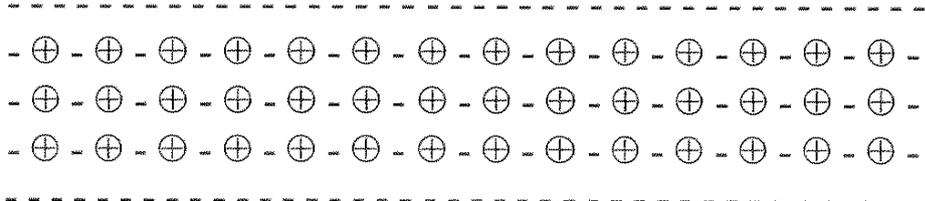
- basse energie di ionizzazione (cedere  $e^-$ )
- bassa elettronegatività (tendono ad configurarsi come CATIONI)
- elevato numero di coordinazione (Molti primi vicini all' elemento considerato)
- elevata conducibilità termica ed elettrica  $\rightarrow$  spostamento  $e^-$  e consentito
- elevata malleabilità e duttilità
- **INCENTIVA**  $\rightarrow$  deformazione non per momenti
- **PROPR. OTICHE E MECCANICHE** del materiale (muovere legami senza romperli)

I legami chimici "tradizionali" non sono in grado di spiegare tali proprietà; è quindi necessario introdurre un nuovo tipo di legame chimico: il **legame metallico**.

Esso può essere definito come la forza di attrazione tra una nuvola mobile carica **negativamente** ( modello a "gas di elettroni") e i nuclei atomici carichi **positivamente**.

Un metallo è quindi costituito da una struttura cristallina compatta di ioni $\oplus$  immersi in un "mare" di elettroni (elettroni di valenza) **liberi di muoversi** in tutto il reticolo cristallino.

MODELLO A MARE di  $e^-$   $\rightarrow$  reticolo permeato da questo mare



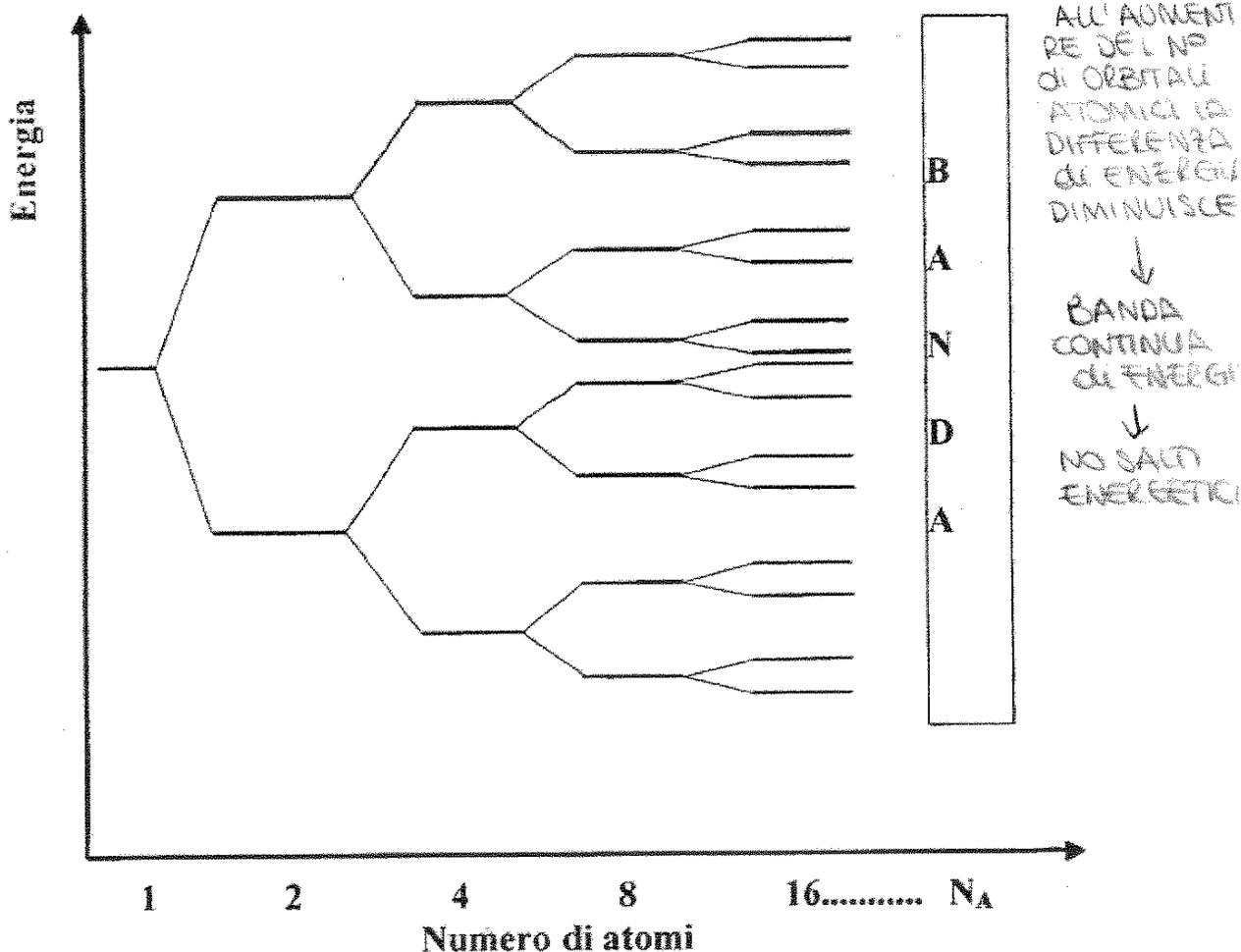
QUESTO MODELLO GIUSTIFICA LE PROPRIETÀ PRIMA ELENATE.

si basa su teoria orbitali molecolari  
 ↑  
 TEORIA DELLE BANDE → SOSTITUISCE MODELLO A MARE degli e<sup>-</sup>

N orbitali atomici generano N orbitali molecolari

Nella costruzione di un solido metallico tutti gli atomi contribuiscono con i propri OA in numero finito e molto elevato ( $N_A$ ).

ESTENDERE COMBINAZIONE LINEARE AD UN  $N_A$  di ORBITALI ATOMICI



I livelli energetici degli OM, ottenuti per combinazione degli OA, sono così vicini tra loro da formare una serie continua di livelli energetici costituente una **banda continua di energia**.

## FORMAZIONE DELLE BANDE DI ENERGIA

L'interazione di OA di tipo ns porta alla formazione di OM di tipo ns, energeticamente molto vicini, costituenti una **banda s**.

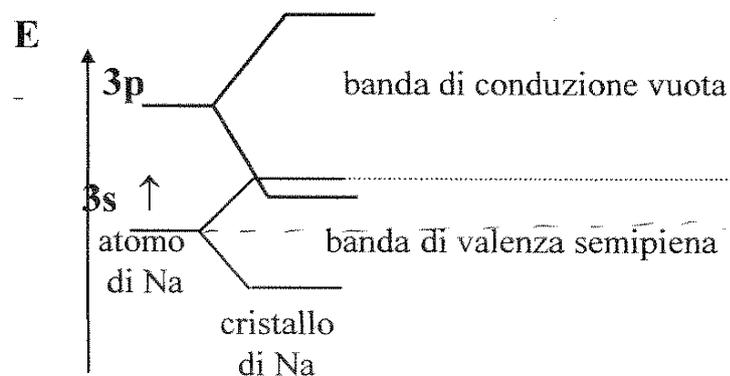
Analogamente l'interazione di OA di tipo np o nd genera OM di tipo np o nd costituenti, rispettivamente, una **banda p** o una **banda d**. (con energia + alta rispetto a s)

La **BANDA DI VALENZA** indica la banda, a più alta energia possibile, occupata dagli elettroni, nel loro stato energetico fondamentale

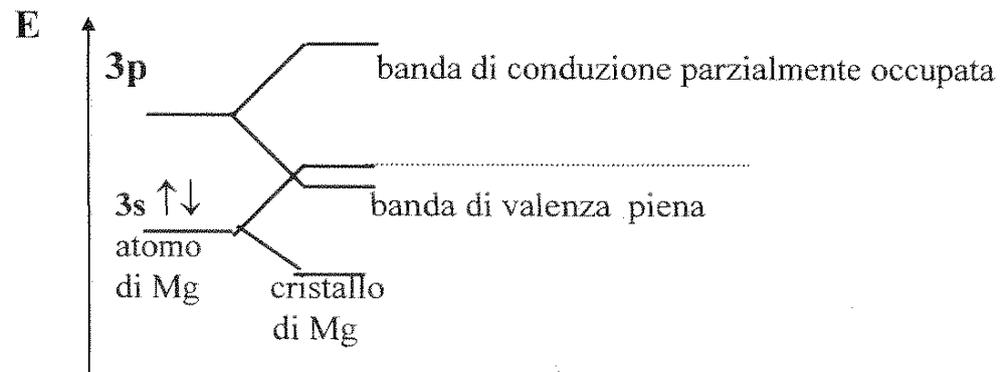
BANDA CHE GIUSTIFICA  
→ CONDUZIONE ELETTRICA

o anche  
primari

La **BANDA DI CONDUZIONE** indica la banda vuota o parzialmente occupata, a energia sempre maggiore della banda di valenza, in cui gli elettroni sono liberi di muoversi



SE ORBITALE ATOMICO  
DI PARTENZA È  
SEMPIENO ALLORA  
LO SARÀ ANCHE  
LA BANDA  
(ES METALLI  
ALCALINI)



a) Materiali conduttori

La banda di valenza è in parte **sovrapposta** a quella di conduzione

- 1-banda di valenza **parzialmente** occupata, banda di conduzione **vuota** (metalli gruppo 1)
- 2-banda di valenza **completamente** occupata, banda di conduzione **parzialmente** occupata (metalli gruppo 2)
- 3-banda di valenza **completamente** occupata, banda di conduzione **parzialmente** occupata (metalli gruppo 3)

L'AC

b) Materiali semiconduttori

→ RISCALDAMENTO CONSENTE DI COLMARE GAP ENERGETICO

$0 < x < 1,2$

La banda di valenza **completamente** occupata è **separata** dalla banda di conduzione vuota da una **piccola** lacuna di energia → GAP ENERGETICO

DEVE AVERE UN VALORE DI ENERGIA BASSO (1,2 ELETTRONVOLT)

c) Materiali isolanti

→ SE GAP MOLTO ALTO (> di 1,2)

La banda di valenza **completamente** occupata è **separata** dalla banda di conduzione vuota da una lacuna di energia così **grande** da impedire che gli e<sup>-</sup> di valenza raggiungano la banda di conduzione

