



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1265

ANNO: 2014

A P P U N T I

STUDENTE: Tosti

MATERIA: Chimica, Prof. Armandi

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.**

ESAME

CHIMICA

-Appunti-

I

2

STATO DI AGGREGAZIONE della Materia

Sono tre:

SOLIDA → Forma e volume propri

LIQUIDA → Forma, quella del recipiente, volume proprio

GASSOSA → NE FORMA NE VOLUME PROPRI.

Tema centrale della chimica → ciò che osserviamo a livello macroscopico è il risultato di ciò che avviene a livello microscopico

Energia e Materia

- l'energia non viene eliminata, può cambiare forma, ma comunque si conserva.

Energia Totale di un corpo: $E_p + E_c$

E_p = energia di un corpo rispetto alle sue posizioni

E_c = energia " " " " al suo movimento

Em. Potenziale chimica: è dovuta alla posizione ed all'interazione delle particelle delle date sostanze.

↳ per separare cariche \oplus e \ominus si compie un lavoro che porta all'aumento dell' E_p .

N.B. tutte le trasformazioni fisiche e chimiche sono accomp. da variazioni di Energia.

Molte: sostanze ricche di energia, essendo più instabili, subiscono reazioni fisiche/chemiche per diventare forme più stabili.

I 4 casi: (ES)

1) **Sistema Gravitazionale:** l'energia potenziale acquistata da una massa a una certa quota, si converte in E_c quando la massa cade. $\uparrow E_p \downarrow E_c$

2) **Sistema di 2 masse collegate da una molla:** E_p quando la molla viene allungata, si converte in E_c quando è rimescolata. $\leftarrow E_p \rightarrow E_c$

3) **Sistema di 2 particelle (+e-):** E_p quando vengono separate, si trasforma in E_c quando la forza attrattiva le fa riunire. $\leftarrow \oplus \ominus \rightarrow \oplus \leftarrow \ominus E_c$

4) **Sistema di combustibile e GAS di scarico:** quando il combustibile brucia si converte E_p in E_c associata al rot. dell'AUTO.

h → ha prop. fisiche e chimiche ESCLUSIVE

Elementi: (Sostanza pura) costituita da atomi aventi
MEDESIMO Z (NUMERO ATOMICO)

↳ poiché DA esso dipendono le $n^{\circ}e^-$ e la
disposit. da esso dipendono anche le reazioni.

N.B. ogni elemento ha un nome
ed un simbolo corrispondente

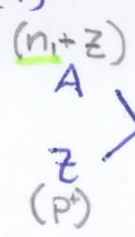
le reazioni
dipendono da
quelli più
esterni dell'
elettroni di
valenza

Porzione di
materia in cui
gli elementi sono
presenti in rapporti
ben definiti.

Caratteristica fondamentale di ciascun elemento:

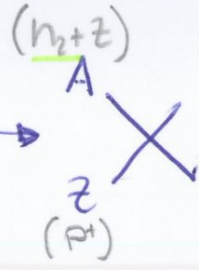
si suddivide in tanti isotopi, quanti sono i suoi possibili numeri
di massa (A)

$A = n + p$
(N° MASSA)



ISOTOPI

- stesso nome
- stesso simbolo
- si differenziano
esplicitando A



Perché il comportamento
chimico dipende
soprattutto da e^-
questi hanno stesso
comp. chimico.

n.B. $n^{\circ}e^- = n^{\circ}p^+$

n.B. $N = n^{\circ}$ protoni nel nucleo

Nomenclatura Element

Isotopi: stesso nome e simbolo ($\neq A$)

↳ eccezione: ^1H idrogeno (protio)
 ^2H deuterio
 ^3H tritio

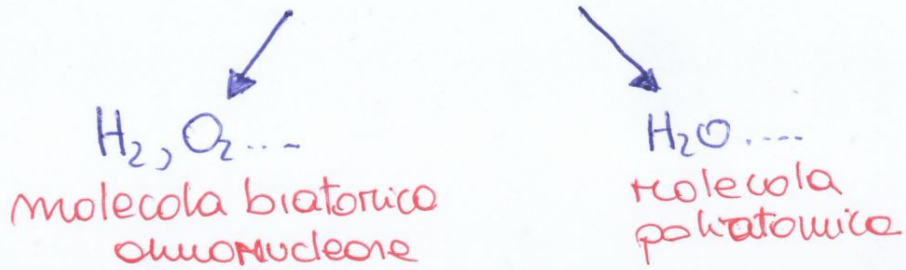
• $Z > 100$: a seconda di come e^- Z si sono corrisponde
nati - Numeri più l'aggiunta di **UHM**

- 0 = nil 1 = UN 2 = bi 3 = tri 4 = quad
- 5 = pent 6 = hex 7 = sept 8 = oct 9 = en

es: 118 → UNUNOCTIUTE ⇒ per il simbolo si prendono
le iniziali **UUN**

• Simboli di elementi normali derivano dalle iniz.
dei nomi latini

Molecole: ^b Unità strutturale indipendente costit. da 2 o + atomi legati chimicamente (dello stesso elem. o di elem. diversi)



Ioni: ogni atomo elettricamente neutro.

↳ ovvero $p^+ = e^-$

monoatomico → 1 atomo es.: Na⁺
poliatomico → + atomi es.: OH⁻

In alcuni casi può:

- acquistare e⁻ diventando → **anione**
- perdere e⁻ diventando → **catione**

N.B. non si acquistano né perdono p⁺ o meno che non si trasformi in un altro elemento → reat. nucleari

Composti: tipo di materia costituito da 2 o + elementi ≠ legati chimicamente tra loro (i composti → sono sostanze)

proprietà diverse dagli elementi che lo compongono

Es. H₂O

→ N.B. gli elementi sono in rapporti di massa fissi

→ una molecola di un composto è costituita da un numero fisso di atomi degli elementi componenti.

Es. NH₃ 3 molecole H e 1 molecola N

Miscela: gruppo di 2 o + sostanze (elementi e/o composti) mescolate fisicamente

6 DIFFERENZE MISCELE - COMPOSTI

MISCELE

- Componenti **possono** variare nei rapporti di massa
- Non avendo composizione fissa **NON È UNA SOSTANZA**
- **Ha** proprietà simili a quelle dei componenti
- **Possono essere separate** nei componenti con metodi fisici.

COMPOSTI

- Componenti **non possono** venire nei rapporti di massa
- avendo composizione fissa, **È UNA SOSTANZA**
- **NON ha** proprietà simili a quelle dei componenti.
- **NON possono essere separati.**

MODELLI DI COMPOSIZIONE DELLA MATERIA COSA DEVONO SPIEGARE?

due osservazioni chimiche fondamentali risalenti al 1700:

- a) legge di conservazione della massa (Lavoisier)
- b) legge della composizione definita e costante (Proust)
- c) legge delle proporzioni multiple (Dalton)

a) LEGGE DI CONSERVAZIONE DELLA MASSA di Lavoisier

« Nulla si crea, nulla si distrugge, tutto si trasforma »

ovvero, la **massa totale** delle sostanze rimane **invariata** durante una **reazione**.

Reagente + Reagente \Rightarrow Prodotto



b) LEGGE DELLA COMPOSIZIONE DEFINITA E COSTANTE di Proust

« Un **composto chimico** è caratterizzato da **rapporti ponderali definiti e costanti** tra gli elementi componenti »

LA TEORIA ATOMICA SPIEGA LE LEGGI DI MASSA

CONSERVAZIONE DELLA MASSA

Mediante la spiegazione mediante i postulati

- 1) Gli atomi non possono essere né creati né distrutti, 2) né convertiti in altri tipi di atomi 3) Poiché ogni atomo ha massa FISSA gli atomi si combinano in \neq modi durante una reazione e quindi non c'è variazione nella massa totale

COMPOSIZIONE DEFINITA

- 1) Gli atomi si combinano in un composto in rapporti specifici 2) e ogni atomo ha una specifica massa, perciò ogni elemento costituisce una frazione fissa della massa totale in un composto.

PROPORZIONI MULTIPLE

- 3) Gli atomi di uno stesso elemento hanno stesse masse e gli atomi sono indivisibili; perciò quando si combinano \neq numeri di atomi in \neq composti, il loro rapporto dovrà essere quello di piccoli N° interi.

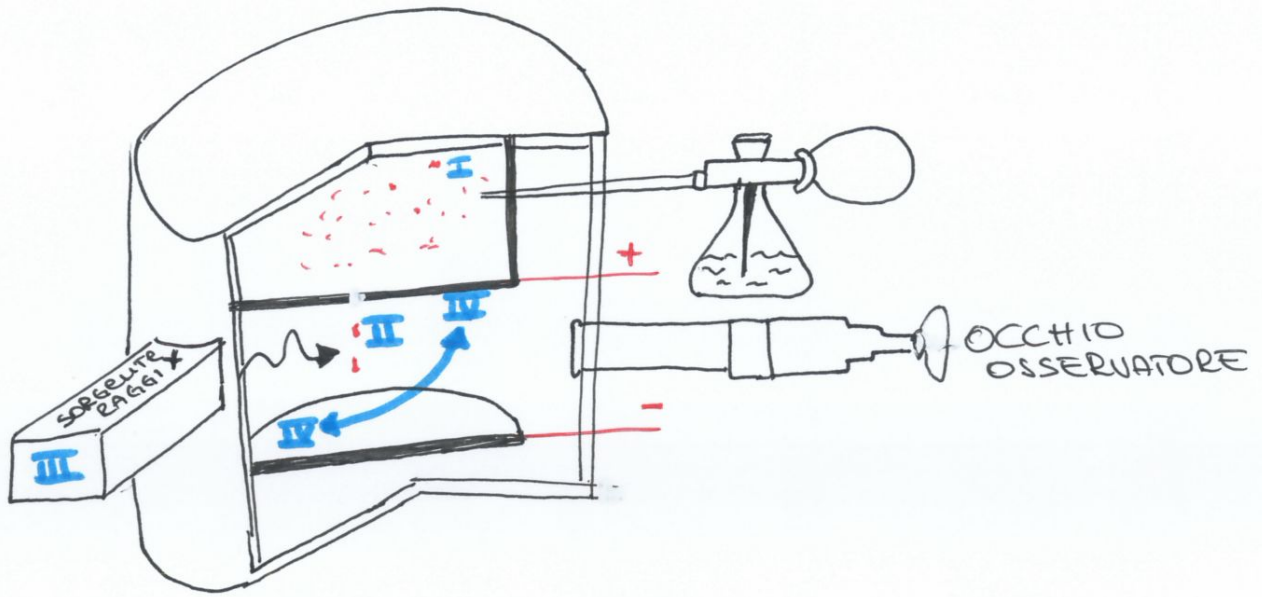
LIMITI TEORIA ATOMICA DI DALTON:

- 1) Perché gli elementi si combinano nei composti in certe proporzioni e non in altre?
- 2) NON prevede formula molecolare
- 3) NON prevede isotopi
- 4) NON IN GRADO DI SPIEGARE L'ESISTENZA DI PARTICELLE SUBATOMICHE CARICHE ELETTRICAMENTE

↳ messo in evidenza poi da:
- THOMSON
- MILLIKAN
- RUTHERFORD

Esperimento di Millikan: Misurare carica e-

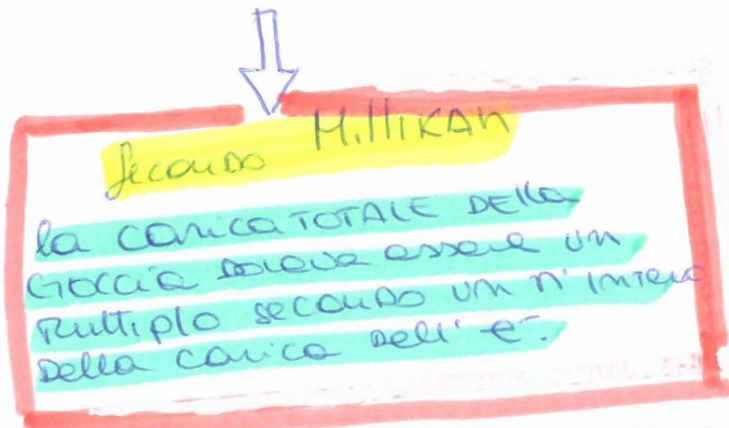
→ $-1,602 \times 10^{-19} C$



- 1) Nebulizzate alcune gocce d'olio
- 2) Alcune cadono attraverso il foro nella placca carica (+)
- 3) I raggi X determinano emissione e^- dalle molecole di GAS nell'aria ed essi (e^-) vengono catturati dalle gocce
- 4) le placche elettricamente cariche influenzano il moto della goccia
- 5) l'osservatore cronometra il moto della goccia e regola l'intensità del C.E.

Quindi: il moto di una goccia d'olio dipende dalla variazione del C.E. e dalla carica totale che essa porta. Le quale a sua volta dipende dal numero di e^- catturati dalla goccia.

In assenza di C.E. Millikan misura massa della goccia in base a v di caduta.



le valore calcolate da lui differisce solo dell' 1% da quello noto di coulomb:

→ $-1,602 \cdot 10^{-19} C$

Dopo alcune studiate molte capi che erano sempre un multiplo intero di una carica minima.

carica minima
carica = elettrone

la STRUTTURA DELL' ATOMO

- Sferico
- Elettricamente Neutro
- Nucleo centrale positivo circondato da e^- che si muovono rapidamente attorno ad esso
- e^- trattenuti dall'attrazione esercitata su essi, dal Nucleo

N.B. Nucleo = $P^+ + N$ ad eccezione dell' H che ha 1 P^+

N.B. Atomo neutro perché $P^+ = e^-$

- Nucleo 99,97% della massa atomica ma occupa volume piccolissimo

(diametro atomo è circa 10000 volte quello del nucleo)

Simboli, Isotopi e numeri

X = simbolo atomico elemento

Z = numero atomico ($n^{\circ} P^+$)

A = $Z + N$ numero di massa

N = numero neutroni (n)

Ricorda: $P^+ = e^-$

ISOTOPi = atomi con $Z =$ ma $A \neq$

Massa Atomica

è la massa dell'atomo di carbonio 12

UMA: $\frac{1}{12}$ della massa dell'isotopo ^{12}C

(infatti 1 atomo di ^{12}C 'pesa' 12 UMA)

→ la massa atomica di un elemento è la media delle masse degli isotopi

16 ORGANIZZAZIONE ELEMENTI NELLA TAVOLA PERIODICA

- 116 ELEMENTI

pubblicata da **Mendelev** (fine 800) con gli elementi in **rosa atomica crescente**

↳ **Proprietà chimiche simili, sono nella stessa colonna**

1) Elementi disposti in celle con n° atomico, simbolo e **rosa atomica** (n° atomico crescente da sx a dx)

2) **Righe = periodi (7)**

Colonne = Gruppi (12)

Metalli:

Generalmente **solidi lucenti** a T ambiente (tranne Hg che è liquido), **conducono calore ed elettricità**, **malleabili** e **duttili**

Non Metalli:

Sono **solidi fragili** e **gas** a T ambiente (tranne Br che è liquido) **cattivi conduttori di calore e elettricità**.

Semi Metalli:

Proprietà intermedie

Formule

Empirica

Formula più semplice di un composto indica gli elementi presenti in un composto ed il **rapporto minimo tra essi**.

Molecolare

Formula del composto così come esiste realmente, per essere un multiplo della formula empirica

↳ mostra il **n° esatto** degli atomi che compaiono nella **più piccola unità** di sostanza

Numero di Ossidazione

Un legame chimico FORTE tra atomi nasce dalla condivisione di alcuni e^- .

NUMERO DI OSSIDAZIONE: (di un atomo) $\hat{=}$ la carica elettrica che esso avrebbe se si assegnassero gli elettroni di ogni suo legame chimico all'atomo di volta in volta pi \ddot{u} elettroneg.

Non $\hat{=}$ un numero invariabile per ogni atomo ma varia a seconda degli atomi legati.

P.S. nella notazione tradizionale il n. di ossidazione e^- $\hat{=}$ riportato sopra, mentre nelle stock, in alto a dx in parentesi romane.

SOMMA N.O. = 0 oppure alla carica

Se ho un elemento puro, N.O. = 0

Alcuni N.O. NOTI

Fluoro (F) = sempre (-1) (tranne quando e^- puro)

Ossigeno (O) =
• SOLITAMENTE (-2)
• QUANDO REAGISCE con F $(+2)$
• QUANDO FORMA un legame COVALENTE con se stesso nei **perossidi** (-1)
• nei **superossidi** $(-\frac{1}{2})$

N.B. Elem. pi \ddot{u} elettroneg. e^- il Fluoro e poi C^- e l'Ossig.

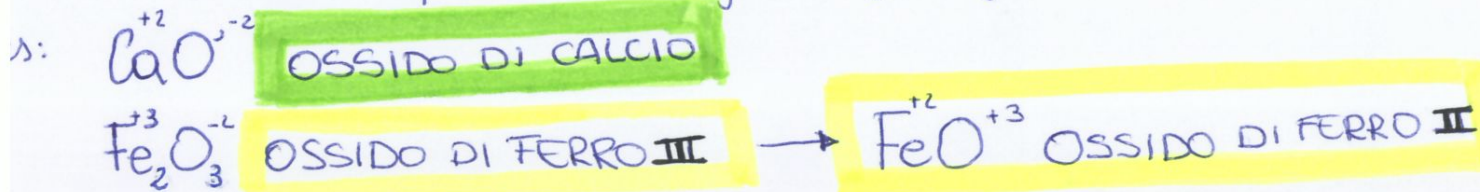
METODI DI NOMENCLATURA 20

- Tradizionale
- Iupac
- Stock

OSSIDI - BASICI - composti binari

Metalli + ossigeno ⁽⁻²⁾ → così nominati perché in H₂O danno soluzioni basiche
 Di solito:

- a Sx l'elemento meno elettronegativo (metalli)
- a Dx l'elemento più elettronegativo (ossigeno)



quindi:

Esempi:

Stock: OSSIDO DI METALLO (n): OSSIDO DI FERRO **III**

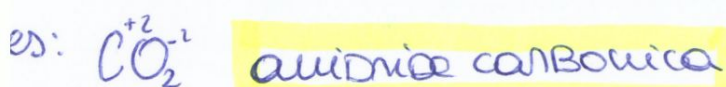
Iupac: n(ossido) di n(metallo): **TRIOSSIDO DI DIFERRO**

Tradizionale: OSSIDO METALLO ^{OSO} : OSSIDO FERROSO ^{più piccolo}
^{ICO} : OSSIDO FERROICO ^{più grande}
 AM-(ico) → TROV-(ato) ~> sp(oso) → tri(ato)

OSSIDI - ACIDI - (ANIDRIDI) composti binari → solitamente covalenti

NON METALLI + OSSIGENO ⁽⁻²⁾

- a Sx l'elemento meno elettronegativo (NON METALLI)
- a Dx l'elemento più elettronegativo (ossigeno)



Stock: OSSIDO DI METALLO (n)

Iupac: n(ossido) di n(metalli)

Tradizionale: ANIDRIDE non metallica → se ho 4 n° di OSSIDAZIONE

IP0/OSA
x/OSA
x/ICA
per/ICA

Ci sono altre eccezioni:

N_2, AlN, \dots
 → CO → OSSIDO DI CARBONIO e **MAI ANIDRIDE CARBONIOSA**

N.B. F_2O_3 può essere una vera anidride
 ha come nome tradizionale ANIDRIDE FLUORICA

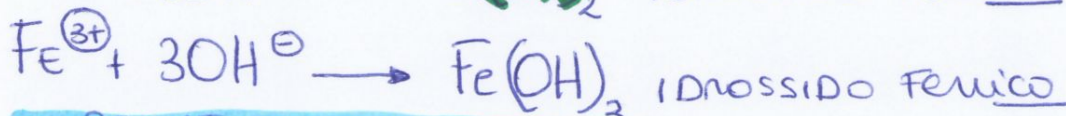
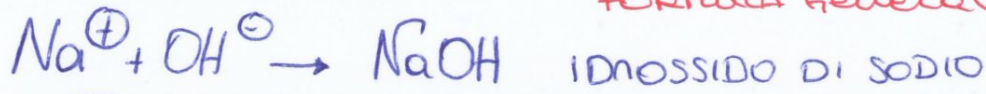
→ Cl: 1, 3, 5, 7

↳ nel caso in cui gli indici siano 2 e 3
 Cl_2O_3 si chiama SESQUIOSSIDO DI cloro

IDROSSIDI ²² composti ternari

idrogeno e Ossigeno sono associati ad un metallo
Sono composti ionici formati dallo ione positivo del metallo
e dallo ione OH⁻ (ione idrossido o ossidrile)

FORMULA GENERALE Me(OH)_n



in realtà non reagiscono con OH⁻ ma con H₂O

Esempi:

Stock: IDROSSIDO DI NOME (n): IDROSSIDO DI FERRO (II)

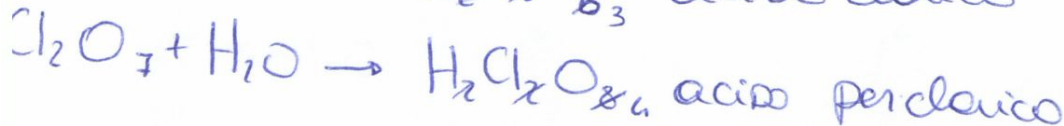
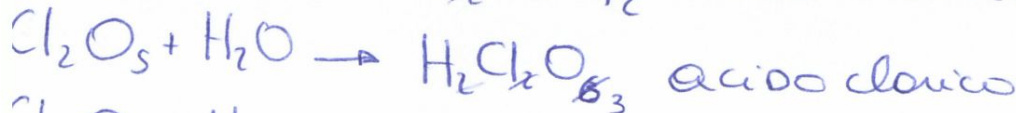
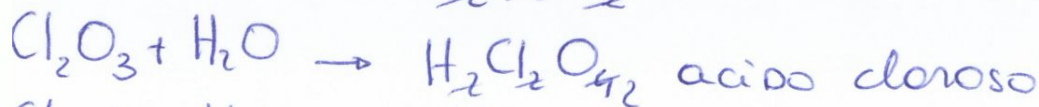
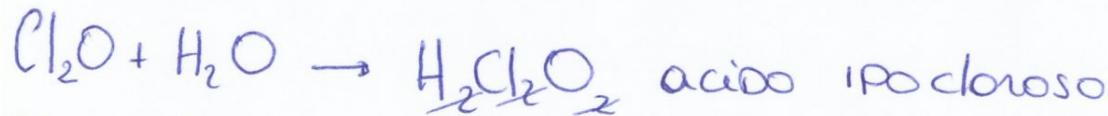
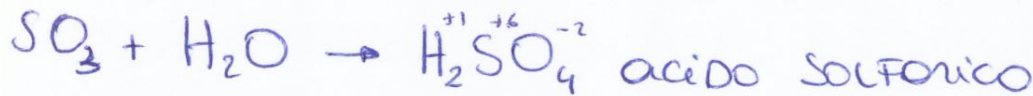
Iupac: (n)IDROSSIDO DI NOME : DIIDROSSIDO DI FERRO

Tradizionale: IDROSSIDO NOME $\begin{cases} \text{OSO} & \text{IDROSSIDO FERROSO} \\ \text{ICO} & \text{IDROSSIDO FERROICO} \end{cases}$

OSSIACIDI (composto ternario) H_aX_bO_c

Idrogeno e Ossigeno sono associati ad un non metallo

↳ Anidride + H₂O



ESEMPIO:

Iupac: acido niosso nome ico acido triossoclorico

Tradizionale: acido nome $\begin{cases} \text{OSO} \\ \text{ICO} \end{cases}$

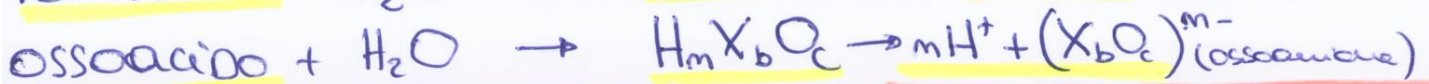
attenzione azoto → USA IN QUESTO CASO SOLO

FOSFONO: $\begin{cases} \text{ORTO (2 molecole H}_2\text{O)} & 2 \text{ e } 5 \\ \text{PIRO (3 molecole H}_2\text{O)} \\ \text{META (4 molecole H}_2\text{O)} \end{cases}$

2^a DISSOCIAZIONE ACIDI!!! IN H₂O

Un acido, si dissocia completamente in H₂O, il risultato è: 1 anione (-) e TANTI protoni (H⁺)

↳ TANTI QUANTI sono gli idrogeni SOSTITUIBILI ovvero quelli legati all'ossigeno
 idrogeni Acidi

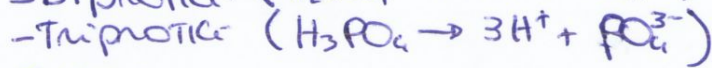
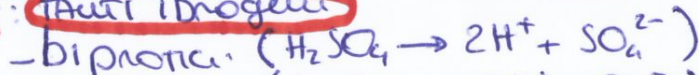


P.S. quasi tutti gli idrogeni inorganici sono acidi ad esclusione di quelli nelle formule H₃PO₂ e H₃PO₃ perché non sono legati ad O ma a P.

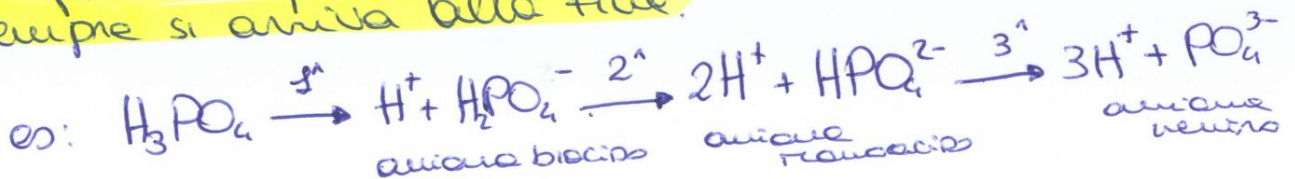
classificazione acidi:

Monoprotici: → 1 solo idrogeno es: HCl → H⁺ + Cl⁻

poliprotici: TANTI idrogeni



N.B. Per giungere alla DISSOCIAZIONE completa si procede per dissociazioni successive e non sempre si arriva alla fine.



Cationi¹⁶ Monoatomici

Nomenclatura:

tradizionale: ione + radice elemento + suffisso -oso (o + co)

sistemica: ione + nome elemento con N.O.

es: Cu^+ ione rame (I) o Ione rameoso
 Cu^{2+} ione rame (II) o Ione rameico

Cationi Poliatomici

Molti contengono H e un var metallo (x).

Derivano idealmente da idracidi o idruri più H^+

Nome: ione + radice x + onio

es: H_3O^+ ione ossonio
 NH_4^+ ione ammonio
 CO^+ ione carbonio

I SALI

Tradizionale: nome anione + nome catione

IUPAC: nome anione + DI + nome catione

Composti (per lo più ionici) tra cationi e anioni e formano spesso dei cristalli.

- Se solubili in H_2O , si dissociano negli ioni di potenza.
- Possano essere neutri, acidi o basici a seconda che gli ioni da cui derivano siano neutri, acidi o basici.

es: Na_3PO_4 (sale neutro) $\leftarrow [3\text{Na}^+ + (\text{PO}_4)^{3-}]$

Na_2HPO_4 (sale rasoacido) $\leftarrow (2\text{Na}^+ + \text{HPO}_4)^{2-}$

$\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ (sale raso basico) $\leftarrow (\text{Ca}^{2+} + (\text{OH})\text{Cl}^{2-})$

conferisce
acidità

conferisce
basicità

I sali aventi in comune uno stesso anione prendono il nome generico dell'anione stesso e ne costituiscono una famiglia.

es: Nitrato NO_3^- nitrato, Nitroni e sale:

NaNO_3 NH_4NO_3 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

LA²⁸ MOLE (mol)

Quantità di sostanza di un sistema che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi di 12 gr di ¹²C

↳ 1 mol contiene $6,022 \cdot 10^{23}$ atomi e molecole e ioni.
Na

- Una mole corrisponde ad una quantità in grammi di una sostanza pari al suo peso atomico e molecolare
- la massa atomica di un elemento è numericamente uguale alla massa di 1 mol di atomi dell'elemento espresso in grammi.

es 1 atomo di Fe ha massa 55,85 u
1 mol di atomi di Fe pesa 55,85 g
55,85 g di Fe contengono 1 mol di Fe,
cioè $6,022 \cdot 10^{23}$ atomi di Fe.

UNITÀ DI MASSA ATOMICA (u)

vale circa la massa media di un nucleone, in un nucleo

$$E = m \cdot c^2$$

- non è esattamente uguale alla massa di un nucleone ISOLATO -

NUMERO DI AVOGADRO (Na)

$6,022 \cdot 10^{23} = N_A$ = stima del numero di atomi in 12 gr di ¹²C (paragonabile al numero di tazzine di H₂O nell'oceano Atlantico)

MASSA MOLARE (g/mol)

→ Massa di una mole di atomi, molecole, ioni, o unità formula, espressa in grammi.

→ È uguale a massa (dell'UNITÀ) formula UMA, quella di un composto è DATA dalle singole somme

es: NaCl

Na	+ 22,99 una
Cl	+ 35,45 una
NaCl	<u>58,44 una</u>

Peso Molecolare (P.M) → ³⁰ Peso formula di una formula molecolare (n° puro)

Massa Molare (M.M) → Massa in grammi di una mole di X. si esprime in g.mol⁻¹

- ↳ RIFERITA a ATOMO o ELEMENTO: corrisponde a PA
- ↳ RIFERITA a MOLECOLA: corrisponde al peso molecolare
- ↳ generale a una formula chimica: corrisponde al peso formula

Peso Atomico Assoluto:

- ↳ DI un atomo: massa atomo in grammi o in u
- ↳ DI un elemento: media pesata dei pesi atomici assoluti degli isotopi dell'elemento

Summary della Terminologia delle Masse

Massa isotopica massa di un isotopo di un elemento (u)

Massa atomica media delle masse degli isotopi naturali di un elemento, ponderata secondo la loro abbondanza (u)

Massa molecolare somma delle masse atomiche degli atomi (o degli ioni) in una molecola (o in un'unità formula) (u)

Massa molare M: massa di una mol di entità chimiche (g/mol)

MECCANICA QUANTISTICA

Riprendendo il modello atomico di Rutherford ci si accorge che vi è un problema, ovvero, gli e^- ruotando attorno al nucleo potrebbero perdere energia arrivando a collassare su esso, ciò non avviene ed il motivo è spiegato nella MECCANICA QUANTISTICA.

→ Il comportamento della materia a livello subatomico non può essere spiegato con le leggi della meccanica classica, ma bisogna tener conto della Duplici Natura (particellare e ondulatoria) della materia e dell'energia.

NATURA ONDULATORIA DELLA LUCE

La luce è una forma di energia e può essere rappresentata da un insieme di radiazioni costituite da onde elettromagnetiche che si propagano nello spazio sotto forma di un campo magnetico e un campo elettrico oscillanti, mutuamente perpendicolari.

- Lunghezza d'onda $\lambda = m, cm, \dots$

- Frequenza $\nu =$ numero di onde che passano per un punto in un secondo ovvero il n° di vibrazioni in unità di tempo di un'onda di lunghezza λ .

$$\nu = \frac{v}{\lambda}$$

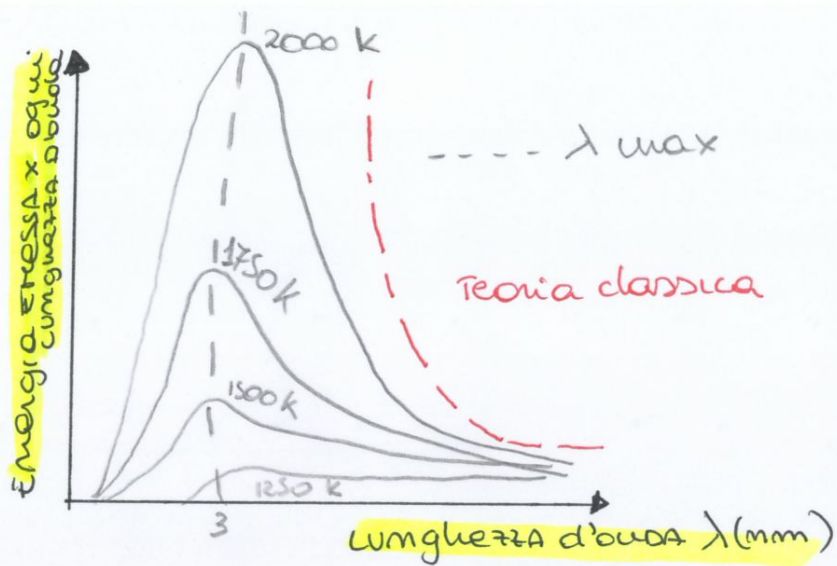
- Ampiezza = altezza di un massimo indicativa dell'intensità dell'onda. Per la stessa lunghezza d'onda si possono avere ampiezze \neq .

Onde Elettromagnetiche

↳ propagazione nel vuoto è pari alla v della luce e non dipende da lunghezza o frequenza

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

34



l'unico che riuscì a "spiegare" e l'andamento della curva fu: **MAX PLANCK**

HP DI PLANCK

→ Secondo lui: l'energia non viene emessa in modo continuo ma discreto

↳ Esiste un valore fisso h detto COSTANTE DI PLANCK

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ (Js)}$$

↳ caratterizza i "pacchetti di energia", detti QUANTI ovvero. $E = h \cdot \nu$

Gli atomi possono assorbire certe quantità discrete di energia che sono dei multipli di $h\nu$, quindi si dice che la loro energia è quantizzata.

SPETTRI ATOMICI ^{yb}

Una sostanza, quando viene eccitata emette radiazioni che, fatte passare attraverso un prisma, vengono deviate in modo \neq a seconda della loro lunghezza d'onda (spettro di emissione)

↳ Quando un gas perfetto viene eccitato per riscaldarsi, non si ottiene uno spettro continuo, bensì uno spettro a righe, poiché gli atomi del gas possono emettere solo radiazioni di frequenza definita che dipendono dal tipo di elemento che le emette.

SPETTRO DELL'IDROGENO

DA MOGO A 3 serie di righe:

- UV (serie di Lyman)
- Vis (Balmer)
- IR (Paschen)

Per trovare:

EQ empirica di Rydberg:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

λ = lung. d'onda di 1 riga nel vuoto

n_1 e n_2 = numeri interi > 0
dove $n_1 < n_2$

R = costante di Rydberg
 $1,096776 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$

non spiegabile mediante il modello di Rutherford

Conclusione:

La teoria quantistica dimostra che l'energia ha natura particellare, costituita da "Quanti", i fotoni, cioè particelle prive di massa che si comportano come pacchetti di luce.



MATERIA E ENERGIA

- Dopplice natura -
- Ondulatoria e particellare -

De Broglie

Hp: Materia ha natura ondulatoria

Eq. Planck: $E = h\nu$ Poiché: $\nu = c/\lambda$ \Rightarrow $mc^2 = hc/\lambda$
Eq. Einstein: $E = mc^2$



ovvero:

Una particella di massa m , ad una certa velocità v

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

ha una lunghezza d'onda di De Broglie

N.B. I corpi macroscopici hanno λ piccolissime, non si possono perciò considerare onde!

Un fotone ha scarsa influenza su cose grandi (es: palla baseball) invece, modifica notevolmente la traiettoria di un e⁻

Electrone come ONDA:

Se si comporta come tale deve dare DIFFRAZIONE se la DISTANZA tra due fenditure è della sua lunghezza d'onda, cioè AWIENE!



E' e⁻ si comporta come un' ONDA!

Esperimento di diffrazione di elettroni su un cristallo di Nichel

Conclusione \Rightarrow TEORIA QUANTISTICA, e' energia e la materia sono particellari, massive e ondulatorie.
 h

PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI - HEISENBERG -

Non e' possibile determinare contemporaneamente, con sufficiente precisione, la posizione e la velocita' di una particella

(ps: vale solo a livello microscopico)

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

INCERTEZZA SULLA POSIZIONE

INCERTEZZA SULLA QUANTITA' DI MOTO ($p=mv$)

L'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

Nel 1926 S. scrisse una EQUAZIONE (differenziale) che descrive l'e- considerato come un'onda

La funzione d'onda ψ descrive:

- 1) ENERGIA dell' e- con una DATA ψ .
- 2) la probabilita' di trovare l'e- in un DETERMINATO VOLUME DI SPAZIO.

l'equazione di S. puo' essere RISOLTA TOTALMENTE (esattamente) SOLO per e' H, per i sistemi multi elettronici si hanno soluzioni approssimative.

SOLUZIONI DELL'EQUAZIONE DI SCHRODINGER

Accettabili solo se: ψ^4

ψ è continua, finita, ad un solo valore in ogni pt dello spazio e all'infinito tende a 0

CONDIZIONE DI NORMALIZZAZIONE: la probabilità di trovare e^- in uno spazio attorno al nucleo deve essere una.

l'EQ. si può scrivere anche:

$$H\psi = E\psi$$

Operatore Hamiltoniano

un insieme di operazioni matematiche che da lo stato energetico permesso x una certa funzione d'onda.

energia

Ad ogni soluzione dell'equazione ovvero ad ogni stato energetico è associata una DATA FUNZIONE D'ONDA detta anche ORBITALE ATOMICO (\neq DA orbite BOHR)

Per il principio di indeterminazione non sappiamo precisare la posizione dell' e^- in un dato momento, possiamo però descrivere dove si trova probabilmente



Risolvendo l'equazione, si trovano coppie di valori E, ψ caratterizzate da TRE NUMERI QUANTICI: n, l, m

$\psi^2(x; y; z)$: rappresenta la densità di probabilità di trovare e^- in un pt di coordinate x, y, z .

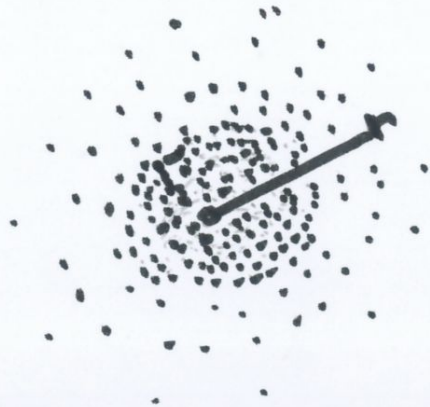
ψ^2 definisce la distribuzione della densità elettronica

da sommatoria integrale del: $\psi^2(x; y; z) \cdot dV$ estesa a tutto lo spazio deve essere = 1 (condizione di normalizzazione)

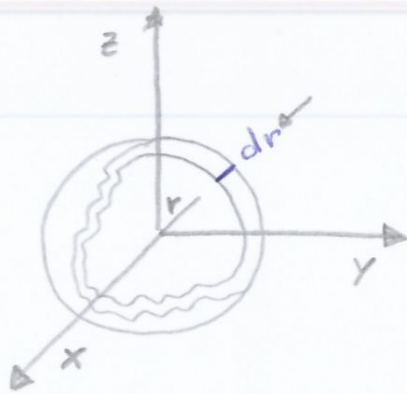
La meccanica quantistica è di tipo PROBABILISTICO, al contrario di quella classica che è di tipo DETERMINISTICO

ORBITALI S

Più ci si allontana dal nucleo, meno è probabile che gli e^- ricadano negli S
 e^- = puntini



Suddividendo il volume attorno al nucleo, in strati concentrici di spessore dr si può calcolare il n° di puntini in ogni strato, ottenendo la probabilità di trovare e^- in quello strato.



1S

FORMA SFERICA

1S, 2S e 3S.....

Differiscono unicos
PER IL RAGGIO che
CRESCE

ORBITALE e^- :

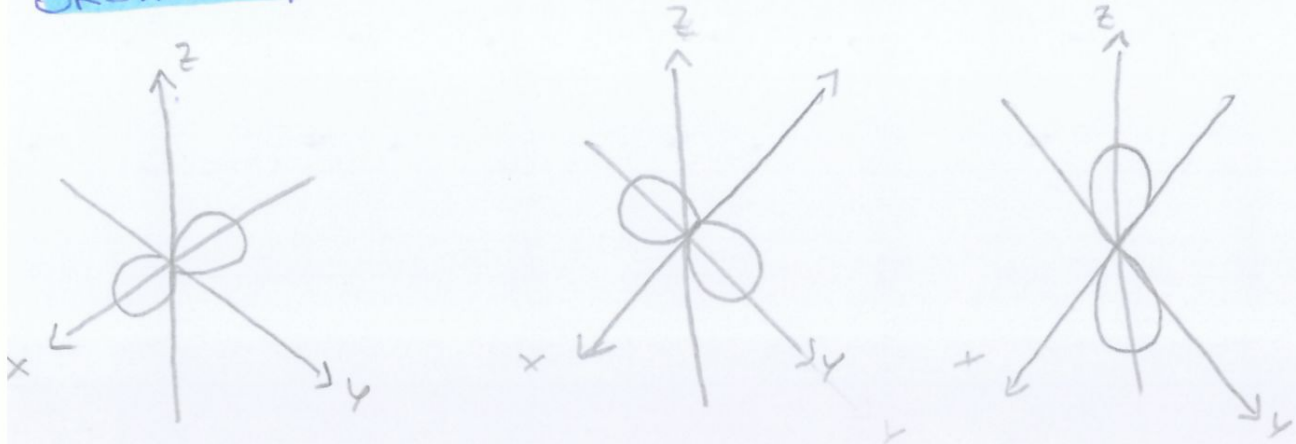
La superficie di contorno con probabilità del 90% per e^- H allo stato fondamentale, rappresenta la porzione di spazio in cui si ha 90% di probabilità di trovare l' e^- (= non 100% Heisenberg)

n = definisce sempre la distanza dal nucleo e l'energia dell' e^-

18

NUMERO QUANTICO MAGNETICO m_l

ORBITALI 2p



$m_l = -1$

$m_l = 0$

$m_l = 1$

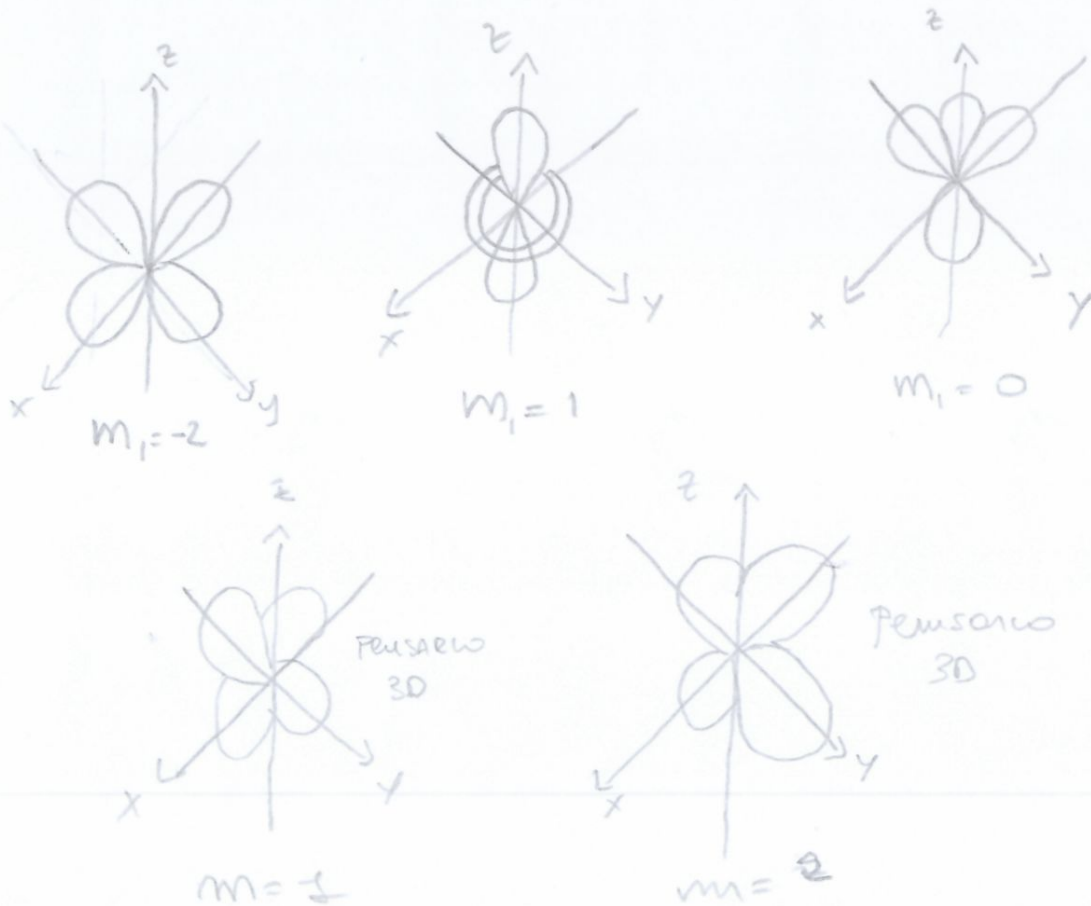
3 Gaze simmetriche rispetto ai poli

$m_l =$ orientamento orbitale nello spazio

ORBITALI 3d

$n=3$
 $l=2$

$m_l = 2, 1, 0, -1, -2$



40

Schrödinger

IDNOGENO e IDNOGENOIDI

L'EQUAZIONE DI S. si risolve
in modo ESATTO

N.B: IDNOGENOIDI:

- $l \geq 1$
- un solo e^-
- Forma orbitale = H ma con distrib. carica + vicine al nucleo
- ENERGIA orbitale dipende solo da $n!$
- $1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s$

ATOMI PURIELETTRONICI

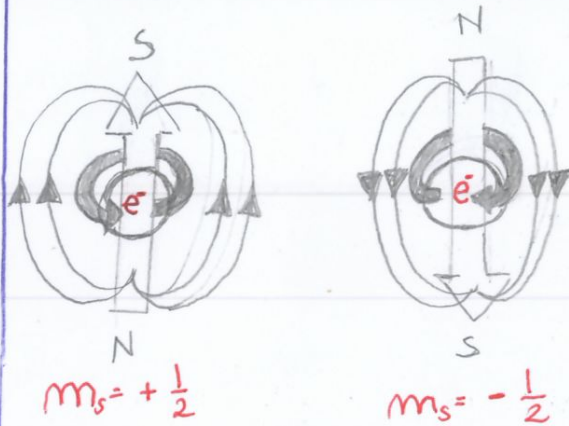
a causa della repulsione e^-e^- NON e^- una soluzione ESATTA, ma approssimazioni successive $\psi(n, l, m)$

ESISTE un:

NUMERO QUANTICO DI SPIN Elettronico (m_s)

- 4° numero di SPIN
- Definisce proprietà dell' e^- e non dell'ORBITALE

VALORI POSSIBILI e^- : $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$



ORIENTAZIONE MOMENTO MAGNETICO dell' e^- e QUANTIZZATA.

N.B:

Per esempio: \oplus una $n=1, l=0$
 $m_l=0; m_s = +\frac{1}{2}$ (Potrebbe essere $-\frac{1}{2}$ ma per convenz. $+\frac{1}{2}$ è attribuito al $1^o e^-$ di ogni orbitale)

m_s SI INDICA con le 2 frecce

$m_s =$ MOTO ROTATORIO dell' e^- attorno al proprio asse.



PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI

Secondo Pauli:

- In un dato atomo non possono coesistere due e^- con i 4 numeri quantici uguali (No: $l = m_l = n = m_s$).

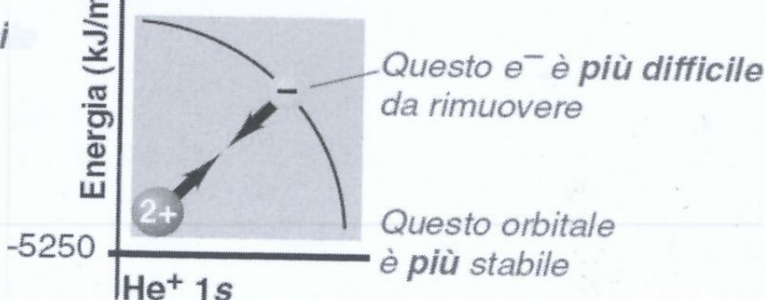
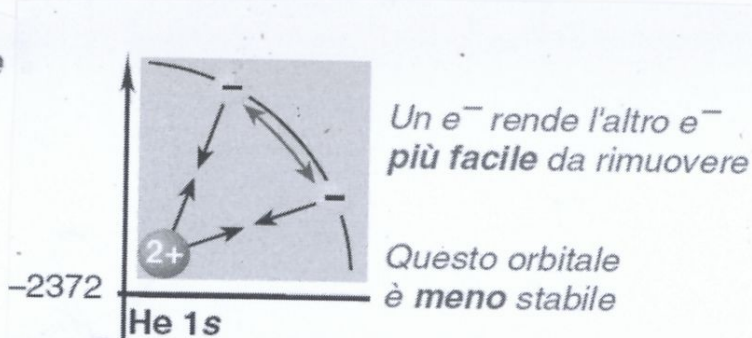
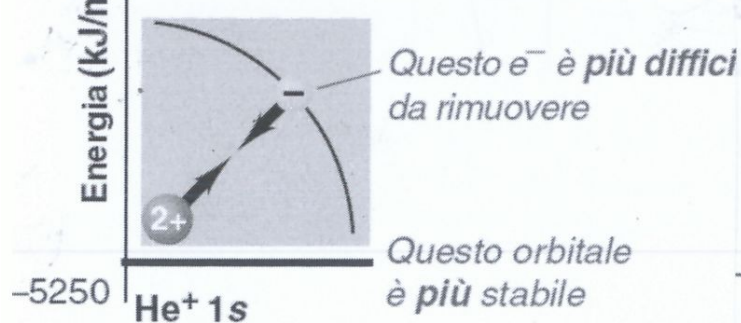
↳ significa: una determinata orbita può venire descritta solo da 2 e^- , i quali a parità di m, l, n abbiano spin opposto (ANTIparallel).

fattori che influenzano le energie degli orbitali:

L'effetto della carica nucleare: quella più elevata abbassa l'energia dell'orbitale, (stabilizza il sistema) aumentando le attrazioni NUCLEO-ELETRONE.

Effetto delle repulsioni interelettroniche (schematizza):

- Elettrone aggiuntale nello stesso orbitale: innalza l'energia dell'orbitale mediante repulsioni interelettroniche.
- Elettroni aggiuntali negli orbitali interni: gli e^- interni schermano gli e^- esterni più efficacemente di quanto non facciano gli e^- presenti nello stesso sottolivello.



CARICA NUCLEARE EFFICACE

Sh

$$Z_{EFF} = Z - S$$

N'atomico

Costante di schermo, calcolabile sottraendo:

esempio:

K (Z=19) schermo su e⁻ di valenza

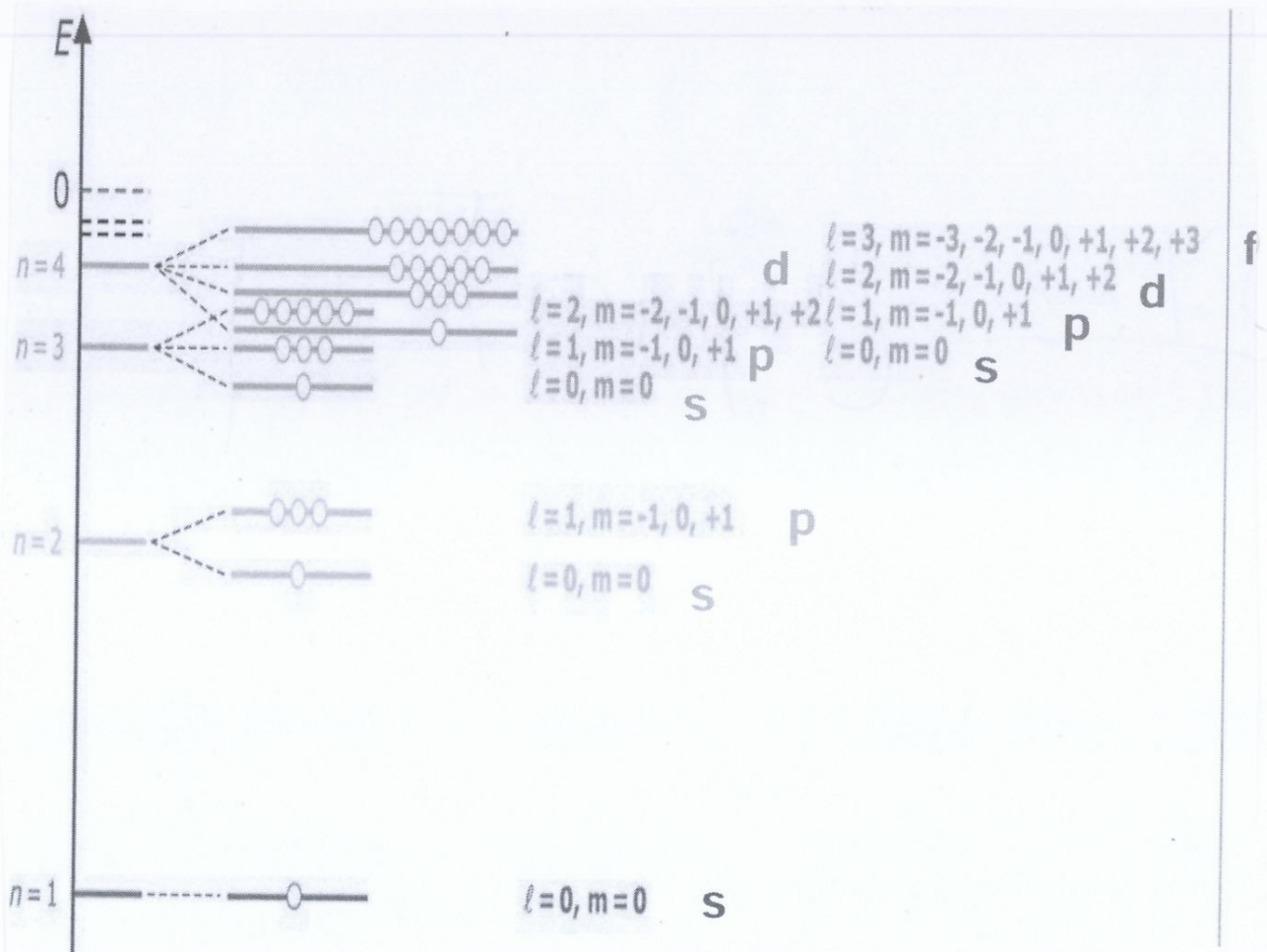
conf. elettronica: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s¹

$$Z_{EFF} = 19 - (7 \cdot 0,85) - (10 \cdot 1) =$$

$$Z_{EFF} = +2,2$$

- 1) 0 per gli e⁻ che si trovano nei livelli di energia superiore rispetto a quello dell'e⁻ considerato
- 2) 0,35 per gli e⁻ prossimi nello stesso livello energetico
- 3) 0,85 per ciascun e⁻ di tipo s o p che si trova nell'orbitale sottostante.
- 4) 1 per ciascuno degli e⁻ di tipo d o f sottostanti per i rimanenti e⁻ interni

M.B. a parità di n, E cresce nell'ordine s < p < d < f
 " " = e, E di un orbitale n, l e < di un orbitale (n+1), l:
 2s < 3s ; 3p < 4p



H ORBITALI DE ARDENI = STESSE VALORE DI N

ATOMI PURIELETRONI E ORBITALI DE ARDENI STESSE VALORE DI L

Principio dell'AUFBAU (costruzione progressiva)

la configurazione elettronica fondamentale di un elemento viene realizzata, inserendo uno a uno gli e⁻ degli orbitali di energia via via crescente nel rispetto del principio di esclusione di Pauli, aggiungendo un e⁻ alla configurazione dell'elemento che lo precede, seguendo questo ordine di riempimento:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s
5f 6d

N.B. la configurazione elettronica può essere scritta in 2 modi

Completa

es: Na (Z=11)
1s² 2s² 2p⁶ 3s¹

Condensata

es: (Na con Z=11)
[Ne] 3s¹

N.B. la configurazione elettronica può essere scritta in 2 modi:
↓
completa condensata

REGOLA DI HUND (Principio di Max molteplicità)

Per gli elementi successivi al B, nella tavola periodica:
- quando vengono occupati orbitali degeneri, gli e⁻ si dispongono in modo da occupare il MAX numero di orbitali per minimizzare la repulsione e⁻-e⁻

La configurazione di minima energia di un atomo è quella che presenta il maggiore numero di e⁻ a spin paralleli

es: N (Z=7)

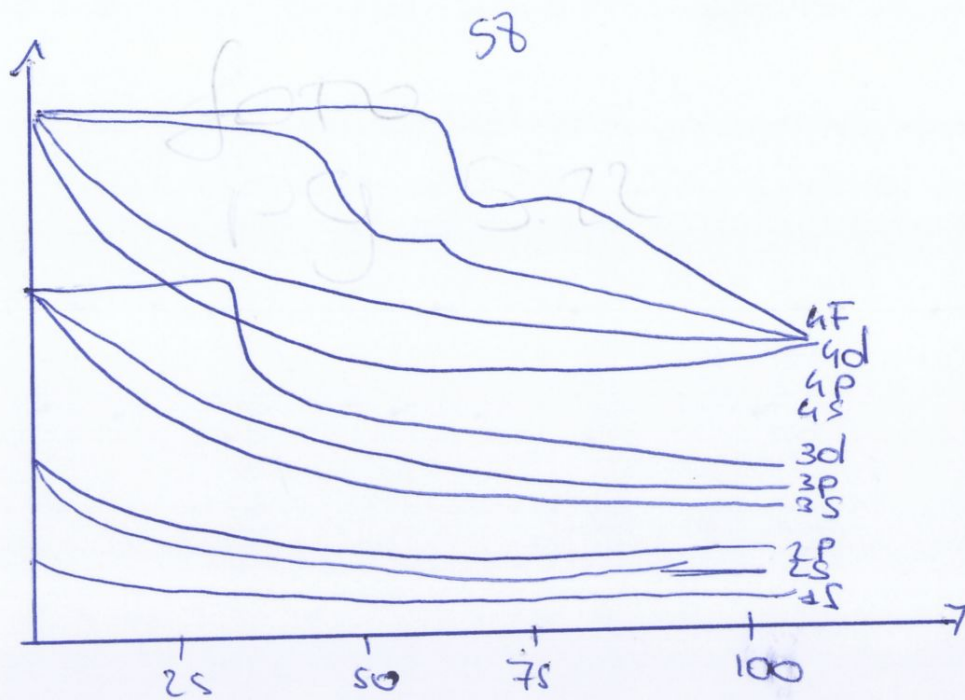
1s² 2s² 2p³



NO!



SI!



CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE DI IONI MONOATOMICI

Anioni Monoatomici

es: Cl^- ; O^{2-}

Si utilizza il principio di Aufbau.

Cationi Monoatomici

es: K^+ e Ca^{2+}

Non sempre l'atomo perde e' elettrone aggiunto per ultimo.

↳ Può succedere che l'ordine energetico degli orbitali del catione non sia uguale a quello dell'atomo neutro.

REGOLA GENERALE

(con poche eccezioni):

dalla configurazione elettronica dell'atomo neutro si tolgono gli e⁻ necessari, iniziando da quelli che hanno n maggiore e a posto, quelli con l maggiore.

NON-METALLI
CATIONI PIU' GRANDI

METALLI
FORMATO CATIONI + PICCOLI
rispetto all'atomo neutro

RAGGIO ATOMICO DEGLI ELEMENTI

DIMINUISCE DA SINISTRA VERSO DESTRA (aumenta Z_{eff})

AUMENTA
DALL'ALTO
VERSO IL BASSO
(con n)

1A (1)	2A (2)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
H 1	He 2	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Li 3	Be 4	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
Na 11	Mg 12	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
K 19	Ca 20	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Rb 37	Sr 38	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At (85)	Rn (86)
Cs 55	Ba 56						
Fr (87)	Ra (88)						

3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	(8)	8B (9)	(10)	1B (11)	2B (12)
Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30
Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48
La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80

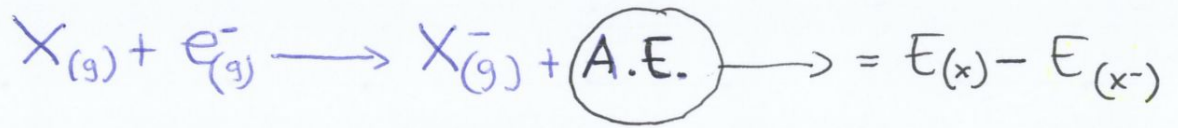
RAGGIO ATOMICO:

- GAS e METALLI: metà della distanza di 2 atomi contigui.
- NON METALLI \Rightarrow RAGGIO COVALENTE ovvero (metà della distanza tra i nuclei di due atomi uniti da un legame)

Metalli di transizione \Rightarrow Eccezione

Affinità Elettronica 62

Energia che si libera quando un elettrone si lega a un atomo in fase gassosa.



Nella maggior parte dei casi viene rilasciata energia quando si aggiunge un e^- a un atomo.

La 2ª affinità E_2 è sempre > 0 perché deve essere assorbita energia per vincere le repulsioni elettrostatiche e aggiungere un elettrone a un anione (cioè negativo)

Carattere Periodico: meno spiccato dei R. atomici e dell' E. di ionizzazione. La tendenza generale è che l' A.E. è MAX in alto a dx.

↳ come l' ENERGIA DI IONIZZAZIONE

Foto

6-18

LEGAME IONICO

Trasferimento di e^- da un elemento con bassa energia di ionizzazione che forma facilmente cationi (metallo) ad un elemento che accetta facilmente e^- NON metallo formando un composto ionico solido in cui ioni di carica opposta si attraggono.

Percentuale IONICITA': $I = 100 \times \left(1 - e^{-\frac{(X_A - X_B)^2}{4}} \right)$

ELETTRONEG.

$I > 60\%$ per $|X_A - X_B| > 1,9$

LEGAME IONICO

$I \leq 60\%$ per $|X_A - X_B| \leq 1,9$

LEGAME DIVENTA COVALENTE

Δ'ENERGIA RETICOLARE (E_{ret} NEGATIVA) o (E_{ret} POSITIVA)

È l' E che viene liberata nella formazione di una mole di un solido ionico partendo dagli ioni ISOLATI allo stato GASSOSO.

↳ NEGATIVA

È richiesta per separare completamente una mole di solido ionico.

↳ POSITIVA

$$E = K \frac{Q^+ Q^-}{r}$$

↳ carica catione
↳ carica anione
↳ distanza tra gli ioni

I solidi ionici si formano grazie alla liberazione dell'energia reticolare. ΔH_f

L'EN. necessaria affinché gli elementi cedano e acquistino e' e' fornita dalla stabilizzazione degli ioni del reticolo cristallino.

En. Reticolare: misura la stabilita' del reticolo cristallino ed e' calcolabile

Sono:

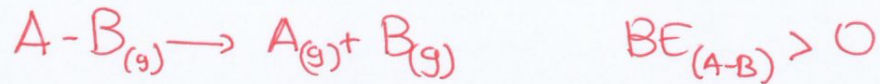
- Fragili
- Alte T di fusione
- Solubili in H_2O

6.29

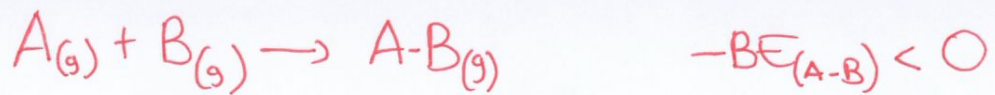
ENERGIA DI LEGAME ΔH

È necessario per vincere le forze attrattive tra nuclei legati e elettroni condivisi.

È sempre positiva (processo endotermico) e definita per 1 mole di molecole in fase gassosa; è la differ. di E potenziale tra gli atomi isolati e quelli legati, nel diagramma di en. potenziale.

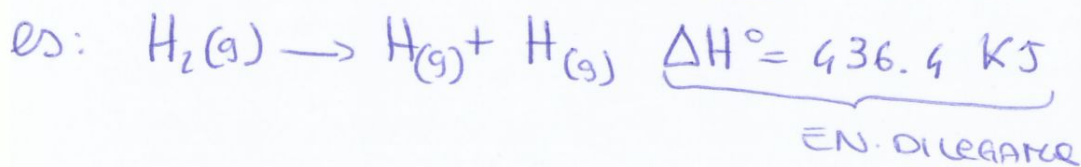


La formazione di un legame è invece un processo esotermico ($-BE < 0$)



Le energie dipendono dal tipo di atomi legati

La forza di legame **aumenta** con la molteplicità,
- **diminuisce** con il n° delle coppie solitarie su atomi contigui
- **diminuisce** all'aumentare del raggio atomico.



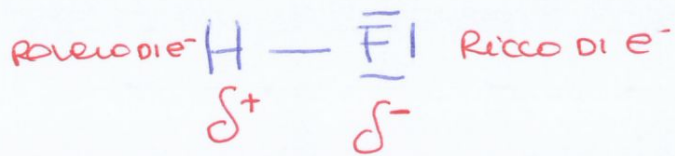
ENERGIA DI LEGAME

legame Singolo < legame Doppio < leg. Triplo

Inoltre, aumenta se atomi \neq

LEGAME COVALENTE POLARE

È un legame covalente con una elevata densità elettronica attorno a uno dei 2 atomi.



↳ è **ETERONUCLEARE** ovvero tra atomi di elementi diversi (es: H-O-H)
→ **BARICENTRO** spostato verso il **+Elettronegativo**

OMONUCLEARE ⇒ **APOLARE**

↳ tra atomi dello stesso elemento (es: H-H)

Pauling: propone una formula per calcolare la % di **IONICITÀ** di un legame ($I\%$) in base alla differenza di **elettronegatività**.

$$I\% = 100 \cdot [1 - \exp(-0.25 \cdot (\chi_A - \chi_B)^2)]$$

I valori sperimentali di $I\%$ sono ottenuti confrontando il comportamento **effettivo** di una molecola polare in un c.e. con quello che la molecola avrebbe se l'e venisse trasferito completamente (leg. ionico)

MOMENTO DI DIPOLO (μ)

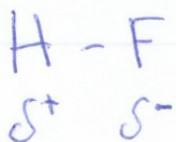
lo possiedono le **molecole polari**

$$\mu (\text{Debye}) = \delta \cdot d (\text{C} \cdot \text{m})$$

$$\delta D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

δ = **eccesso di carica**

d = **DISTANZA** tra le 2 cariche = e di segno contrario



Ozono: le misure sperimentali mostrano che i 2 legami O-O sono identici, con proprietà intermedie tra quelle di un legame semplice e uno doppio $\frac{73}{3}$

↳ quindi: la molecola è rappresentata come IBRIDO DI RISONANZA DI 2 STRUTTURE LIMITE.

STRUTTURE DI RISONANZA: gli atomi hanno la stessa posizione relativa, ma \neq posizioni di coppie di e⁻ non condivisi.

Le strutture di risonanza non sono REALI rappresentazioni di legame.

↳ la molecola reale è un IBRIDO DI RISONANZA.



In esso, $\rho_{e^-} = 0$
In O₃ abbiamo 2 coppie di e⁻ delocalizzate: la loro densità elettronica è DISTRIBUITA sull'intera molecola.

↳ Da origine a due legami identici, ciascuno costituito da un legame singolo e uno parziale.

La delocalizzazione elettronica, diffonde la densità elettronica su di un volumi maggiore, ciò riduce le repulsioni tra e⁻ stabilizzando la molecola.

N.B. IMPORTANTE IBRIDO DI RISONANZA: BENZENE C₆H₆

ORDINE DI LEGAME: $\frac{\text{N. legami}}{\text{coppie di e}^-}$ (Prima della delocaliz.)
legami atomo-atomo (dopo delocaliz.)

ordine di legame del ozono: $\frac{3}{2}$

Se TROVIAMO IONI:

- cationi [X]⁺ si toglie dal N di e⁻ di valenza, TANTI e⁻ quanti sono i ⊕
- anioni [X]⁻ si aggiungono al N di e⁻ di valenza, TANTI e⁻ quanti sono i ⊖

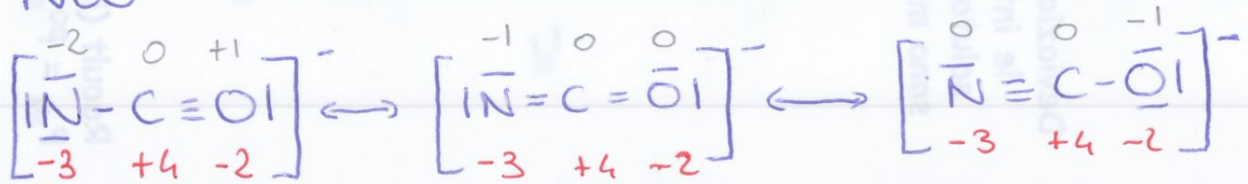
CONICA FORMALE \neq DA N° DI OSSIDAZIONE

- **DETERMINAZIONE C.F.**: gli e^- di legame sono assegnati ugualmente agli atomi legati, come se il legame fosse covalente apolare, cosicché ciascun atomo ne riceva $\frac{1}{2}$

- **DETERMINAZIONE N. OSSIDAZIONE**: gli e^- di legame sono assegnati completamente all'atomo più elettronegativo come se il legame fosse ionico:

$$N.O. = e^- \text{ di Valenza} - (e^- \text{ delle coppie solitarie} + e^- \text{ di legame})$$

es: NCO^-



- cariche formali \rightarrow **VARIANO** (perché variano n° coppie di legame e solitarie)
- **NUMERI DI OSSIDAZIONE** \rightarrow **NON VARIANO** (perché non variano le elettronegatività)

NUMERO DI OSSIDAZIONE: numero convenzionale, che corrisponde alla carica ipotetica che un atomo acquisirebbe in una formula, attribuendo gli e^- di legame così:

- Per un legame $A-B$ ($A \neq B$) gli e^- di legame sono attribuiti all'atomo più elettronegativo
- Per un legame $A-A$ gli e^- sono equipartiti

NUMERO STENICO

$$S_n = \text{COPPIE SOLITARIE DI A} + \text{n° ATOMI LEGATI AD A}$$

\hookrightarrow DA QUI RAPPRESENTAZIONE AXE
con X (atomi legati ad A) e E (coppie solitarie)

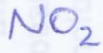
II) MOLECOLE CON UN N° DISPARI DI e⁻ 7f

→ sono dette radicali liberi e contengono 1 e⁻ spaiato che le rende paramagnetiche, ed estremamente reattive.



Per decidere dove risiede l'e⁻ spaiato usiamo le cariche formali

es:

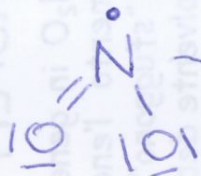


$$N_{\text{tot}} = 24$$

$$N_{\text{val}} = 17$$

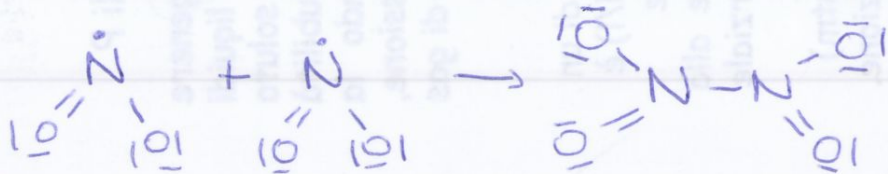
$$N_{\text{req}} = 7 \rightarrow 3 + \oplus \text{ e}^- \text{ spaiato}$$

$$N_{\text{lib}} = 10 \rightarrow 5$$



perché: N è meno elettroneg. di O

i radicali liberi tendono a reagire tra loro:



ECCEZIONE: MONOSSIDO DI AZOTO



rimane spaiato

RADICALI E BIRADICALI

79

Le specie che recano un N° dispari di e^- di valenza si definiscono RADICALI e generalmente sono assai reattive.

es: $\cdot\text{CH}_3$ radicale metile, talmente reattivo che non lo si può conservare

Quando un legame viene eccitato da calore, tende a scindersi:

→ si ottengono RADICALI $\text{A}\cdot$ e $\text{B}\cdot$ in seguito ad una rottura omolitica

→ si ottengono IONI A^+ e B^- in seguito ad una rottura eterolitica

Radicale specie con 1 e^- spaiato

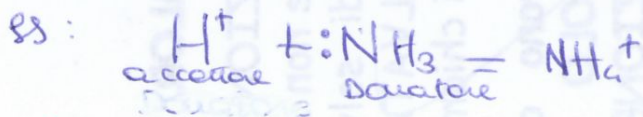
Biradiale specie con 2 e^- spaiati

↳ es: O_2 , infatti la formula di Lewis non rende giustizia, quella giusta è



LEGAME COVALENTE DATIVO

Uno dei 2 atomi coinvolti nel legame mette a disposizione una coppia elettronica e l'altro ha un orbitale vuoto per riceverla



↳ DA CHI:

ACIDO DI LEWIS accettore di coppie elettroniche

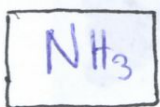
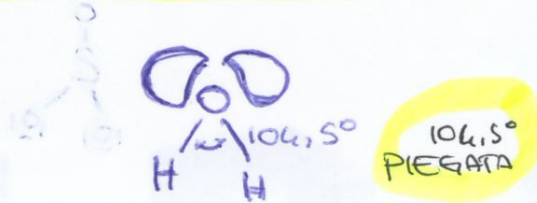
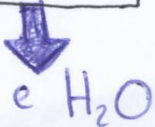
BASE DI LEWIS donatore di coppie elettroniche

AB_6	6	0	81	ottaedrica
AB_5E	5	1		quadrato piramidale
AB_4E_2	4	2		quadrato planare

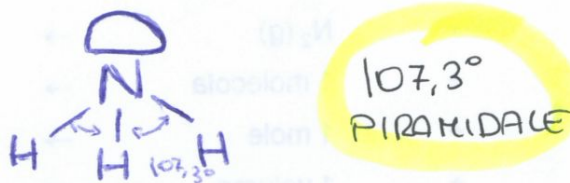
DEVIATIONE DALL' ANGOLO IDEALE

I DOPPIETTI SOLITARI RESPIUNGONO I GRUPPI DI LEGAME PIU' FORTEMENTE → Risultato **MOLECOLE "SCHIACCIATE"**

es: $SO_2; O_3$ non hanno lineeare ma **PIEGATA**



non ha tetraedrica ma **PIRAMIDE TRIGONALE**



→ se reagisce con H^+ , diventa NH_4^+ e l'angolo diventa $109,5^\circ$

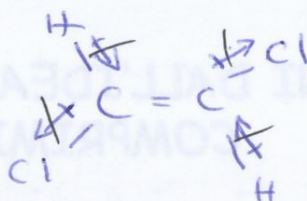
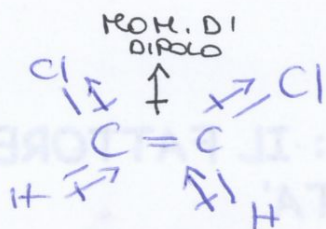
TABELLA DEVIATIONI:

COPPIA SOLITARIA - COP. SOLITARIA > COPPIA SOLITARIA - COP. LEGAME
> COP. LEGAME - COP. LEGAME

Il momento di dipolo può ESSERE USATO PER DISTING. MOLECOLE con = F. MOLECOLE con ≠ F. DI STRUTTURA

es: $C_2H_2Cl_2$

83



NO MON. DI DIPOLO Risultante

cis-dicloroetilene

TEORIA VB (T. del legame di Valenza)

Perché la teoria USEPR ha dei limiti ovvero:

- I) non VA bene per spiegare la forma delle molecole con + di 2 atomi centrali.
- II) non dice nulla sulle interazioni tra orbitali atomici.
- III) non SPIEGA proprietà magnetiche e spettroscopiche

Bisogna quindi adottare altre 2 teorie tra loro complementari:

- o **TEORIA VB** → si basa su interaz. tra orbitali atomici e spiega su QST BASI la Geom. delle molecole
- o **TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI**
↳ ipotizza la formazione di orbitali molecolari QND SI INSTAURANO LEGAMI, QSTI RISULTANO APPARTENERE ALL'INTERA MOLECOLE ED ESTENDERSI SULL'INTERA MOLECOLE.

TEORIA VB:

Principio Fondamentale. si forma un legame covalente quando gli orbitali atomici di 2 atomi si sovrappongono e sono occupati da una coppia di e^- che hanno la più alta prob. di essere localizzati tra i nuclei.

1) Per il principio di esclusione di Pauli, i 2 e^- avranno spin antiparalleli. Quindi, nella zona di max sovrapposizione degli orbitali atomici, ci sono al max 2 e^- con spin anti-parallel.

2) Maggiore è la sovrapposizione degli orbitali di legame, più forte è il legame. Per massimizzare la sovrapposizione, gli orbitali coinvolti nel legame sono quelli nella direzione giusta.

es: HF sovrapposizione tra $1s$ di H e $2p_z$ di F → poiché nella direzione giusta

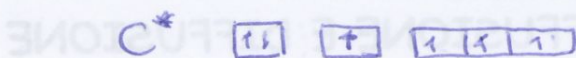
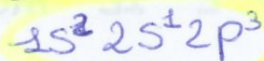
ORBITALI IBRIDI

25

Considerando la sovrapposizione di orbitali s, p e d non è possibile spiegare la tetravalenza del c. Infatti, questo sempre il C forma 4 legami anche i 2 necessari.

↳ COME SI SPIEGA?

Ciò che accade è per ragioni energetiche quindi di maggior stabilità del sistema. → perciò un e viene promosso da un orbitale 2s a uno 2p e si forma una specie C* con configurazione elettronica:



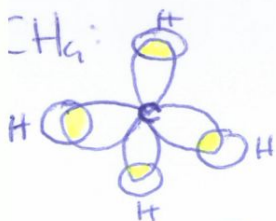
IBRIDAZIONE sp^3

es: CH_4

Nel metano, ci aspetteremo per la "proporzione dell'e", 3 legami = e 1 legame ≠

↳ MA I DATI Sperimentali mostravano che i 4 legami erano equivalenti (angoli di legame $109^\circ 28'$)

Si deve perciò perdere la distinzione tra 2s e 2p in modo che C sia portato ad uno stato energetico con 4 orbitali perfettamente equivalenti.



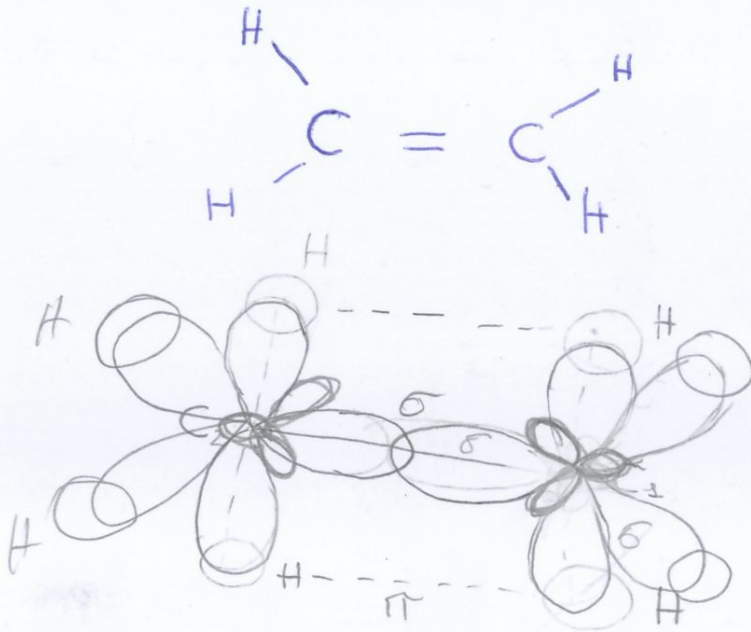
sp^3

$CH_4 \Rightarrow$ 4 orbitali ibridi sp^3

- ANGOLI: $109^\circ 28'$
- GEOMETRIA: TETRAEDRICA
- ORIGINE: 3 orbitali p e 1 orbitale s
- CARATTERE DI CIASCUNO: $\frac{1}{4} s$ e $\frac{3}{4} p$
- FORMA: UN LOBO PICCOLO ED UNO GRANDE

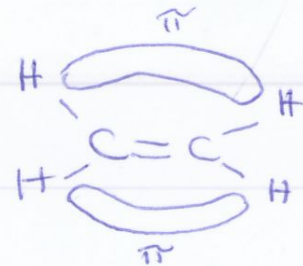


ETENE C_2H_4

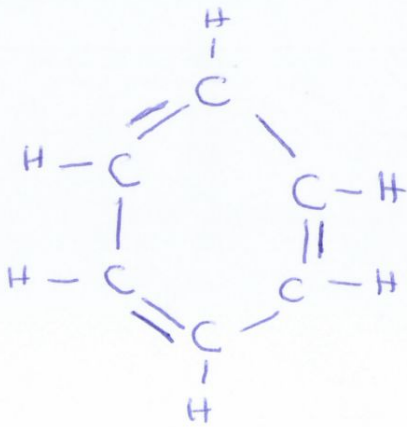


Sia C_2 che O_2 hanno 3σ e 1π

Si ottiene:



BENZENE C_6H_6

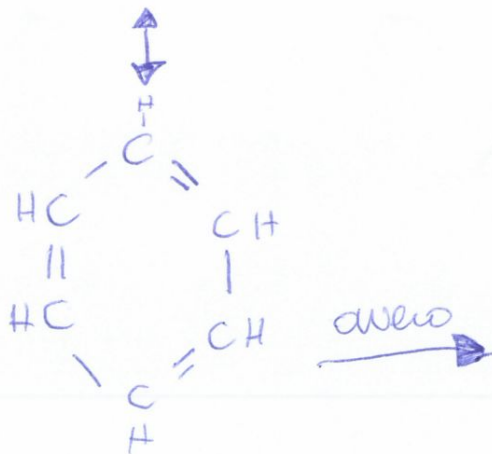


Ogni C è ibridato sp^2 e ottiene:



ci sarebbe 2 DA
AGG. 1

$2p$ Purì

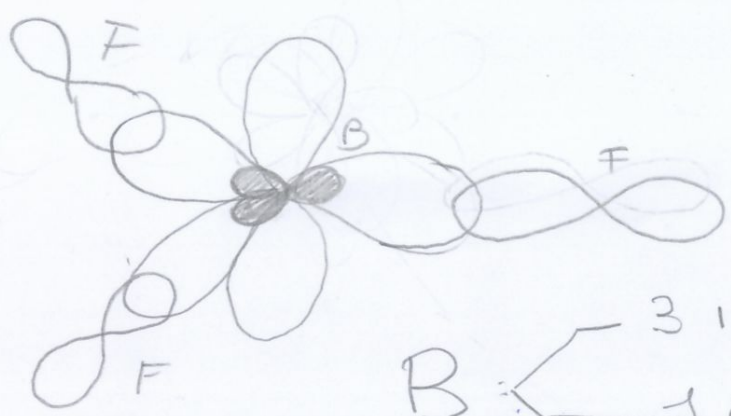


ovvero:



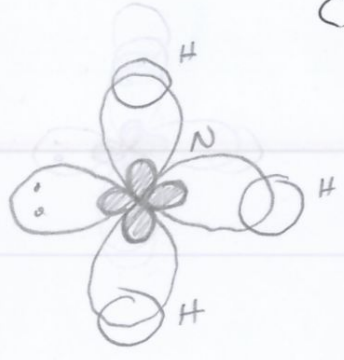
Delocaliz. elettronica

$\text{BF}_3 \Rightarrow \text{sp}^2$ → TRIGONALE PLANARE
↻ VSEPR ↻ 89

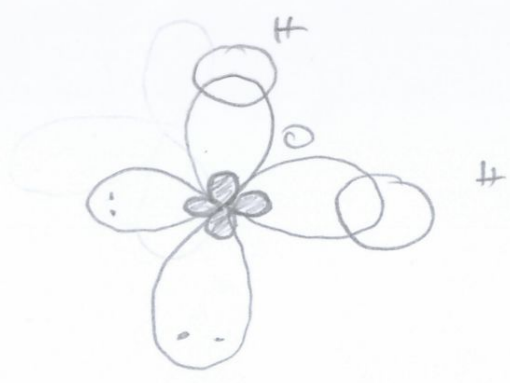


B: $\begin{cases} 3 \text{ IBO} \text{ sp}^2 \\ 1 \text{ puo } 2p \end{cases}$

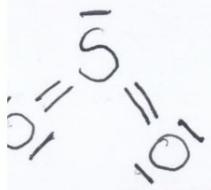
$\text{NH}_3 \Rightarrow \text{sp}^3$ → PIRAMIDE TRIGONALE
↻ VSEPR ↻



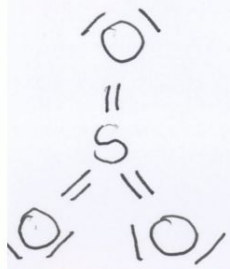
$\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{sp}^3$ → VSEPR : PIEGATA



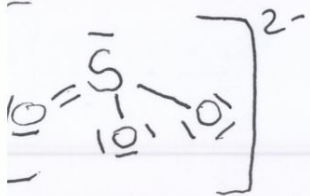
In generale dalla GEOMETRIA VSEPR ⁹¹ è possibile risalire al tipo di IBRIDAZIONE dell'atomo centrale.



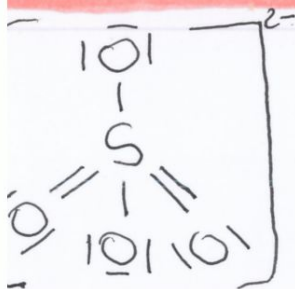
SO₂: - classe VSEPR AB₂E con disposizione delle coppie di e⁻, trigonale planare,
↳ - S IBRIDATO SP²



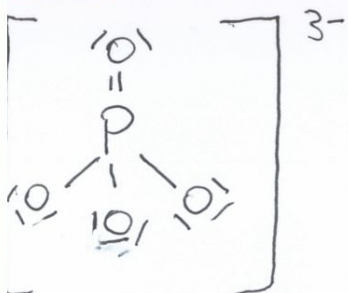
SO₃: - classe VSEPR AB₃ " " "
" " " , trigonale planare,
↳ S IBRIDATO SP²



SO₃²⁻: classe VSEPR AB₃E " " "
" " " , tetraedrica
↳ S IBRIDATO SP³



SO₄²⁻: classe VSEPR AB₄ " " "
" " " , tetraedrica
↳ S IBRIDATO SP³



PO₄³⁻: classe VSEPR AB₄ " " "
" " " tetraedrica
↳ S IBRIDATO SP³

In composti come questi (in cui si ha esp. ottaedro) la formazione dei legami π può avvenire a scapp. laterale di ORB. 3d vuoti dell'atomo centrale (es: S) con orb. 2p^{pi} pieni (RETROVALENZA)

TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI 93

→ la teoria VB è stata completa, Tuttavia per spiegare le proprietà magnetiche e spettroscopiche delle molecole e la delocalizzazione degli e^- si ricorre alla TEORIA degli orbitali molecolari (MO)

↳ prevede che si formino dei veri e propri orbitali molecolari che appartengono a tutta la molecola.

esempio:

→ versare $N_2(l)$ (77K) e $O_2(l)$ (90K) tra i poli di un magnete

↳ N_2 scende tra i poli perché è **DIAMAGNETICA** (non possiede e^- spaiati)

- O_2 viene attratto e trattenuto dal magnete perché è **PARAMAGNETICA** (possiede 2 e^- spaiati).

↳ non spiegabile con Lewis che prevede e^- spaiati, che si comportano come piccoli magneti che interag. con il C.M. esterno

↳ $\ddot{O}=\ddot{O}$ nessun e^- spaiato ... Invece...

FONDAMENTI DELLA TEORIA DI M.O.

FORMAZIONE orbitali molecolari

- 1) Gli e^- possono essere rappresentati da funzioni d'onda ψ dette orbitali molecolari caratterizzate da propri numeri quantici che ne determinano l'energia
- 2) ψ^2 rappresenta la probabilità di trovare l' e^- in un determinato pt dello spazio
- 3) l'energia dell'orbitale ottenuta risolvendo l'eq. di Schrödinger corrisponde all'energia necessaria per allontanare l' e^- dalla molecola.
- 4) I vari orbitali molecolari hanno delle forme rappresentabili con delle superfici lirate estese su tutta la molecola che delimitano lo spazio dove si trova la $>$ parte della nuvola elettronica
- 5) la distrib. degli e^- in s molecole avviene secondo il principio di **AUFBAU** gli e^- vengono sistemati in orbitali molecolari di en. crescente (**PAULI**) e

Il n° di orbitali molecolari che si formano dalla combinazione lineare degli orbitali atomici è uguale al n° degli orbitali atomici.

REGOLE PER LA COMBINAZIONE DI ORBITALI ATOMICI
Necessario che:

- ψ_A e ψ_B abbiano energie confrontabili
- ovale di carica elettronica si sovrap il più possibile
- ψ_A e ψ_B abbiano stessa simmetria rispetto all'asse A-B

O.M. di tipo σ : densità elettronica distribuita in modo simmetrico intorno all'asse di legame.

Gli orbitali formati a partire da orbitali atomici p_y e p_z sono di tipo π perché la loro densità elettronica è concentrata sopra e sotto l'asse internucleare.

Gli orbitali di **ANTI-LEGAME** sono indicati con *

Gli O.M. sono indicati sia dalla simmetria (σ, π) sia dal tipo di O.A. da cui hanno avuto origine. ($\sigma 1s, \sigma^* 1s$)

