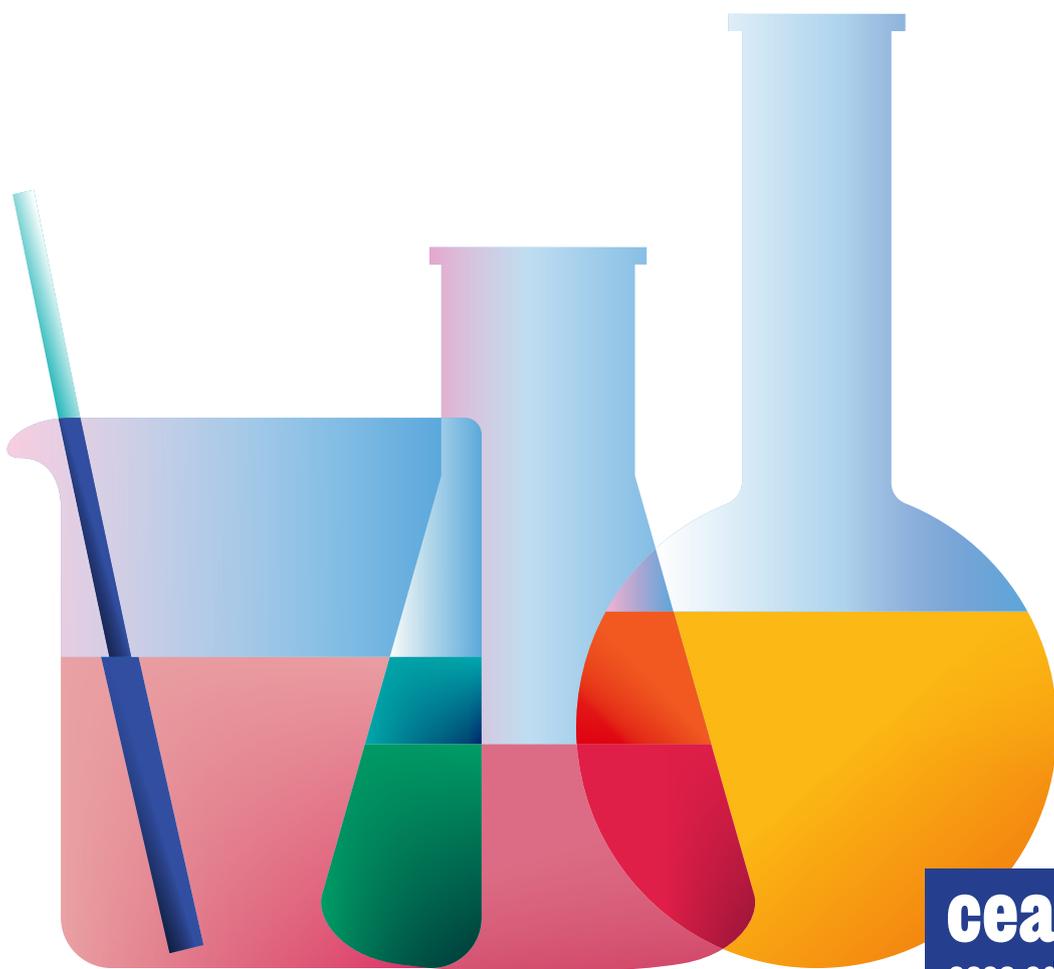


Ivano Bertini
Claudio Luchinat
Fabrizio Mani
Enrico Ravera

Chimica

**struttura, proprietà
e trasformazioni della materia**



cea

casa editrice ambrosiana

Ivano Bertini
Claudio Luchinat
Fabrizio Mani
Enrico Ravera

Chimica

**struttura, proprietà
e trasformazioni della materia**

Se vuoi accedere alle risorse online riservate

1. Vai su **my.zanichelli.it**
2. Clicca su *Registrati*.
3. Scegli *Studente*.
4. Segui i passaggi richiesti per la registrazione.
5. Riceverai un'email: clicca sul link per completare la registrazione.
6. Cerca il tuo codice di attivazione stampato in verticale sul bollino argentato in questa pagina.
7. Inseriscilo nella tua area personale su **my.zanichelli.it**

Se sei già registrato, per accedere ai contenuti riservati ti serve solo il codice di attivazione.

Diritti riservati

I diritti di pubblicazione, riproduzione, comunicazione, distribuzione, trascrizione, traduzione, noleggio, prestito, esecuzione, elaborazione in qualsiasi forma o opera, di memorizzazione anche digitale e di adattamento totale o parziale su supporti di qualsiasi tipo e con qualsiasi mezzo (comprese le copie digitali e fotostatiche), sono riservati per tutti i paesi. L'acquisto della presente copia dell'opera non implica il trasferimento dei suddetti diritti né li esaurisce.

Fotocopie e permessi di riproduzione

Le fotocopie per uso personale (cioè privato e individuale, con esclusione quindi di strumenti di uso collettivo) possono essere effettuate, nei limiti del 15% di ciascun volume, dietro pagamento alla S.I.A.E. del compenso previsto dall'art. 68, commi 4 e 5, della legge 22 aprile 1941 n. 633. Tali fotocopie possono essere effettuate negli esercizi commerciali convenzionati S.I.A.E. o con altre modalità indicate da S.I.A.E.

Per le riproduzioni ad uso non personale (ad esempio: professionale, economico, commerciale, strumenti di studio collettivi, come dispense e simili) l'editore potrà concedere a pagamento l'autorizzazione a riprodurre un numero di pagine non superiore al 15% delle pagine del presente volume.

Le richieste vanno inoltrate a:

Centro Licenze e Autorizzazioni per le Riproduzioni Editoriali (CLEARedi),

Corso di Porta Romana 108, 20122 Milano

e-mail: autorizzazioni@clearedi.org e sito web: www.clearedi.org

L'autorizzazione non è concessa per un limitato numero di opere di carattere didattico riprodotte nell'elenco che si trova all'indirizzo

www.zanichelli.it/chi-siamo/fotocopie-e-permessi

L'editore, per quanto di propria spettanza, considera rare le opere fuori del proprio catalogo editoriale. La loro fotocopia per i soli esemplari esistenti nelle biblioteche è consentita, anche oltre il limite del 15%, non essendo concorrenziale all'opera. Non possono considerarsi rare le opere di cui esiste, nel catalogo dell'editore, una successiva edizione, né le opere presenti in cataloghi di altri editori o le opere antologiche.

Nei contratti di cessione è esclusa, per biblioteche, istituti di istruzione, musei e archivi, la facoltà di cui all'art. 71-ter legge diritto d'autore.

Per permessi di riproduzione, diversi dalle fotocopie, rivolgersi a segreteria_cea@ceaedizioni.it

Licenze per riassunto, citazione e riproduzione parziale a uso didattico con mezzi digitali

La citazione, la riproduzione e il riassunto, se fatti con mezzi digitali, sono consentiti (art. 70 bis legge sul diritto d'autore), limitatamente a brani o parti di opera, a) esclusivamente per finalità illustrative a uso didattico, nei limiti di quanto giustificato dallo scopo non commerciale perseguito. (La finalità illustrativa si consegue con esempi, chiarimenti, commenti, spiegazioni, domande, nel corso di una lezione); b) sotto la responsabilità di un istituto di istruzione, nei suoi locali o in altro luogo o in un ambiente elettronico sicuro, accessibili solo al personale docente di tale istituto e agli alunni o studenti iscritti al corso di studi in cui le parti di opere sono utilizzate; c) a condizione che, per i materiali educativi, non siano disponibili sul mercato licenze volontarie che autorizzano tali usi.

Zanichelli offre al mercato due tipi di licenze di durata limitata all'anno accademico in cui le licenze sono concesse:

A) licenze gratuite per la riproduzione, citazione o riassunto di una parte di opera non superiore al 5%. Non è consentito superare tale limite del 5% attraverso una pluralità di licenze gratuite,

B) licenze a pagamento per la riproduzione, citazione, riassunto parziale ma superiore al 5% e comunque inferiore al 40% dell'opera.

Per usufruire di tali licenze occorre seguire le istruzioni su www.zanichelli.it/licenzeeducative

L'autorizzazione è strettamente riservata all'istituto educativo licenziatario e non è trasferibile in alcun modo e a qualsiasi titolo.

Garanzie relative alle risorse digitali

Le risorse digitali di questo volume sono riservate a chi acquista un volume nuovo: vedi anche al sito

www.zanichelli.it/contatti/acquisti-e-recorso le voci *Informazioni generali su risorse collegate a libri cartacei e Risorse digitali e libri non nuovi*.

Zanichelli garantisce direttamente all'acquirente la piena funzionalità di tali risorse.

In caso di malfunzionamento rivolgersi a assistenza@zanichelli.it

La garanzia di aggiornamento è limitata alla correzione degli errori e all'eliminazione di malfunzionamenti presenti al momento della creazione dell'opera. Zanichelli garantisce inoltre che le risorse digitali di questo volume sotto il suo controllo saranno accessibili, a partire dall'acquisto, per tutta la durata della normale utilizzazione didattica dell'opera. Passato questo periodo, alcune o tutte le risorse potrebbero non essere più accessibili o disponibili: per maggiori informazioni, leggi my.zanichelli.it/fuoricatalogo

Soluzioni degli esercizi e altri svolgimenti di compiti assegnati

Le soluzioni degli esercizi, compresi i passaggi che portano ai risultati e gli altri svolgimenti di compiti assegnati, sono tutelate dalla legge sul diritto d'autore in quanto elaborazioni di esercizi a loro volta considerati opere creative tutelate, e pertanto non possono essere diffuse, comunicate a terzi e/o utilizzate economicamente, se non a fini esclusivi di attività didattica.

Diritto di TDM

L'estrazione di dati da questa opera o da parti di essa e le attività connesse non sono consentite, salvi i casi di utilizzazioni libere ammessi dalla legge. L'editore può concedere una licenza. La richiesta va indirizzata a tdm@zanichelli.it

Realizzazione editoriale: Epitesto, Milano

Disegni: Giuseppe Maserati

Copertina: Anchora, Milano

Prima edizione: luglio 2022

Ristampa: **prima tiratura**

5 4 3 2 1 2022 2023 2024 2025 2026

Realizzare un libro è un'operazione complessa, che richiede numerosi controlli: sul testo, sulle immagini e sulle relazioni che si stabiliscono tra loro. L'esperienza suggerisce che è praticamente impossibile pubblicare un libro privo di errori. Saremo quindi grati ai lettori che vorranno segnalarceli.

Per segnalazioni o suggerimenti relativi a questo libro rivolgersi a: CEA – Casa Editrice Ambrosiana

viale Romagna 5, 20089 Rozzano (MI)

fax 02 52202260 e-mail: segreteria_cea@ceaedizioni.it

Stampa:

per conto di Zanichelli editore S.p.A.

Via Irnerio 34, 40126 Bologna

Ivano Bertini
Claudio Luchinat
Fabrizio Mani
Enrico Ravera

Chimica

**struttura, proprietà
e trasformazioni della materia**

cea

casa editrice ambrosiana

Indice generale

Prefazione	XIX
------------	-----

CAPITOLO 1

Il modello atomico della materia 1

1.1 La materia	1
1.1.1 La realtà e i modelli della realtà	1
1.1.2 Gli individui chimici	2
1.1.3 Gli elementi naturali e artificiali: le attuali 118 specie atomiche	5
1.1.4 Le formule delle sostanze	5
1.2 L'atomo	10
1.2.1 Il modello dell'atomo	10
1.2.2 Nuclidi e isotopi	11
1.3 Il modello del nucleo	12
1.3.1 Il difetto di massa	12
1.3.2 Il difetto di massa medio per nucleone	14
1.3.3 Distribuzione naturale dei nuclidi stabili	15
1.4 Il peso atomico degli elementi	17
1.4.1 La massa atomica relativa dei singoli nuclidi	17
1.4.2 Il peso atomico standard degli elementi	17
1.5 Le grandezze fisiche fondamentali e la mole	18
1.5.1 Il Sistema Internazionale di unità di misura (SI)	18
1.5.2 La mole	20
1.6 Energia, temperatura e stati di aggregazione della materia	22
1.6.1 Energia in chimica	22
1.6.2 Stati di aggregazione della materia	22

APPROFONDIMENTI

1.A1 Il Sistema Internazionale delle unità di misura	24
1.A1.1 Alcune definizioni	24

LETTURE

1.L1 Gli atomi si vedono?	26
1.L2 Atomi e gravità	27
Domande	28
Esercizi	28

CAPITOLO 2**Il modello elettronico degli atomi e le proprietà periodiche**

29

2.1 Introduzione ai concetti della meccanica quantistica	29
2.1.1 La radiazione elettromagnetica	30
2.1.2 La quantizzazione dell'energia	32
2.1.3 Il dualismo onda-particella e il principio di indeterminazione di Heisenberg	33
2.2 Interazione radiazione elettromagnetica-elettrone	35
2.2.1 L'effetto fotoelettrico	35
2.2.2 Lo spettro dell'atomo di idrogeno	37
2.3 L'elettrone nell'atomo di idrogeno	39
2.3.1 Equazione di Schrödinger	39
BOX Che cos'è un operatore	41
2.3.2 L'atomo di idrogeno: numeri quantici e orbitali	42
2.3.3 La distribuzione della probabilità radiale	48
2.3.4 Il numero quantico di spin	52
2.4 La configurazione elettronica degli atomi polielettronici e la tabella periodica	53
BOX Regole per il riempimento degli orbitali	54
2.5 Le proprietà periodiche	59
2.5.1 Energia di ionizzazione	59
2.5.2 Affinità elettronica ed elettronegatività	62
2.5.3 Dimensioni atomiche	64
2.6 Classificazione degli elementi in metalli e non metalli	65

LETTURE

2.L1 Gli effetti dei campi elettromagnetici sulla salute	67
2.L2 La luce del Sole, la luce bianca e il corpo nero	71
2.L3 Il LASER	72
2.L4 Il "contatto di Fermi" fra nucleo ed elettrone	73
2.L5 Momento magnetico orbitale e accoppiamento spin-orbita	74
2.L6 La classificazione degli elementi: la storia della tabella periodica	75
Domande	82
Esercizi	82

CAPITOLO 3**Il legame covalente**

83

3.1	Il legame chimico	83
3.1.1	Il legame covalente nelle molecole biatomiche	84
3.2	Il legame chimico secondo il metodo dell'orbitale molecolare	85
3.2.1	Molecole e ioni molecolari del primo periodo	86
3.2.2	La sovrapposizione degli orbitali atomici e gli orbitali molecolari per le molecole biatomiche del secondo periodo	88
3.3	Il formalismo di Lewis e la regola dell'ottetto	94
3.4	La geometria e il legame nelle molecole poliatomiche	95
3.4.1	La regola delle repulsioni delle coppie elettroniche di valenza	95
3.4.2	Gli orbitali ibridi	97
3.4.3	La geometria molecolare di CH_4 , NH_3 e H_2O	100
3.4.4	La regola dell'ottetto e i limiti della sua validità	101
3.5	Alcuni esempi di orbitali molecolari costruiti secondo il metodo della repulsione delle coppie di valenza	104
3.6	Polarità dei legami e numero di ossidazione	106
3.6.1	Polarità di legame e legami ionici	106
3.6.2	Il numero di ossidazione	108
3.7	La risonanza	109
3.7.1	Le formule limite	109
3.7.2	Il contributo relativo delle formule limite alla descrizione della struttura molecolare	111
3.7.3	Formule limite con diverso numero di legami	113
3.8	Sommario delle regole per la scrittura delle formule di struttura	115
3.9	Alcuni tipi di formule di sostanze organiche	116
3.10	L'energia di legame	118

APPROFONDIMENTI

3.A1	L'orbitale molecolare per le molecole poliatomiche	120
	Domande	122
	Esercizi	123

CAPITOLO 4**Il legame metallico**

125

4.1	I metalli: legame e struttura, un modello semplificato	125
4.2	Il modello a bande del legame metallico	126
4.3	Il modello della conduzione elettrica in un solido	127
4.4	Configurazione elettronica e proprietà elettriche	129

4.5	La conduzione termica	132
4.6	Energia del legame metallico	132

LETTURE

4.L1	L'idrogeno è un metallo, per Giove!	133
4.L2	Il legame metallico, il Titanic e la Rolls Royce	133
	Domande	134

CAPITOLO 5

Il legame ionico

5.1	Il modello del legame ionico	137
5.2	L'energia reticolare e la costante di Madelung	139
5.3	Gli ioni che costituiscono le sostanze ioniche	142
5.4	La geometria locale dei composti ionici	144
5.5	Validità del modello ionico	145
5.6	Carattere ionico, carattere covalente e numeri di ossidazione degli atomi nei composti ionici	147

APPROFONDIMENTI

5.A1	L'energia reticolare e il tipo di ioni	149
	Domande	150

CAPITOLO 6

Le interazioni di van der Waals e il legame a ponte di idrogeno

6.1	Le interazioni di van der Waals	151
6.1.1	Il modello dell'interazione per dispersione	151
BOX	I dipoli	153
6.1.2	Le molecole polari e le interazioni per orientazione e induzione	155
6.1.3	Le interazioni fra gli ioni e le molecole polari	158
6.2	Il legame a ponte di idrogeno	159
6.3	Stato di aggregazione di una sostanza molecolare ed energia del legame intermolecolare	161

APPROFONDIMENTI

6.A1	Il modello fisico delle interazioni di van der Waals	164
-------------	--	-----

LETTURE

6.L1	L'unione fa la forza	166
	Domande	167

CAPITOLO 7**Stati di aggregazione e proprietà della materia** 169

7.1	Il modello e le proprietà dello stato solido	169
7.1.1	Il principio del massimo impacchettamento nello stato solido	169
7.1.2	L'impacchettamento ideale di sfere di uguali dimensioni: strutture a massimo impacchettamento	170
7.1.3	La forma delle cavità comprese fra le sfere nelle strutture a massimo impacchettamento	172
7.2	Le strutture dei composti ionici	173
7.3	Le strutture dei solidi molecolari e covalenti	174
7.3.1	Sostanze costituite da molecole discrete: solidi molecolari	174
7.3.2	Solidi con struttura covalente polimera	175
7.4	Cristalli reali e difetti reticolari	177
7.5	Alcune proprietà delle sostanze solide correlate al legame chimico	180
7.6	Il modello e le proprietà dello stato gassoso	182
7.6.1	L'equazione di stato del gas ideale	182
7.6.2	I postulati e i risultati della teoria cinetica dei gas: un modello ideale dei gas	185
7.7	I gas reali	188
7.7.1	Un modello dei gas reali: l'equazione di van der Waals	188
7.7.2	Il discostamento dei gas reali dal comportamento ideale	189
7.7.3	L'uso dell'equazione di stato del gas ideale anche per i gas reali	191
7.7.4	Il comportamento dei gas nelle miscele gassose	192
7.7.5	L'effusione dei gas	194
7.8	Il modello e le proprietà dello stato liquido	195
7.8.1	Introduzione	195
7.8.2	Alcune proprietà dello stato liquido	195
7.8.3	Un modello strutturale dei liquidi	198
7.9	Le sostanze vetrose o amorfe	198

APPROFONDIMENTI

7.A1	I reticoli cristallini e le celle elementari	199
7.A2	I metalli con la memoria della propria forma	202
7.A3	La distribuzione di Maxwell-Boltzmann come risultato dei postulati del gas ideale	202
BOX	La forma della distribuzione di eventi casuali	203
BOX	Come si introduce la temperatura nell'equazione di Maxwell-Boltzmann	204

LETTURE

7.L1	I diamanti sono per sempre?	205
7.L2	La "peste dello stagno", la tragica fine di Robert Scott e i bottoni di Napoleone	207
7.L3	Amedeo Avogadro, un genio incompreso della chimica	209
7.L4	In volo con il "più leggero dell'aria": l'estinzione dei dirigibili	211

7.L5 La respirazione alle grandi altezze e alle grandi profondità	212
Domande	213
Esercizi	214

CAPITOLO 8

Equazioni chimiche, stechiometria e nomenclatura 215

8.1 Significato quantitativo delle formule	215
8.1.1 Numeri di ossidazione degli elementi nei composti	217
8.1.2 La periodicità dei numeri di ossidazione	217
8.1.3 Le formule dei composti più comuni ricavate dai numeri di ossidazione	219
8.2 Reazioni chimiche	221
8.2.1 Equazioni chimiche	221
8.2.2 Formalismo con cui si scrivono le equazioni chimiche	222
8.2.3 Bilanciamento delle equazioni chimiche	223
8.2.4 Agenti ossidanti e riducenti	227
8.2.5 Significato quantitativo delle reazioni chimiche	228
8.2.6 L'equivalente	229
8.3 Le soluzioni e la loro composizione	230
8.4 Alcune regole di nomenclatura chimica	233
8.4.1 I nomi e i simboli degli elementi	233
8.4.2 Ioni mono- e poliatomici, gruppi funzionali inorganici	234
8.4.3 Composti binari	235
8.4.4 Ossoacidi e loro sali	236
8.4.5 Composti di coordinazione	238

LETTURE

8.L1 Nomi d'uso e nomi storici	239
Domande	240
Esercizi	241

CAPITOLO 9

Proprietà delle sostanze correlate ai modelli del legame chimico 243

9.1 Sostanze elementari, composti e modelli di legame che li razionalizzano	243
9.1.1 Struttura delle sostanze elementari	245
9.1.2 Strutture dei composti	250
9.2 Alcune serie di composti inorganici	254
9.2.1 Composti binari con idrogeno: idruri	254
9.2.2 Composti binari con gli alogeni: gli alogenuri	256

9.2.3	Composti binari con ossigeno	258
9.2.4	Composti ternari con ossigeno e idrogeno	261
9.3	Composti ionici formalmente derivati dagli acidi: i sali	264
9.3.1	Sali binari	265
9.3.2	Sali ternari e di maggiore complessità	265
9.4	Composti organici	270
9.5	Composti di coordinazione	279
9.5.1	Definizione di composto di coordinazione	279
9.5.2	Numero di coordinazione e geometrie dei composti di coordinazione	283
9.5.3	Il legame di coordinazione secondo il metodo dell'orbitale molecolare	285
9.5.4	Generalizzazione della teoria dei composti di coordinazione	289
9.6	Isomeria	290
9.7	Il colore delle sostanze	293
9.8	Le proprietà magnetiche delle sostanze	297
LETTURE		
9.L1	La vita è anche "inorganica"	301
9.L2	Gli amminoacidi, le proteine, gli acidi nucleici e l'ingegneria genetica	303
	Domande	307

CAPITOLO 10**Termodinamica** 309

10.1	Introduzione	309
10.1.1	I concetti base	310
BOX	Lavoro e calore	314
10.1.2	Informazione, ordine e disordine	314
10.2	La capacità termica	316
10.3	Le transizioni di stato spiegate con il modello microscopico dei gas	319
10.3.1	Entalpia, entropia, energia libera ed evaporazione di un liquido	319
10.3.2	Il campo di esistenza del liquido	322
10.3.3	La transizione solido-gas	324
10.3.4	La transizione solido-liquido	324
10.4	Entalpie di vaporizzazione, sublimazione e fusione e proprietà strutturali	325
10.5	Diagrammi di stato a un componente	326
10.5.1	I diagrammi di stato di H ₂ O e CO ₂	327
10.6	La transizione liquido-vapore in un sistema di due liquidi completamente miscibili	329
10.6.1	Miscele azeotropiche	331
BOX	La distillazione frazionata	332

10.7	Le soluzioni ideali e le proprietà colligative	333
10.7.1	La tensione di vapore delle soluzioni di soluti poco volatili: l'innalzamento ebullioscopico e l'abbassamento crioscopico	333
10.7.2	La pressione osmotica	335

APPROFONDIMENTI

10.A1	La distribuzione di Boltzmann	337
BOX	6 unità di energia distribuite fra 5 particelle distinguibili	338
10.A2	Le statistiche di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein	341
10.A3	Calcolo dell'energia libera e della tensione di vapore per l'evaporazione dell'acqua	343
10.A4	L'effetto Joule-Thomson e il funzionamento degli impianti frigoriferi	344

LETTURE

10.L1	Alla scoperta dei diagrammi di stato	347
10.L1.1	Il punto critico	348
10.L1.2	I fluidi supercritici	348
10.L1.3	L'elio superfluido	349
10.L2	L'osmosi inversa, la desalinizzazione dell'acqua marina e l'energia osmotica	350
10.L3	La pressione osmotica, le fleboclisi e la salatura delle sostanze alimentari	352
	Domande	353
	Esercizi	354

CAPITOLO 11

L'equilibrio chimico e la termodinamica delle reazioni 355

11.1	La termodinamica delle reazioni	355
11.1.1	I parametri termodinamici delle trasformazioni chimiche	355
11.1.2	L'entalpia standard di una reazione	357
11.1.3	L'entropia standard di reazione	360
BOX	L'entropia aumenta sempre?	362
11.1.4	L'energia libera standard di una reazione	363
11.1.5	Energia libera di una reazione e temperatura	365
11.2	L'aspetto fenomenologico dell'equilibrio	366
11.2.1	La costante di equilibrio come manifestazione dell'energia libera	366
11.2.2	L'uso della costante di equilibrio e i suoi formalismi	369
11.2.3	L'utilità della costante d'equilibrio	372
11.2.4	Gli effetti di perturbazioni esterne sullo stato di equilibrio di una reazione: il principio di Le Châtelier-Braun	373

APPROFONDIMENTI

11.A1	L'inquinamento atmosferico dovuto agli ossidi di azoto: un'applicazione dei principi della termodinamica a problemi quotidiani	375
--------------	---	-----

LETTURE

11.L1	Fritz Haber, l'ammoniaca sintetica e le armi chimiche della Prima Guerra Mondiale	378
	Domande	382
	Esercizi	382

CAPITOLO 12**Equilibri acido-base**

385

12.1	L'equilibrio chimico in fase liquida	385
12.2	Equilibri acido-base	387
12.2.1	Gli equilibri acido-base secondo Brønsted e Lowry	387
BOX	Da Arrhenius a Brønsted-Lowry	387
12.2.2	Reazione con l'acqua degli acidi e basi di Brønsted-Lowry	389
12.2.3	pH e pOH	390
12.2.4	Il livellamento della forza degli acidi e delle basi in acqua	391
12.2.5	Aspetti quantitativi degli equilibri acido-base in acqua	393
BOX	Dissociazione di un acido forte in acqua	396
12.2.6	La relazione fra K_a e K_b di una coppia coniugata acido-base	397
12.2.7	Le reazioni acido-base	400
12.2.8	Acidi poliprotici e basi poliatomiche	402
12.3	Applicazioni degli equilibri acido-base	403
12.3.1	Acidi e basi polifunzionali	403
12.4	Le soluzioni tampone	407
12.5	Le curve di distribuzione delle specie	410
12.6	Gli acidi e le basi di Lewis	411
12.6.1	Definizione di acidi e basi di Lewis	411
12.6.2	Gli equilibri coinvolgenti ioni complessi	413

APPROFONDIMENTI

12.A1	La forma generale dell'equilibrio di un acido debole in acqua: un esempio di risoluzione di equilibri simultanei	414
12.A2	Sostanze anfiprotiche: un esempio di risoluzione di equilibri simultanei più complessi	416
12.A3	CO_2 e SO_2 : qual è il valore di K_a ?	418
12.A4	Le titolazioni acido-base	418

LETTURE

12.L1	Il tampone carbonato nel sangue e il "mal di montagna"	421
	Domande	422
	Esercizi	422

CAPITOLO 13**I sistemi a più componenti e gli equilibri eterogenei**

425

13.1	Equilibri eterogenei	425
13.1.1	Equilibri eterogenei implicanti gas	425
13.2	La dissoluzione di un soluto in un solvente	427
13.2.1	Il meccanismo della solubilizzazione dei composti ionici	427

13.2.2	Termodinamica della solubilizzazione di una sostanza ionica	429
BOX	Una dissoluzione esotermica e una endotermica	431
13.2.3	Equilibri eterogenei in soluzione: il prodotto di solubilità	432
BOX	L'effetto dello ione a comune e la titolazione argentometrica con il metodo di Mohr	435
13.2.4	La dissoluzione di composti molecolari liquidi e solidi	438
13.2.5	Solubilità di solidi covalenti polimeri e metalli	439
13.2.6	Solubilità di composti con legame a ponte di idrogeno	439
13.2.7	Solubilità dei gas	440
BOX	La solubilità di CO ₂ in acqua in funzione del pH	441
13.2.8	Effetto della temperatura sulla solubilità	441
13.2.9	Ripartizione di un soluto fra solventi immiscibili	442
13.3	I diagrammi di stato a due componenti	443
13.3.1	Il diagramma H ₂ O-NaCl	443
13.4	I sistemi dispersi	445
13.4.1	Le dispersioni colloidali	445
13.4.2	Sol e gel	446
13.4.3	Emulsioni e schiume	448
13.5	Le soluzioni solide	449
APPROFONDIMENTI		
13.A1	Precipitazione selettiva dei solfuri: un'operazione della chimica analitica del passato e ancora un buon esempio di equilibri eterogenei	451
13.A2	Tensione superficiale, tensioattivi, viscosità e tribochimica	452
LETTURE		
13.L1	Il calcare: come si forma e come si ridiscioglie	454
13.L2	Le bevande "gassate" e l'embolia dei subacquei	455
13.L3	Soluzioni, sospensioni e gravità	455
	Domande	457
	Esercizi	458

CAPITOLO 14

Cinetica chimica

459

14.1	Aspetti termodinamici e cinetici di una reazione	459
14.2	La velocità di una reazione	460
14.2.1	La misura della velocità di reazione	460
14.3	Il meccanismo delle reazioni elementari	462
14.3.1	Teoria delle collisioni ed energia di attivazione	462
14.3.2	Costante di velocità ed energia di attivazione	465
14.3.3	La velocità della reazione inversa	466
14.3.4	Relazione fra costanti cinetiche e costante di equilibrio termodinamico	468

14.4	Meccanismi delle reazioni a due o più stadi: i processi elementari	469
BOX	Meccanismi diversi per la stessa stechiometria: qual è il risultato?	472
14.5	Molecolarità dei processi elementari e ordine di reazione	473
14.5.1	Ordine di reazione	473
14.5.2	Immaginare un meccanismo di reazione	474
14.5.3	La costante di equilibrio della reazione nelle reazioni multistadio	476
14.6	Le leggi cinetiche integrate delle reazioni del primo e del secondo ordine	477
14.6.1	Cinetiche del primo ordine	477
14.6.2	Cinetiche del secondo ordine	479
14.7	Il controllo cinetico delle reazioni	480
14.8	Reazioni in soluzione e reazioni eterogenee	480
14.8.1	Il meccanismo delle reazioni in soluzione: l'effetto del solvente	480
14.8.2	Le reazioni eterogenee	481
14.9	Catalisi	482
14.9.1	I catalizzatori	482
14.9.2	Catalisi omogenea	484
14.9.3	Catalisi eterogenea	484
14.9.4	Catalisi enzimatica	486
14.10	Reazioni fotochimiche	487

APPROFONDIMENTI

14.A1	Legge cinetica integrata con reazione di ritorno per reazioni del primo ordine	488
--------------	--	-----

LETTURE

14.L1	La legge di azione di massa	489
14.L2	Combustione degli idrocarburi nei motori a scoppio e convertitore catalitico: aspetti cinetici e termodinamici	490
14.L3	L'ozono: manca dove è necessario e abbonda dove è nocivo; un effetto delle reazioni fotochimiche	492
	Domande	493
	Esercizi	494

CAPITOLO 15

Elettrochimica 495

15.1	Le celle voltaiche	495
15.1.1	Le celle voltaiche e le reazioni di ossidoriduzione	495
15.1.2	Il funzionamento delle celle voltaiche	497
15.2	I potenziali di elettrodo	500
15.2.1	I potenziali standard di riduzione	500
15.2.2	La dipendenza dei potenziali d'elettrodo dalle concentrazioni	505
15.3	Il potenziale standard delle celle voltaiche e l'equilibrio chimico	507

15.4	Le reazioni elettrochimiche che coinvolgono alcuni metalli	510
15.4.1	L'attacco dei metalli	510
15.4.2	Corrosione e protezione dei metalli	511
15.5	I potenziali standard e alcuni equilibri particolari	513
15.5.1	Il potenziale di elettrodo in condizioni lontane da quelle standard	513
15.5.2	Allontanamento di un prodotto dall'ambiente di reazione	515
15.5.3	Reazioni di dismutazione	516
BOX	Esempio di calcolo dei potenziali di riduzione di varie specie contenenti cloro a diversi numeri di ossidazione	517
15.6	Celle a concentrazione	518
15.7	La cinetica nelle reazioni di ossidoriduzione	520
15.8	I potenziali standard fanno prevedere i prodotti delle reazioni di ossidoriduzione	520
15.9	Elettrolisi	522
15.9.1	Le celle galvaniche e l'elettrolisi	522
15.9.2	Elettrolisi di sali fusi	523
15.9.3	Elettrolisi di soluzioni acquose	524
15.9.4	Raffinazione elettrolitica dei metalli	525
15.9.5	Relazione tra quantità di elettricità e quantità di prodotti di reazione	526
15.10	Sovratensione	527
15.11	La conduzione elettrica nelle soluzioni di elettroliti	527
APPROFONDIMENTI		
15.A1	Titolazioni di ossidoriduzione	528
LETTURE		
15.L1	Batterie primarie e secondarie di uso comune	531
15.L2	Le celle a combustibile	535
15.L3	Le celle di Grätzel	536
15.L4	Le auto elettriche sono davvero "a emissione zero" di CO ₂ ?	537
15.L5	Due processi elettrochimici industriali	539
15.L6	Nella "guerra delle correnti" fra Tesla ed Edison vinse J. P. Morgan	540
	Domande	542
	Esercizi	543

CAPITOLO 16

Reazioni nucleari	545	
16.1	Il decadimento radioattivo	545
16.1.1	I modi di decadimento naturale	545
16.1.2	Il tempo di dimezzamento	549
16.1.3	Gli elementi dal polonio all'uranio	553
16.1.4	Reazioni di fusione e fissione nucleare	554
16.2	Gli elementi transuranici	557

APPROFONDIMENTI

16.A1 Le particelle fondamentali della materia 558

LETTURE

16.L1 Alcune tappe fondamentali nella scoperta della fissione nucleare 561

16.L2 La fissione nucleare controllata, il "rischio delle centrali nucleari" e la prospettiva delle centrali a fusione 562

16.L3 La radioattività nella vita quotidiana 566

16.L4 L'origine degli elementi 569

16.L4.1 Dall'idrogeno al ferro 569

16.L4.2 Oltre il ferro 569

Domande 570

Esercizi 570

APPENDICE A

Grandezze fondamentali, derivate e loro unità di misura 571

A.1 Grandezze fondamentali e derivate 571

A.2 Pressione e sue unità di misura 572

A.3 Energia (lavoro, calore) e sue unità di misura 573

APPENDICE B

Costanti fisiche fondamentali 575

APPENDICE C

Brevi biografie dei personaggi citati 577

APPENDICE D

Approfondimenti matematici 597

D.1 Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger per l'atomo di idrogeno 597

D.2 L'emissione del corpo nero 600

D.3 L'interazione tra dipoli permanenti 602

D.4 Analisi numerica della distribuzione di energie in un gas ideale 603

D.4.1 Approssimazione del coefficiente binomiale con una curva gaussiana 604

D.4.2 L'approssimazione della distribuzione di energie cinetiche 605

D.5 Sedimentazione 606

D.6 Cinetica di primo ordine con reazione di ritorno non trascurabile 608

Indice analitico 609

Risposte alle domande e soluzioni agli esercizi di fine capitolo *online*

Prefazione

Questo libro conclude una trilogia, che avevamo in mente da alcuni anni, per rendere completa la nostra offerta editoriale all'insegnamento della chimica per il primo anno dell'Università. Accanto al **Bertini-Luchinat-Mani Chimica**, seconda edizione del 2011 (erede dello storico Bertini-Mani *Lezioni di Chimica* del 1978), è nato nel 2016 il **Bertini-Luchinat-Mani Chimica – materia, tecnologia, ambiente**. Il nostro scopo era fornire un testo che rendesse più evidente la pervasività dei concetti di chimica generale in tutti i campi di studio dell'era dell'Antropocene. L'approccio quindi era più applicativo, ma non veniva meno al rigore scientifico che, come ci viene largamente riconosciuto, ha sempre caratterizzato i nostri testi. Sia *Chimica* che *Chimica – materia, tecnologia, ambiente* contengono cenni di chimica inorganica e di chimica organica, e sono quindi orientati a quei corsi di laurea che non prevedono queste materie a valle di Chimica generale.

La trilogia viene ora completata da questo **Bertini-Luchinat-Mani-Ravera Chimica – struttura, proprietà e trasformazioni della materia**, che invece è pensato per i corsi di laurea che hanno altre materie chimiche successive alla Chimica generale. In primo luogo, ovviamente, per il corso di laurea in Chimica, ma anche per Chimica e Tecnologie Farmaceutiche e, in misura minore, per Biotecnologie, Farmacia e per alcuni corsi di Agraria. Da questo testo abbiamo perciò eliminato i capitoli finali sulla chimica inorganica e organica, e ci siamo potuti permettere di dare un taglio più "fisico" ai capitoli sulla struttura elettronica degli atomi, sul legame covalente, sugli stati di aggregazione della materia, sui passaggi di stato e, per la prima volta dal 1978, di introdurre un capitolo intero sulla termodinamica. Negli altri libri, infatti, la termodinamica era "sparpagliata" in due o tre capitoli diversi, e questa divisione causava qualche perplessità (poche, per fortuna) fra i colleghi che adottano i nostri libri.

L'approccio più fisico alla chimica generale si manifesta in alcuni paragrafi, che sono opportunamente segnalati, tramite una dimensione del testo minore e righe più corte rispetto al resto del capitolo, come "saltabili", senza compromettere la comprensione del testo principale, e negli approfondimenti. Pensando però a quel 5–10% di studenti che non si spaventano per un po' di matematica, e a quei docenti che sono disposti a incoraggiarli, confidiamo che questo approccio costituisca un valore aggiunto.

Ovviamente, non abbiamo la pretesa di sostituirci ai testi di chimica fisica, quanto quella – più realistica – di far capire che la chimica generale è solo l'inizio di tutti i percorsi di studio della chimica, oltre a fornire basi accessibili che possano servire nel futuro di ciascuno studente. In questo percorso abbiamo cercato

di far trasparire il senso chimico e fisico delle proprietà della materia e delle sue trasformazioni prima di mostrare, eventualmente, le equazioni corrispondenti. Pensiamo che il risultato sia una migliore comprensibilità di alcuni argomenti, tra cui la già citata termodinamica, la cinetica e i vari modelli del legame covalente.

Pensiamo infine che questo impianto e gli approfondimenti potrebbero essere apprezzati anche dai docenti, e soprattutto dagli studenti, dei corsi di laurea in Fisica, i quali potrebbero cominciare a considerare la chimica (che poi non incontreranno più nel loro *cursus studiorum*) un po' meno come alchimia, da dimenticare il prima possibile, e un po' più come una figlia legittima – e non indegna – della fisica, che si manifesterà loro in molte occasioni nel proseguimento della loro formazione.

Come sempre ci siamo attenuti alle convenzioni aggiornate dell'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) e alle nuove unità di misura del Sistema Internazionale, che sono entrate in vigore ufficialmente il 20 maggio 2019: per esempio, abbiamo adottato il termine IUPAC “concentrazione di quantità di sostanza” al posto di “concentrazione molare” o, peggio, di “molarità”. In questo spirito abbiamo anche scoraggiato l'utilizzo dell'“equivalente” e della “concentrazione normale”, dismessi dalla IUPAC, segnando come “saltabili” i paragrafi in cui vengono definiti o richiamati. Nei (pochi) casi in cui le definizioni IUPAC non siano perfettamente consistenti con il sistema SI, abbiamo cercato di rendere chiare le inconsistenze e di fornire una motivazione per preferire una o l'altra interpretazione. Il 2019 è stato anche l'anno internazionale della tabella periodica, nel centocinquantenario della pubblicazione della tabella di Dmitrij Mendeleev: solo qualche anno fa la tabella periodica ha anche raggiunto il suo apice “estetico”, con il completamento del settimo periodo. Abbiamo dunque approfittato per inserire una lettura sulla storia della tabella periodica. Ci sembra utile ricordare che questo libro, così come anche gli altri due della trilogia, può essere utilmente accompagnato dalla nuova edizione del libro “Stechiometria” degli stessi autori. La scelta di seguire le raccomandazioni di SI e IUPAC, e anche il tipo di approccio didattico, sono gli stessi e siamo quindi convinti che questo abbinamento faciliti gli studenti nell'apprendimento delle basi teoriche e delle applicazioni pratiche della chimica.

Seguendo la tradizione dei nostri testi e, in generale, della tradizione mitteleuropea, che non abbraccia l'empirismo dei testi anglosassoni, si è scelto di presentare subito lo stato attuale delle teorie piuttosto che arrivarvi attraverso esempi e controesempi. Notiamo con piacere che anche in alcuni nuovi testi di chimica nordamericani c'è un certo ritorno a questo approccio. Alla fine, il libro rimane snello, con un numero di pagine pari alla metà di quello dei testi anglosassoni che vengono spesso sperimentati – e altrettanto spesso abbandonati – dai docenti di chimica nel nostro ordinamento universitario.

Gli autori*
Firenze, giugno 2022

*Fra gli autori compare un nuovo nome: Enrico Ravera, già coautore della nuova edizione di *Stechiometria*. La collaborazione di colleghi più giovani è stata ed è una consuetudine consolidata dei nostri testi, e ora E.R. ha l'onere e l'onore di continuare questa tradizione.

*L'amico e collega Ivano Bertini non è più tra noi da dieci anni, ma il suo nome compare tuttora fra gli autori di questo libro come doveroso riconoscimento per il suo contributo all'impostazione di tutti i libri che si sono succeduti dal 1978 in poi.

Il modello elettronico degli atomi e le proprietà periodiche

- 2.1 Introduzione ai concetti della meccanica quantistica
- 2.2 Interazione radiazione elettromagnetica-elettrone
- 2.3 L'elettrone nell'atomo di idrogeno
- 2.4 La configurazione elettronica degli atomi polielettronici e la tabella periodica
- 2.5 Le proprietà periodiche
- 2.6 Classificazione degli elementi in metalli e non metalli
- 2.1.1 Gli effetti dei campi elettromagnetici sulla salute
- 2.1.2 La luce del Sole, la luce bianca e il corpo nero
- 2.1.3 Il LASER
- 2.1.4 Il "contatto di Fermi" fra nucleo ed elettrone
- 2.1.5 Momento magnetico orbitale e accoppiamento spin-orbita
- 2.1.6 La classificazione degli elementi: storia della tabella periodica

Il "paradosso" è solamente un conflitto tra la realtà e quello che ti aspetti "debba essere" la realtà
*R. P. Feynman (1918-1988),
fisico americano*

2.1 Introduzione ai concetti della meccanica quantistica

L'elettrone è una particella dotata di massa e di carica negativa. Con questa assunzione, e in base alle leggi della fisica classica, è impossibile spiegare la presenza di un elettrone nelle vicinanze di un nucleo positivo (par. 1.2.1). Le due particelle, infatti, avendo carica opposta, dovrebbero attrarsi, con conseguente collasso dell'atomo. Né vale la spiegazione secondo cui, in analogia con il sistema solare, la rotazione dell'elettrone intorno al nucleo su orbite circolari o ellittiche origina una forza centrifuga tale da controbilanciare la forza di attrazione fra cariche opposte. Infatti, una particella carica in movimento circolare emette energia sotto forma di radiazione elettromagnetica e, per il principio di conservazione dell'energia, l'elettrone dovrebbe continuare a perdere energia fino a cadere sul nucleo.

Nessun modello basato sulla fisica classica, pertanto, è capace di spiegare l'esistenza dell'atomo e di prevedere i risultati sperimentali. Occorre quindi un modello fisico differente basato su principi e postulati diversi da quelli classici. Sarà qui accennato ai principi della nuova teoria – la **meccanica quantistica** – riducendo al minimo le implicazioni matematiche.

Gli aspetti fondanti della meccanica quantistica sono: a) l'energia è emessa e assorbita in pacchetti discreti chiamati **quanti**; b) non è possibile determinare contemporaneamente posizione e quantità di moto di un oggetto microscopico.

2.1.1 ■ La radiazione elettromagnetica

La **velocità della luce** nel vuoto è uguale a:

$$c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

La luce è una porzione ristretta della cosiddetta *radiazione elettromagnetica*, a cui l'occhio umano è sensibile (luce visibile). La radiazione elettromagnetica si propaga in ogni direzione in linea retta con una velocità di $2,9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ nel vuoto. Il valore della velocità della luce nel vuoto è una costante universale indicata con c .

Data una direzione di propagazione, esistono ortogonali a essa e ortogonali fra di loro, un campo elettrico e un campo magnetico. I moduli dei vettori campo elettrico e campo magnetico seguono andamenti sinusoidali in fase l'uno rispetto all'altro (**figura 2.1**).

Il numero di volte in cui il vettore campo elettrico (o il vettore campo magnetico) assume l'intero ciclo di valori in un'unità di tempo si chiama **frequenza**, ν . La sua unità di misura è s^{-1} (il sistema SI definisce anche l'hertz (Hz) come unità di frequenza, $1 \text{ Hz} \equiv 1 \text{ s}^{-1}$). La lunghezza nella quale il vettore campo elettrico assume un intero ciclo di valori è la **lunghezza d'onda**, λ . Il prodotto $\lambda (\text{m}) \cdot \nu (\text{s}^{-1})$ è uguale a $c (\text{m s}^{-1})$, dove, come si è anticipato, c è la velocità della luce:

$$\lambda \nu = c \quad (2.1)$$

Le lunghezze d'onda delle radiazioni elettromagnetiche variano da valori dell'ordine di 10^{-16} m fino a valori dell'ordine di 10^6 m .

L'**ampiezza** dell'onda è il massimo valore assunto dal campo elettrico o dal campo magnetico. L'**intensità** della radiazione è proporzionale al quadrato dell'ampiezza delle onde elettrica o magnetica.

Nella **figura 2.2** è riportata una porzione dei diversi tipi di radiazione elettromagnetica con le denominazioni che essa assume nei vari intervalli di lunghezza d'onda. L'occhio umano è sensibile solo a radiazioni comprese nell'intervallo $4 \div 8 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

Si noti che l'equazione 2.1 indica che lunghezza d'onda e frequenza di una radiazione sono inversamente proporzionali attraverso la costante di proporzio-

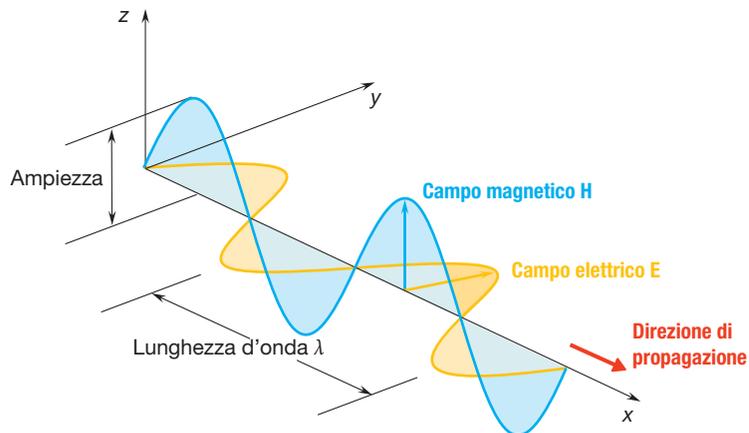


FIGURA 2.1 Onda elettromagnetica polarizzata in un piano che si propaga lungo la direzione x in un dato istante. Il campo elettrico \mathbf{E} oscilla sul piano xy e il campo magnetico \mathbf{H} sul piano xz . Sono indicate l'ampiezza e la lunghezza d'onda elettrica o magnetica.

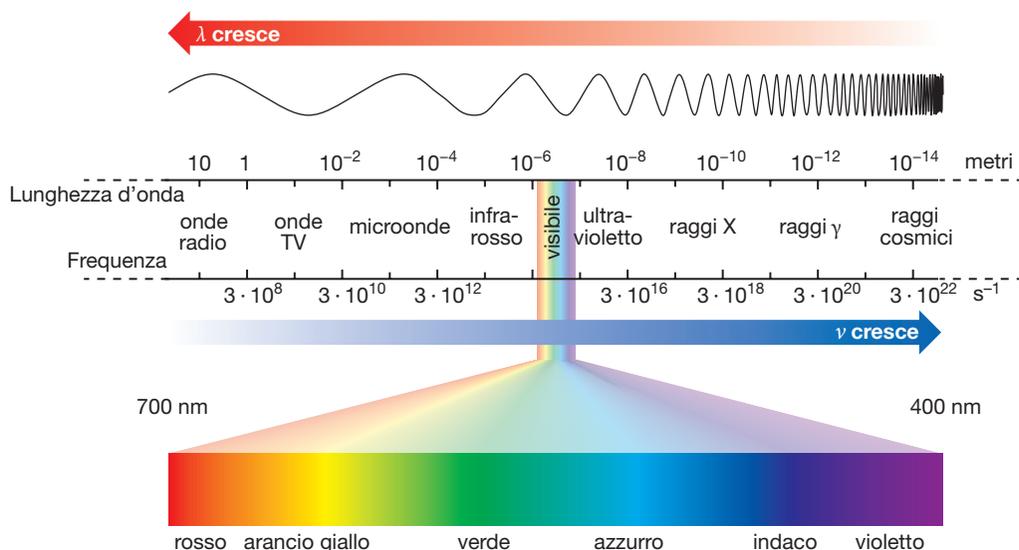


FIGURA 2.2 Porzione dello spettro delle radiazioni elettromagnetiche e ingrandimento dello spettro della luce bianca (spettro visibile).

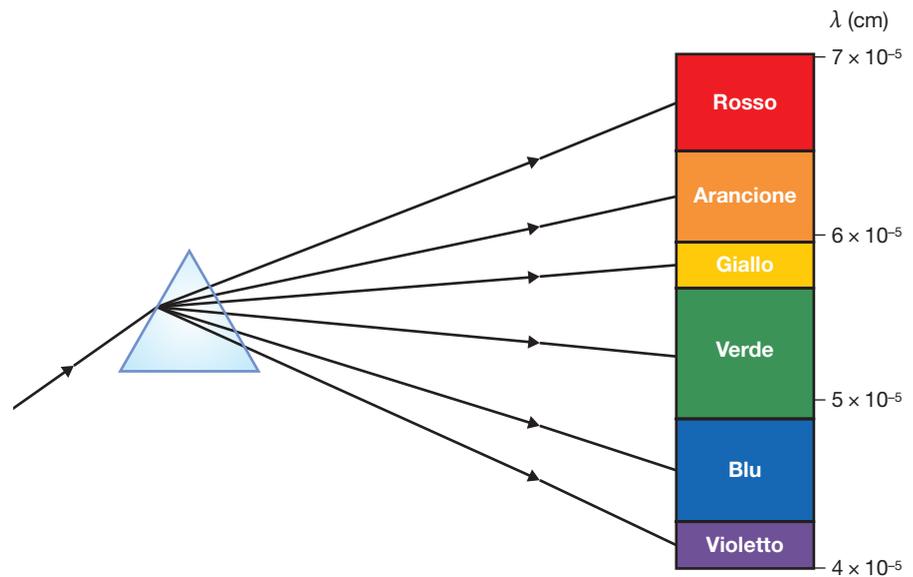
nalità c . In altri termini, dato che tutte le radiazioni elettromagnetiche si propagano alla velocità c , se una radiazione ha una frequenza doppia di un'altra la sua lunghezza d'onda sarà la metà di quella dell'altra.

Se si immagina un esperimento (impossibile) in cui si osservasse una radiazione elettromagnetica “passare” di fronte a noi, si vedrebbe un susseguirsi di onde di campo elettrico (o magnetico) passarci davanti con una frequenza tanto maggiore quanto minore è la lunghezza d'onda. Spesso la radiazione è emessa in intervalli finiti di tempo, dando luogo a “pacchetti” di radiazione elettromagnetica con una certa lunghezza nella direzione di propagazione che sono chiamati **pacchetti d'onda** o **treni d'onda**. Il richiamo al treno aiuta a visualizzare il fenomeno. Infatti, se si immaginano due treni che viaggino alla stessa velocità, un treno merci (con vagoni corti) e un treno passeggeri (con vagoni lunghi), un osservatore che li vedesse passare e annotasse la frequenza con cui passano i vagoni misurerebbe una frequenza maggiore per il treno merci (lunghezza d'onda più corta) e una frequenza minore per il treno passeggeri (lunghezza d'onda più lunga). Un treno d'onda di luce visibile con, per esempio, una lunghezza di un metro contiene circa un milione di vagoni (cioè oscillazioni dei campi elettrico e magnetico). Il suo passaggio davanti a un osservatore immaginario durerebbe circa un nanosecondo.

Una comune sorgente luminosa, come per esempio una lampadina, emette moltissimi treni d'onda nell'unità di tempo. In genere i vettori campo elettrico e campo magnetico associati a ciascun treno oscillano indipendentemente gli uni dagli altri in tutti gli infiniti piani, ortogonali fra loro, passanti per la direzione di propagazione. Si possono però ottenere fasci di luce **polarizzata linearmente**, in cui i campi elettrici (e , rispettivamente, magnetici) dei vari treni d'onda oscillano tutti sullo stesso piano.

Normalmente i pacchetti d'onda sono emessi in modo **non coerente**, ovvero i loro campi elettrico e magnetico oscillano con fasi diverse e quindi danno luogo a interferenza distruttiva. A causa di questo la radiazione perde di intensità man mano che si propaga. Quando invece i pacchetti d'onda di una radiazione monocromatica sono emessi in modo **coerente**, la radiazione si propaga (idealmente) senza perdita di intensità (Lettura 2.L3).

FIGURA 2.3 Diffrazione della luce visibile da parte di un prisma e spettro della luce.



Quando un fascio di radiazione elettromagnetica è costituito da pacchetti aventi tutti la stessa frequenza, la radiazione è detta **monocromatica**; quando è costituita da pacchetti con frequenze diverse, la radiazione è detta **policromatica**¹. La somma di tutte le radiazioni elettromagnetiche fino alla regione visibile (compresa) costituisce la “luce bianca”. Un esempio di luce bianca è la luce del Sole (Lettura 2.L2).

Le radiazioni di differente lunghezza d’onda facenti parte, per esempio, di uno stesso fascio di luce visibile possono essere separate per **diffrazione**. L’insieme delle radiazioni monocromatiche ottenute separando un fascio si chiama **spettro**. Lo spettro delle varie radiazioni nella regione visibile, lo **spettro visibile**, è mostrato nella **figura 2.3**.

2.1.2 ■ La quantizzazione dell’energia

Come si vedrà nei prossimi paragrafi, un qualunque sistema fisico su scala atomica o subatomica, come per esempio un elettrone di un atomo, non può assumere qualsiasi valore di energia, ma solo certi valori permessi. Per poter passare da uno stato energetico E_1 a un altro stato a energia più alta, E_2 , al sistema deve essere fornita una quantità di energia pari alla differenza $E_2 - E_1$. Un metodo efficace per fornire questa energia al sistema è quello di colpirlo con una radiazione elettromagnetica di frequenza ν tale che

$$E = h\nu \quad \text{con} \quad E = E_2 - E_1$$

dove h è la **costante di Planck** e vale $6,62 \cdot 10^{-34}$ Js. Se il sistema è nello stato E_1 questo assorbirà la radiazione e passerà allo stato eccitato E_2 (**assorbimento**). Successivamente, il sistema può tornare allo stato E_1 emettendo un pacchetto di radiazione elettromagnetica della stessa energia di quello che lo ha colpito (**emissione spontanea**). L’energia di un singolo salto è l’energia di un **quanto**

La **costante di Planck** è un numero esatto e vale
 $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Js

¹ Per il principio di indeterminazione (par. 2.1.3) un singolo evento di emissione di un pacchetto d’onda limitato nel tempo ha una certa indeterminazione nell’energia, quindi nella frequenza. Un singolo pacchetto d’onda è solo approssimativamente monocromatico, ed è tanto più monocromatico quanto più dura la sua emissione.

Il legame covalente

- 3.1 Il legame chimico
- 3.2 Il legame chimico secondo il metodo dell'orbitale molecolare
- 3.3 Il formalismo di Lewis e la regola dell'ottetto
- 3.4 La geometria e il legame nelle molecole poliatomiche
- 3.5 Alcuni esempi di orbitali molecolari costruiti secondo il metodo della repulsione delle coppie di valenza
- 3.6 Polarità dei legami e numero di ossidazione
- 3.7 La risonanza
- 3.8 Sommario delle regole per la scrittura delle formule di struttura
- 3.9 Alcuni tipi di formule di sostanze organiche
- 3.10 L'energia di legame
- 3.A1 L'orbitale molecolare per le molecole poliatomiche

L'elettrone è destinato a essere il fattore dominante nelle teorie chimiche e bisogna cercare la spiegazione dei fenomeni chimici servendosi delle rappresentazioni della teoria degli elettroni.

J. J. Thomson (1856-1940), fisico inglese, premio Nobel per la fisica nel 1906 per la scoperta dell'elettrone.

3.1 Il legame chimico

Finora si sono prese in considerazione le proprietà degli atomi quando sono isolati, cioè liberi da ogni interazione con altri atomi sia della stessa specie sia di altre specie. Il caso di gran lunga più comune, tuttavia, è quello in cui gli atomi sono legati ad altri atomi formando aggregati più o meno estesi che, insieme, costituiscono poi le sostanze, elementari o composte. Il numero di atomi in questi aggregati varia da due soltanto, come nelle molecole H_2 , O_2 , HCl , fino a un numero pressoché infinito, come in molte sostanze solide cristalline, in cui le interazioni tra ogni atomo e i suoi vicini si ripetono per tutto il cristallo (par. 7.1).

Infatti, con la parziale eccezione dei gas nobili, tutti gli elementi della tabella periodica hanno una tendenza più o meno marcata a combinarsi fra loro. Questa tendenza, che verrà descritta in dettaglio sia in questo capitolo sia nei capitoli dal 4-6 e 9, si rifa a un unico principio: il **principio di minima energia**. Come la configurazione elettronica di ciascun elemento descrive la corrispondente situazione di minima energia per un atomo isolato di quell'elemento, quando gli atomi non sono isolati la situazione di minima energia si raggiunge quando gli atomi sono legati fra loro. In altri termini, un sistema costituito per esempio da

► **Il modello e le proprietà dello stato solido**
paragrafo 7.1

due atomi di idrogeno isolati evolve spontaneamente verso una situazione in cui i due atomi sono legati fra loro.

Sono stati proposti in successione vari modelli atti a rappresentare il legame nei suoi diversi aspetti e a interpretarne le proprietà quali la forza, la distanza fra gli atomi ecc. Dalla scelta del modello dipende il linguaggio usato per descrivere le caratteristiche del legame e la sua stessa denominazione. Secondo i casi, si parla di legame covalente, legame ionico, legame di coordinazione, legame a ponte di idrogeno, interazioni di Van der Waals, legame metallico: in questo capitolo sarà trattato il legame covalente, mentre si tratterà nel dettaglio il legame metallico nel capitolo 4, il legame ionico nel capitolo 5, i legami più deboli nel capitolo 6 e il legame di coordinazione nel paragrafo 9.5.

3.1.1 ■ Il legame covalente nelle molecole biatomiche

L'intuizione che ha portato a una corretta impostazione del problema del legame chimico è stata quella di far dipendere il legame chimico dalla configurazione elettronica esterna degli atomi. Già nel 1916 Gilbert N. Lewis propose che la formazione di un legame chimico avvenisse attraverso la compartecipazione di due elettroni da parte di due atomi, uno per ciascun atomo.

Quando due atomi si avvicinano, si ha la repulsione fra le cariche negative degli elettroni dei due atomi e quella tra le cariche positive dei nuclei. Contemporaneamente, il nucleo di un atomo attrae gli elettroni dell'altro atomo e viceversa (figura 3.1). Affinché i due atomi siano legati, occorre che, a una certa distanza, l'attrazione sia maggiore della repulsione; occorre cioè che l'energia complessiva dei due atomi A e B, quando sono legati in una molecola AB, sia minore di quella dei due atomi separati, supponendo una distanza infinita tra loro. È possibile che questo accada se si ipotizza che alcuni elettroni dei due atomi si concentrino nella regione di spazio internucleare, in modo da fraporsi alle cariche positive dei due nuclei e minimizzare l'energia di repulsione elettrostatica.

Quando questa situazione si verifica, si ha la formazione di un legame fra i due atomi.

Consideriamo per il momento il caso di due atomi di un gas nobile, ad esempio il neon. Il loro strato elettronico esterno è completo: dal momento che il principio di Pauli esclude che un ulteriore elettrone possa entrare nella stessa regione di spazio definita dai quattro orbitali già occupati da otto elettroni di un atomo di neon, non è possibile che aumenti la densità elettronica nella regione internucleare. I due atomi sono quasi impenetrabili e, in prima approssimazione, potranno solamente respingersi (si veda tuttavia il capitolo 6 per maggiori approfondimenti).

Consideriamo adesso una coppia di atomi del gruppo immediatamente precedente, ovvero una coppia di atomi di fluoro: lo strato elettronico esterno di

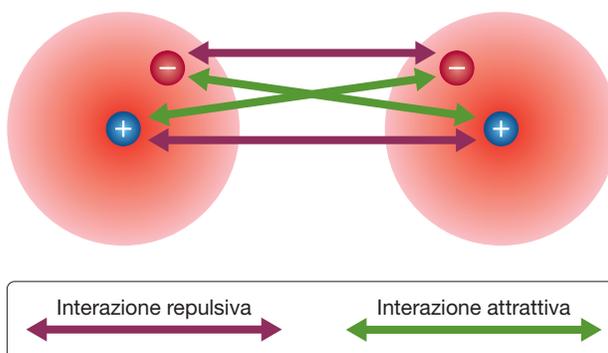


FIGURA 3.1 Interazioni attrattive e repulsive tra due atomi di idrogeno.

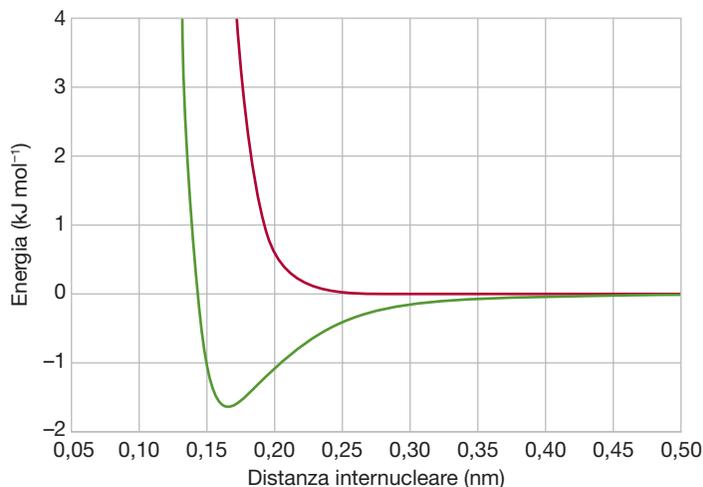


FIGURA 3.2 Energia di interazione tra due atomi di neon (rosso) e di fluoro (verde).

ogni atomo di fluoro ha sette elettroni, quindi nella regione di spazio definita dai quattro orbitali è possibile aggiungere ancora un altro elettrone¹. Anche in questo caso si può prevedere che, per ogni distanza considerata, gli elettroni di un atomo risentiranno del potenziale elettrostatico attrattivo del nucleo dell'altro in modo più o meno intenso. Però, al contrario dei due atomi di neon, un elettrone di un atomo e uno dell'altro non possiederanno gli stessi numeri quantici, quindi potranno occupare la stessa regione di spazio, mettendosi a spin antiparallelo, per soddisfare il principio di minima energia.

Dall'attrazione di entrambi i nuclei su questa coppia di elettroni consegue un aumento della densità elettronica nella regione internucleare, che possiamo immaginare come l'aumento, per quella coppia di elettroni, della probabilità di trovarsi in mezzo ai due nuclei piuttosto che altrove. L'aumento della densità elettronica nella zona compresa fra i due nuclei ha la conseguenza che i termini attrattivi aumentano e quelli repulsivi diminuiscono, e quindi i due atomi si possono avvicinare. Se si avvicinano troppo, la repulsione fra i due nuclei (e anche fra gli eventuali elettroni interni dei due atomi) diventa preponderante, e l'energia del sistema aumenta rapidamente (figura 3.2). Esiste perciò un valore di distanza internucleare per il quale si ottiene il minimo di energia; i due atomi sono vincolati a stare a questa distanza, cioè risultano legati: questa situazione prende il nome di **legame covalente** e la distanza tra i due atomi è definita come **distanza di legame**.

3.2 Il legame chimico secondo il metodo dell'orbitale molecolare

Un modello che possa spiegare il legame covalente deve riflettere la sua natura quantomeccanica, in analogia con quella dell'elettrone. Un metodo molto utile e vantaggioso per calcolare e quindi descrivere la densità elettronica nelle molecole

¹ Dal momento che si tratta di due atomi uguali, con gli stessi valori delle proprietà periodiche, è intuitivo che nessuno dei due atomi possa prevalere e strappare un elettrone dallo strato elettronico esterno dell'altro: l'acquisto di un elettrone da parte di uno dei due atomi di fluoro porta a una diminuzione di energia (affinità elettronica), ma questa non può bilanciare il grande aumento di energia associato alla perdita di un elettrone (energia di prima ionizzazione) da parte dell'altro atomo (cfr. il capitolo precedente).

è il modello dell'**orbitale molecolare**: si estende il concetto di struttura elettronica degli atomi, postulando che anche le molecole abbiano una struttura elettronica basata sugli stessi principi e regole (principio di minima energia, principio di Pauli, regola di Hund), ma che abbiano un diverso potenziale elettrostatico, causato dalla presenza di più di un nucleo. Il riempimento elettronico degli orbitali molecolari si esegue con la stessa procedura dell'Aufbau: questo metodo permette di calcolare densità elettronica, distanze di legame, energie e ordine di legame. Il limite di questo metodo, dal punto di vista didattico, è che l'orbitale molecolare sia difficilmente rappresentabile con schemi grafici quando si trattano molecole appena più complesse di quelle biatomiche.

Secondo il metodo dell'orbitale molecolare esistono per una molecola tanti orbitali molecolari quanti sono gli orbitali degli atomi che la compongono. Per calcolare quanti e quali orbitali contengono elettroni è sufficiente considerare un numero di orbitali molecolari uguale al numero complessivo di orbitali atomici di valenza degli atomi che compongono la molecola: gli elettroni esterni dei vari atomi occupano gli orbitali molecolari appena formati, che risultano dalla sovrapposizione degli orbitali atomici degli atomi della molecola. Dato che gli orbitali sono funzioni matematiche, sovrapporre due orbitali vuol dire ottenere due nuove funzioni che sono **combinazioni lineari** (somme o differenze) di quelle di partenza. Resta naturalmente il principio che ogni orbitale molecolare deve essere ortogonale agli altri, e normalizzato in modo che la densità elettronica della molecola (ossia la somma dei quadrati di tutte le funzioni d'onda) coincida esattamente con il numero degli elettroni della molecola. Infine, gli orbitali molecolari che derivano dalla sovrapposizione degli orbitali esterni degli atomi non saranno centrati su un singolo atomo ma si estenderanno su almeno due atomi nella molecola.

3.2.1 ■ Molecole e ioni biatomici del primo periodo

Per illustrare il concetto di orbitale molecolare nei suoi elementi essenziali e, in particolare, l'idea di sovrapposizione degli orbitali atomici, è istruttivo considerare molecole e ioni del primo periodo, idrogeno ed elio, in quanto formati da atomi che hanno a disposizione un solo orbitale ($1s$). Come per gli atomi isolati, risolvendo l'equazione di Schrödinger, si ottengono le funzioni d'onda del sistema che in questo caso sono orbitali molecolari. L'unica differenza rispetto agli atomi di idrogeno ed elio isolati è che nell'hamiltoniano l'energia potenziale del sistema non è più descritta dal potenziale attrattivo di un solo nucleo, ma da quello di due nuclei posti alla distanza di legame r . Le autofunzioni dell'hamiltoniano della molecola, \hat{H}_M , sono quindi diverse dalle autofunzioni dell'hamiltoniano atomico, \hat{H}_A . Secondo il metodo dell'orbitale molecolare gli orbitali si possono ottenere come combinazioni lineari degli orbitali atomici. Partendo da due orbitali atomici $1s$ dei due atomi isolati, si ottengono due orbitali molecolari: uno, descritto dalla funzione $\psi_L = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2$ è l'**orbitale molecolare di legame** e si indica con σ ; l'altro, descritto dalla funzione $\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_2$ è l'**orbitale molecolare di antilegame** e si indica con σ^* .²

² L'equazione di Schrödinger per gli atomi ha soluzioni esatte solo quando il sistema contiene un solo elettrone, quindi solo nel caso dell'atomo di idrogeno; per tutti gli altri atomi si applicano correzioni per tenere conto delle interazioni fra gli elettroni. Tuttavia, le funzioni d'onda atomiche non cambiano di molto la loro forma: allo stesso modo, l'equazione di Schrödinger per una molecola ha soluzioni esatte solo quando il sistema contiene un solo elettrone, ma la forma delle funzioni ψ_L e ψ_A è una buona approssimazione anche in presenza di due elettroni come nella molecola di H_2 .

Le interazioni di van der Waals e il legame a ponte di idrogeno

- 6.1 Le interazioni di van der Waals
- 6.2 Il legame a ponte di idrogeno
- 6.3 Stato di aggregazione di una sostanza molecolare ed energia del legame intermolecolare
- 6.A1 Il modello fisico delle interazioni di van der Waals
- 6.L1 L'unione fa la forza

Se le formiche si mettono d'accordo, possono spostare un elefante.

Proverbio del Burkina Faso

6.1 Le interazioni di van der Waals

6.1.1 Il modello dell'interazione per dispersione

Le sostanze allo stato elementare iodio, fosforo, zolfo sono molecole discrete di formula rispettivamente I_2 , P_4 , S_8 . Come abbiamo visto nel capitolo 3, gli atomi all'interno di queste molecole sono legati fra loro da legami covalenti, che sono in numero tale da far raggiungere a tutti gli atomi la configurazione elettronica del gas nobile seguente nel loro periodo (*ottetto*); di conseguenza, la formazione di ulteriori legami non dovrebbe essere possibile. Poiché però queste sostanze sono solide a condizioni ambiente (298 K e $1,013 \cdot 10^5\text{ Pa}$, **figura 6.1**), devono esistere delle interazioni di una certa entità che tengano legate le molecole le une alle altre (par. 1.6.2).

Fluoro, cloro, idrogeno, ossigeno, azoto e gas nobili sono anch'essi costituiti da molecole discrete (F_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 , H_2 , CO_2 ecc.) e sono gassosi a temperatura ambiente, eppure anche queste sostanze diventano solide a temperatura sufficien-

► **Il formalismo di Lewis e la regola dell'ottetto**
paragrafo 3.3

► **Stati di aggregazione della materia**
paragrafo 1.6.2

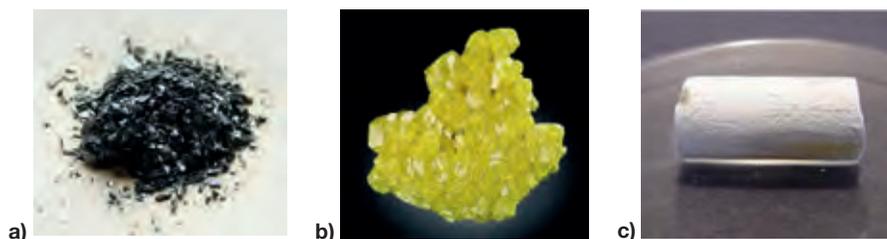


FIGURA 6.1 (a) I_2 ; (b) S_8 ; (c) P_4 allo stato solido.

temente bassa. Devono quindi esistere delle **forze di coesione intermolecolare**, più o meno rilevanti a seconda dei casi, che tengono unite le molecole allo stato solido e che non sono riconducibili ai modelli del legame covalente o ionico. Queste forze possono essere spiegate da un modello di interazione fra **dipoli elettrici momentanei reciprocamente indotti**¹.

Un atomo gassoso e isolato non dovrebbe possedere un momento di dipolo elettrico. Infatti, benché in un atomo esistano cariche positive (il nucleo) e cariche negative (gli elettroni), questi ultimi circondano il nucleo in modo simmetrico (si ricordi il cap. 2), cosicché il baricentro delle cariche negative degli elettroni coincide con il baricentro di quelle positive, cioè il nucleo. Tuttavia, gli elettroni si muovono intorno al nucleo, e si può immaginare che in un atomo isolato si generino dei **dipoli momentanei**, ovvero che il baricentro delle cariche negative non sempre coincida con il nucleo (**figura 6.2**).

Poiché la direzione e l'intensità di questi dipoli è casuale, la loro media nel tempo è nulla. Però, se invece di un atomo isolato si prendono in considerazione due o più atomi (per esempio di elio) vicini gli uni agli altri, si può prevedere che i moti degli elettroni non siano del tutto indipendenti, ma che un dipolo momentaneo in un atomo influenzi la direzione di quello degli atomi adiacenti, cosicché gli elettroni dei vari atomi si muovano in modo coordinato (**figura 6.3**).

Come risultato si formano dei dipoli momentanei orientati con la parte positiva di un dipolo vicina alla parte negativa di un altro dipolo. Anche questi dipoli in media sono nulli, perché la loro direzione varia nel tempo; tuttavia, dato che fra loro sono sempre orientati testa-coda, la media delle interazioni non sarà zero ma ci sarà sempre una debole interazione di tipo attrattivo. Le forze di interazione fra i dipoli momentanei degli atomi sono chiamate **forze di dispersione** o **forze di London**. L'energia potenziale risultante da questa interazione è data da

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

Il termine $-\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{(I_A + I_B)} \alpha_A \alpha_B$ prende il nome di **Costante di Hamaker** e può essere indicata con la lettera A .

FIGURA 6.2 Il moto degli elettroni intorno al nucleo (per esempio in un atomo di elio) genera dei dipoli istantanei che cambiano continuamente direzione e intensità e che nel tempo si mediano a zero.

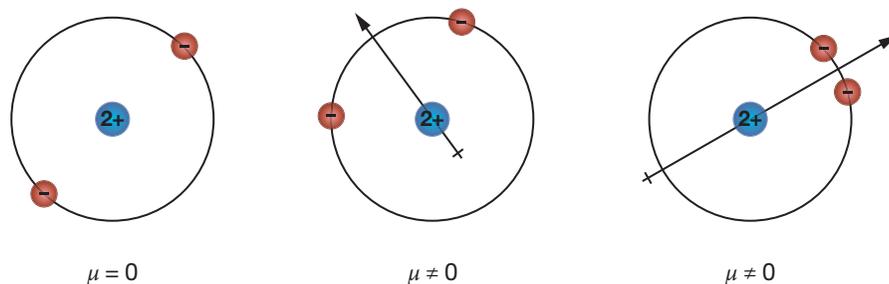
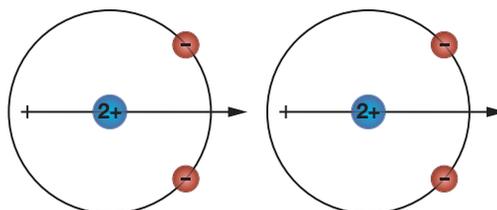


FIGURA 6.3 Induzione reciproca di dipoli elettrici in due atomi di elio vicini.



¹ Sono detti anche *dipoli istantanei*. Il termine non è particolarmente appropriato perché le interazioni elettromagnetiche sono mediate da fotoni, e i fotoni si propagano alla velocità della luce, che è altissima ma non infinita.

I DIPOLI

Un dipolo elettrico è costituito da due cariche uguali ma di segno opposto, separate da una distanza d . Si definisce momento del dipolo elettrico, μ , un vettore il cui verso è diretto dalla carica positiva a quella negativa e il cui modulo è dato dal prodotto della carica Q per la distanza d (figura 1). In fisica si usa la convenzione opposta, con il vettore μ che va dalla carica negativa a quella positiva.

L'unità di misura del momento dipolare è coulomb per metro. Nella letteratura chimica è comunemente usata un'unità di misura convenzionale, il *debye*, D. Due cariche elettriche uguali a quella dell'elettrone e di segno opposto collocate alla distanza di 100 pm hanno $\mu = 1,6 \times 10^{-19} \cdot 10^{-10} = 1,6 \times 10^{-29} \text{ C m} = 4,8 \text{ D}$. Pertanto, $1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C m}$.

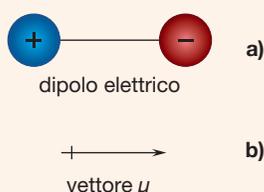


FIGURA 1 Il vettore momento di dipolo elettrico μ associato a un oggetto contenente cariche di segno opposto (a) si presenta come una freccia orientata dalla carica positiva a quella negativa (b).

L'energia potenziale elettrostatica (U) di un dipolo di momento μ in un campo elettrico (E) è data da $U = -\mu \cdot E$. Un dipolo inserito all'interno di un condensatore si dispone con la carica negativa verso la piastra positiva e con la carica positiva verso la piastra negativa (figura 2).

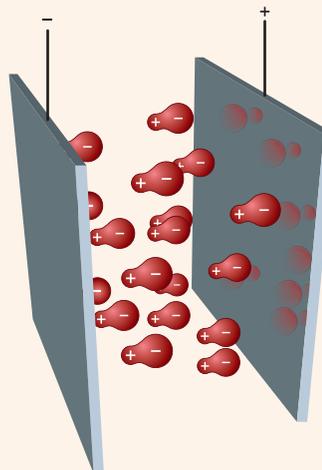


FIGURA 2 Orientazione di molecole polari in un campo elettrico. Un modo per generare un campo elettrico con linee di campo parallele è quello di utilizzare un condensatore.

I_A e I_B sono le energie di ionizzazione degli atomi o delle molecole² coinvolte, r è la distanza fra i baricentri delle masse delle molecole e α la loro **polarizzabilità**, ossia la facilità con cui si può deformare la distribuzione degli elettroni nella molecola, separando il baricentro delle cariche positive da quello delle cariche negative in presenza di un campo elettrico (vedi **Box I dipoli**).

Per definire la polarizzabilità di un atomo è conveniente riferirsi alla **figura 6.4**. Quando un oggetto contenente cariche positive e negative è posto in un campo elettrico di modulo E , per esempio fra le piastre di un condensatore, l'oggetto si deforma in maniera tale che il baricentro delle cariche negative non coincide più con quello delle cariche positive. Se si prende in considerazione un atomo isolato, che quindi non ha un momento di dipolo, il campo elettrico genera su di esso un **dipolo indotto**, che permane finché permane il campo elettrico. Il momento di dipolo

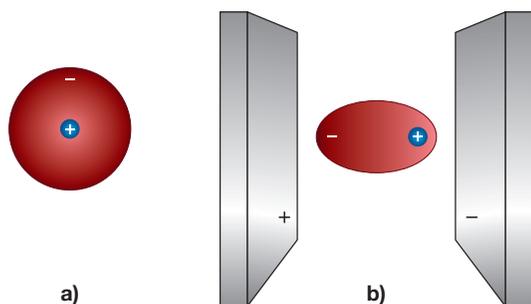


FIGURA 6.4 Distribuzione della carica elettrica in un atomo isolato (a) e in un atomo polarizzato da un campo elettrico esterno (b).

² Analogamente all'energia di ionizzazione di un atomo, l'energia di ionizzazione di una molecola è definita come l'energia necessaria per togliere un elettrone a una molecola gassosa.

APPROFONDIMENTI

6.A1 Il modello fisico delle interazioni di van der Waals

In questo approfondimento, vedremo come si arriva alle espressioni 6.1, 6.2 e 6.3 per le forze di dispersione, di orientazione e di induzione che, come abbiamo visto, dipendono tutte da $1/r^6$, dove r è la distanza fra i baricentri dei due dipoli elettrici interagenti.

Per cominciare ricordiamo la dipendenza dalla distanza dell'energia di interazione tra due cariche (figura 6.18). Le energie di interazione per queste quattro situazioni sono date dalla legge di Coulomb (eq. 5.1) e in questo caso valgono: $E_{\text{pot}} = k_C \frac{1}{r}$ per le due interazioni repulsive A e B, e $E_{\text{pot}} = -k_C \frac{1}{r}$ per le due interazioni attrattive C e D.

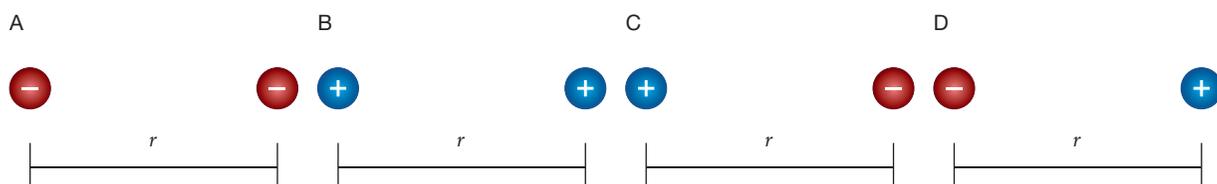


FIGURA 6.18 Coppie di cariche di valore assoluto e , di segno uguale od opposto, poste a una distanza r nel vuoto.

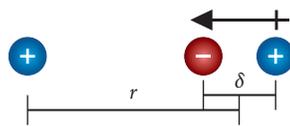


FIGURA 6.19 Una carica di valore assoluto e , di segno positivo, posta a distanza r da un dipolo formato da due cariche dello stesso valore assoluto e di segno opposto poste a una distanza δ .

Se sostituiamo un dipolo a una delle due cariche (figura 6.19) avremo per ciascuna situazione due termini, uno attrattivo e uno repulsivo, che seguono entrambi la legge di Coulomb

$$E_{\text{pot}} = k_C \left(\frac{1}{r + \frac{\delta}{2}} - \frac{1}{r - \frac{\delta}{2}} \right)$$

Per semplicità, ma senza perdita di generalità, ci riferiamo al caso in cui le cariche che formano il dipolo sono allineate con la carica iniziale.

Dall'espressione precedente, con un semplice passaggio algebrico si ottiene

$$E_{\text{pot}} = k_C \left(\frac{1}{r + \frac{\delta}{2}} - \frac{1}{r - \frac{\delta}{2}} \right) = k_C \left(\frac{-\delta}{r^2 - \delta^2/4} \right)$$

e, nel limite che r sia molto più grande di δ ,

$$E_{\text{pot}} = k_C \left(\frac{-\delta}{r^2 - \delta^2/4} \right) \sim -k_C \left(\frac{\delta}{r^2} \right)$$

dove il segno dipende dalla posizione relativa delle due cariche che formano il dipolo.

Ricapitolando, l'energia di interazione fra due cariche dipende da $1/r$, mentre l'energia di interazione fra una carica e un dipolo dipende da $1/r^2$.

Vediamo ora che cosa succede quando invece di una carica e un dipolo abbiamo due dipoli che interagiscono fra di loro. Anche in questo caso si può, sempre

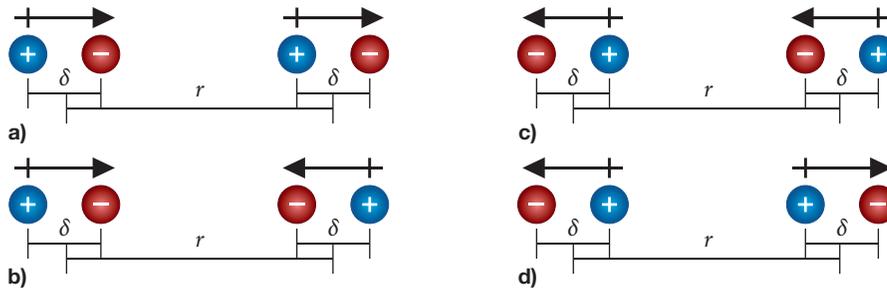


FIGURA 6.20 Interazione tra dipoli con orientazione testa-coda (a), coda-testa (b), testa-testa (c) e coda-coda (d). La situazione testa-testa e quella coda-coda sono energeticamente equivalenti.

per semplicità, considerare solo le due orientazioni estreme (figura 6.20, si veda anche fig. 6.7).⁷

Consideriamo le due orientazioni testa-coda, attrattive, e le due interazioni testa-testa e coda-coda, repulsive. In ciascuno di questi casi (prendiamo ad esempio il caso A) abbiamo quattro interazioni coulombiane.

$$E_A = k_C \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r + \frac{\delta}{2}} + \frac{1}{r} - \frac{1}{r - \frac{\delta}{2}} \right) = k_C \left[\frac{2}{r} - \left(\frac{2r}{r^2 - \delta^2} \right) \right]$$

Quello che accade per r molto maggiore di δ è meno intuitivo che nel caso precedente perché questa espressione tende a zero. Si può però espandere in serie fino al secondo ordine, ottenendo

$$E_A \sim E_A(0) + \delta \frac{\partial}{\partial \delta} E_A(0) + \frac{\delta^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial \delta^2} E_A(0) \sim -\frac{k_C}{r^3}$$

Vediamo quindi che si passa da $\frac{1}{r}$ a $\frac{1}{r^2}$ a $\frac{1}{r^3}$. Questa è la situazione di due dipoli che siano stabilmente orientati testa-coda come nel solido rappresentato in figura 6.8.

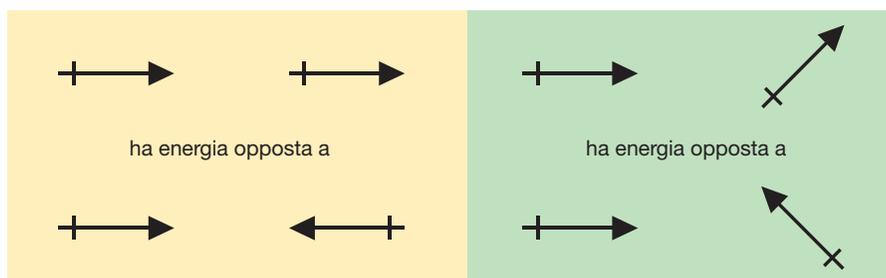
Come si arriva a $\frac{1}{r^6}$? Bisogna ricordare che quando non siamo allo stato solido ma, per esempio, allo stato gassoso i dipoli sono liberi di orientarsi in tutte le posizioni reciproche. Consideriamo per prima cosa le due orientazioni testa-coda e testa-testa mostrate in figura 6.20: i due valori di energia potenziale sono uguali in valore assoluto ma di segno opposto e la media aritmetica delle due energie è nulla. Per qualunque altra orientazione ne esisterà sempre una uguale e opposta come energia (figura 6.21), quindi anche la media fra tutte le orientazioni sarà nulla. Tuttavia, per il principio di minima energia, le orientazioni in cui prevale il termine attrattivo saranno leggermente più probabili di quelle in cui prevale il termine repulsivo.

Per semplicità consideriamo solamente le due orientazioni testa-coda (A) e testa-testa (C) di figura 6.20. Quella attrattiva testa-coda avrà un peso statistico leggermente maggiore di quella repulsiva testa-testa. Come vedremo nel capitolo 10, il peso statistico di uno stato dipende dalla sua energia e dalla temperatura.

$$n_A = \frac{e^{-\frac{E_A}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_A}{k_B T}} + e^{-\frac{E_C}{k_B T}}} = \frac{1}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}} \quad \text{e} \quad n_C = \frac{e^{-\frac{E_C}{k_B T}}}{e^{-\frac{E_A}{k_B T}} + e^{-\frac{E_C}{k_B T}}} = \frac{e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}$$

⁷ L'ottenimento dei coefficienti dell'equazione 6.2 è descritto nell'Appendice D.

FIGURA 6.21 Per ogni orientazione relativa dei due dipoli ne esiste sempre una che ha la stessa energia in valore assoluto ma segno opposto, e che quindi la compensa esattamente.



dove ΔE indica la differenza tra le due energie e vale $E_A - E_C = 2E_A$. Se facciamo la media pesata delle energie,

$$E_{\text{pot}} = n_A E_A + n_C E_C = -E_A \frac{1 - e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}}$$

Di nuovo, per valori piccoli di energia rispetto all'energia termica questa espressione sarebbe nulla, ma possiamo ricorrere all'espansione in serie dell'esponenziale ottenendo

$$E_{\text{pot}} \sim -\frac{E_A \Delta E}{2} = -E_A^2 \propto -\frac{k_C^2}{r^6}$$

Abbiamo ottenuto, mediante manipolazioni relativamente semplici, la dipendenza da $\frac{1}{r^6}$ delle interazioni per orientazione (eq. 6.2). Siccome i dipoli possono assumere tutte le orientazioni anche quando sono momentanei, le stesse considerazioni valgono anche per la dipendenza da $\frac{1}{r^6}$ dell'equazione 6.1 (forze di dispersione) e dell'equazione 6.3 (forze di induzione)⁸.

LETTURE

6.L1 L'unione fa la forza

Affrontando l'argomento di questo capitolo, si ha l'impressione che le interazioni deboli siano meno "importanti" dei legami forti descritti nei capitoli precedenti. Certamente, se confrontate con i legami covalenti o le interazioni elettrostatiche degli ioni, sono meno energetiche e possiamo già anticipare (si vedano i capitoli 7 e 8) che un corpo solido tenuto insieme esclusivamente da legami covalenti (come il diamante) sia più duro di uno in cui le molecole siano tenute vicine da interazioni deboli (come il fosforo bianco). Tuttavia, la "debolezza" delle interazioni deboli offre un significativo vantaggio: se due oggetti (sia microscopici che macroscopici) interagiscono attraverso tante interazioni deboli, potranno facilmente modificare le loro posizioni relative pur rimanendo in contatto tra di loro, mentre la rottura di legami forti, anche a parità di energia, rende più complicato un riarrangiamento.

⁸ Per ottenere l'espressione delle altre due forze si utilizza un procedimento simile, ma si deve tenere conto del fatto che o uno o entrambi i dipoli sono momentanei. Lo studente interessato può fare riferimento a testi di chimica fisica, in particolare al capitolo 12 di *Meccanica Quantistica Molecolare* di Atkins e Friedman.

Un esempio estremamente esplicativo in questo senso è la camminata dei gechi. Questi animaletti possono camminare su (più o meno⁹) qualsiasi superficie, sia liscia che scabra, e in qualunque orientazione rispetto alla forza di gravità.

Negli anni, molti scienziati si sono interrogati sull'origine di questa capacità; la risposta sembra essere la conformazione delle zampe del gecko, che è tale da massimizzare la superficie di contatto tra la superficie e la zampa stessa, permettendo di creare moltissime interazioni deboli (figura 6.22).

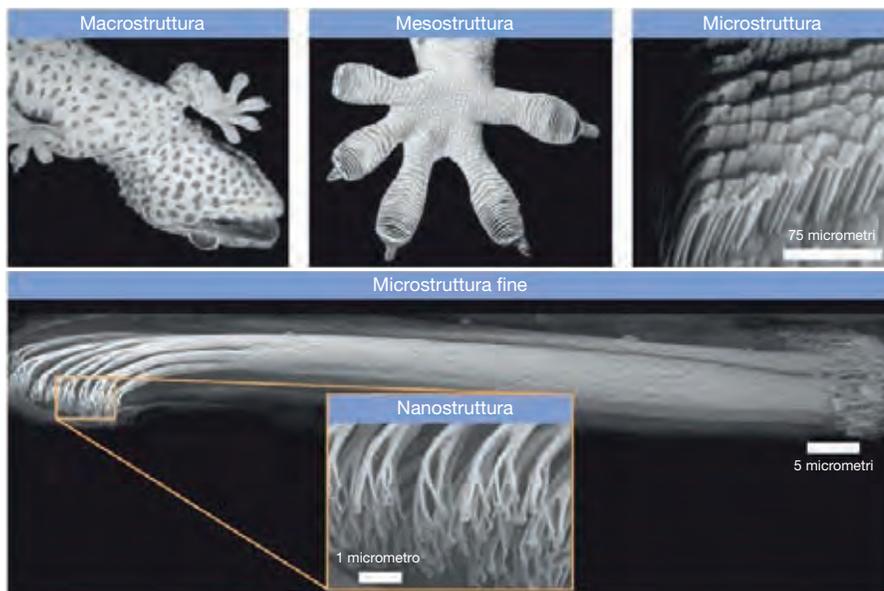


FIGURA 6.22 Le zampe dei gechi sono organizzate in diversi livelli di struttura: la superficie è attraversata da creste, che a loro volta sono fatte da setole, le cui punte sono estremamente ramificate. (Fonte: commons.wikimedia.org/Douglasly)

Domande

- 1 Perché la temperatura di ebollizione di una sostanza molecolare, per esempio H_2O , dipende dalle forze di legame intermolecolari ma non dipende dalla forza dei legami covalenti intramolecolari?
- 2 Associare alle sostanze: Hg , Br_2 , NH_3 , H_2O_2 , le rispettive temperature normali di ebollizione, scegliendole fra i valori seguenti (in $^\circ\text{C}$): -33; 58; 158; 375.
- 3 Spiegare gli stati di aggregazione, a condizioni ambiente, delle sostanze seguenti sulla base dei modelli di legame appropriati: I_2 (solido); SiO_2 (solido); HCl (gas); HNO_3 (liquido).
- 4 Spiegare perché le temperature di fusione ($-83\text{ }^\circ\text{C}$) e di ebollizione ($-62\text{ }^\circ\text{C}$) di H_2S sono molto minori di quelle di H_2O .
- 5 Perché SO_2 , sostanza formata da molecole polari, è un gas ($T_{\text{eb}} = -10\text{ }^\circ\text{C}$) mentre P_4 , formato da molecole apolari, è un solido ($T_{\text{fus}} = 44\text{ }^\circ\text{C}$)?
- 6 Perché le polarizzabilità atomiche aumentano lungo un gruppo dall'alto verso il basso e diminuiscono lungo un periodo da sinistra verso destra?
- 7 C'è una relazione fra polarizzabilità ed energia di prima ionizzazione di un elemento? E fra polarizzabilità di una molecola e il suo peso molecolare?
- 8 Perché la temperatura normale di fusione di KNO_3 ($338\text{ }^\circ\text{C}$) è molto maggiore di quella di HNO_3 ($-47\text{ }^\circ\text{C}$)?
- 9 Perché la temperatura normale di ebollizione di H_2SO_4 ($330\text{ }^\circ\text{C}$) è maggiore di quella di NH_3 ($-33\text{ }^\circ\text{C}$) che, a sua volta, è maggiore di quella di N_2 ($-210\text{ }^\circ\text{C}$)?
- 10 Perché HCl (legame covalente fra H e Cl) è un gas, mentre NaCl (legame ionico fra Na^+ e Cl^-) è un solido?
- 11 Polarità e polarizzabilità di una molecola sono sinonimi o concetti analoghi?
- 12 Sulla base dei rispettivi modelli di legame, spiegare gli stati di aggregazione, a condizioni ambiente, delle seguenti sostanze: HClO_4 (liquido), CO_2 (gas), CaH_2 (solido), S_8 (solido), H_2S (gas).
- 13 CH_3Br ha momento dipolare e, soprattutto, polarizzabilità maggiori di CH_3OH , ma ha temperatura di ebollizione molto inferiore, $3,6\text{ }^\circ\text{C}$ contro $64,7\text{ }^\circ\text{C}$. Come si spiega questa discordanza apparente?

⁹ I gechi non possono aderire a superfici ricoperte di polimeri fluorurati come il teflon.

Chimica

struttura, proprietà e trasformazioni della materia



Risorse online

A questo indirizzo si può accedere al sito di complemento al libro

[online.universita.zanichelli.it/
bertini-struttura](http://online.universita.zanichelli.it/bertini-struttura)



Ebook

Chi acquista il libro nuovo può accedere gratuitamente all'ebook, seguendo le istruzioni presenti nel sito.



Per l'accesso registrarsi su

my.zanichelli.it

e abilitare le risorse.

Maggiori informazioni nelle pagine iniziali del libro.

L'accesso all'ebook e alle risorse digitali protette è personale, non condivisibile e non cedibile, né autonomamente né con la cessione del libro cartaceo.

Con *Chimica - struttura, proprietà e trasformazioni della materia* gli autori intendono far capire come la chimica generale sia la porta d'ingresso per tutti gli ulteriori sviluppi della chimica, perché fornisce a chi studia le basi concettuali per accedervi.

Capire i fondamenti atomici della chimica aiuta a cogliere in profondità le relazioni tra i tipi di legame e le proprietà della materia, e prepara il terreno per lo studio delle sue trasformazioni, l'aspetto più caratterizzante di questa disciplina.

Pertanto gli autori hanno scelto di spiegare ciascun argomento a partire dai principi primi e, rispetto ad altri testi di chimica generale, questo si presenta con un taglio più "fisico" soprattutto nei capitoli sulla struttura elettronica degli atomi, sul legame covalente, sugli stati di aggregazione della materia, sui passaggi di stato, sulla cinetica e sulla termodinamica. A quest'ultima è dedicato un unico importante capitolo per dare maggiore unitarietà alla trattazione.

La scelta di esporre fin da subito lo stato attuale delle teorie, piuttosto che arrivarvi partendo da esempi e controesempi, permette inoltre di mantenere il testo comprensibile e snello, senza ridondanze, come in altre opere dei medesimi autori, e in generale in linea con la tradizione mitteleuropea, che non abbraccia l'empirismo dei testi anglosassoni.

Gli autori

Ivano Bertini (1940-2012) è stato professore ordinario di Chimica generale presso l'Università degli Studi di Firenze.

Claudio Luchinat è professore ordinario di Chimica generale per i corsi di laurea in Chimica presso l'Università degli Studi di Firenze.

Fabrizio Mani è stato professore ordinario di Chimica nella Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Firenze.

Enrico Ravera è professore associato di Chimica generale presso l'Università degli Studi di Firenze.

BERTINI*CHIMICA STRUT (CEA LUM Q)

ISBN 978-88-08-18289-0



9 788808 182890

3 4 5 6 7 8 9 0 1 (64G)