

Corso di Studi di Fisica Corso di Chimica

Luigi Cerruti
www.minerva.unito.it



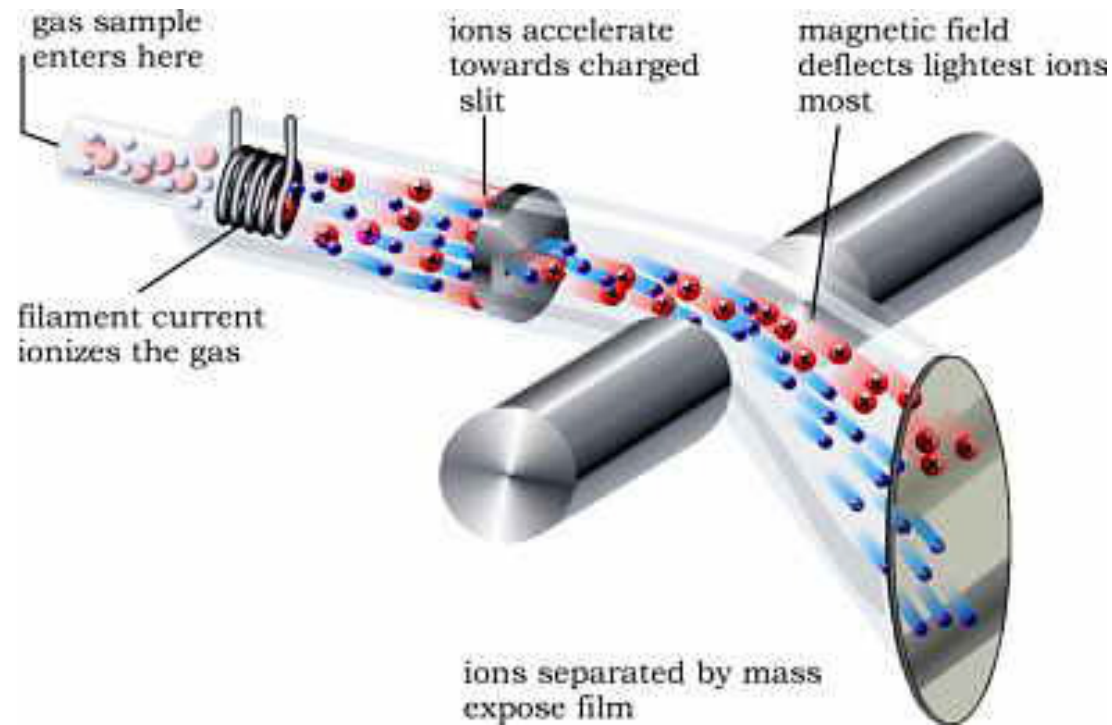
Lezioni 3-4
2010

Sistema, equilibrio e fase

Tre concetti fondamentali

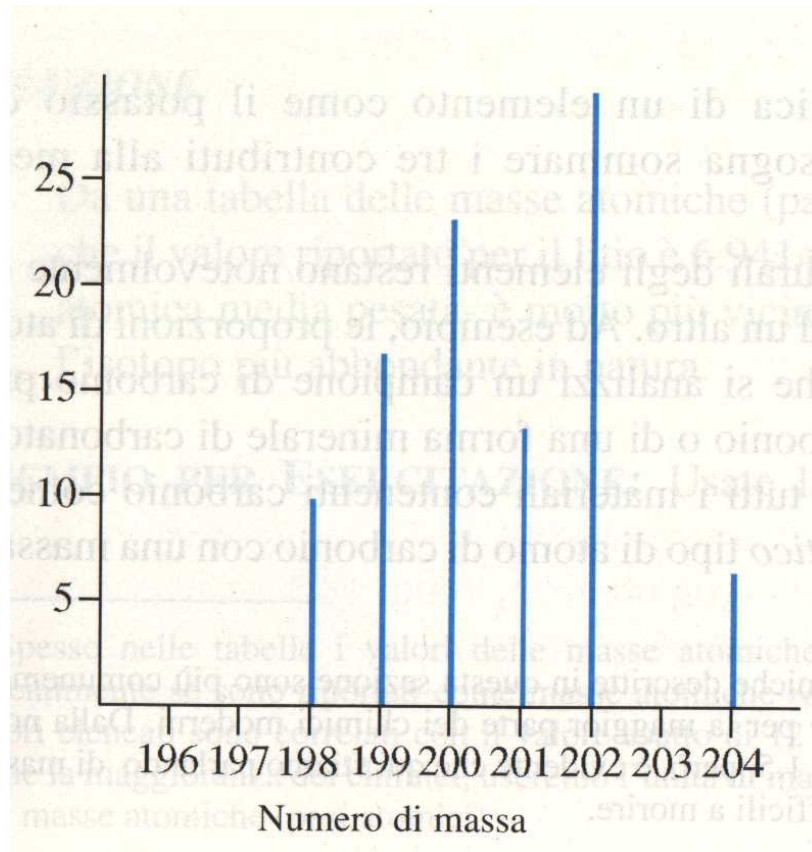
- **Sistema:** la parte del mondo sottoposta ad un particolare studio. Es.: un atomo, una galassia, l'atmosfera terrestre, una beuta, una cellula, un gatto, un campione di minerale
- **Equilibrio:** un sistema è in equilibrio quando le sue proprietà macroscopiche e microscopiche sono costanti in ogni punto. A livello microscopico l'equilibrio è sempre dinamico, ossia è il risultato di processi che avvengono in 'direzioni' opposte
- **Fase:** parte di un sistema separata dal resto del sistema da superfici limitanti. All'equilibrio le proprietà fisiche e chimiche sono eguali in ogni punto della fase

Schema del funzionamento di uno spettrometro di massa



Vedi appunti

Spettro di massa del mercurio



^{196}Hg 0,146 %

^{202}Hg 29,80 %

massa atomica relativa
del mercurio naturale:

200,59

L'unità di massa atomica

Si è definita come unità di massa atomica un dodicesimo della massa dell'isotopo ^{12}C

Il nome di questa unità di misura è **dalton** (uma)

$$1 \text{ uma} = 1,66059 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Massa atomica relativa (mar)

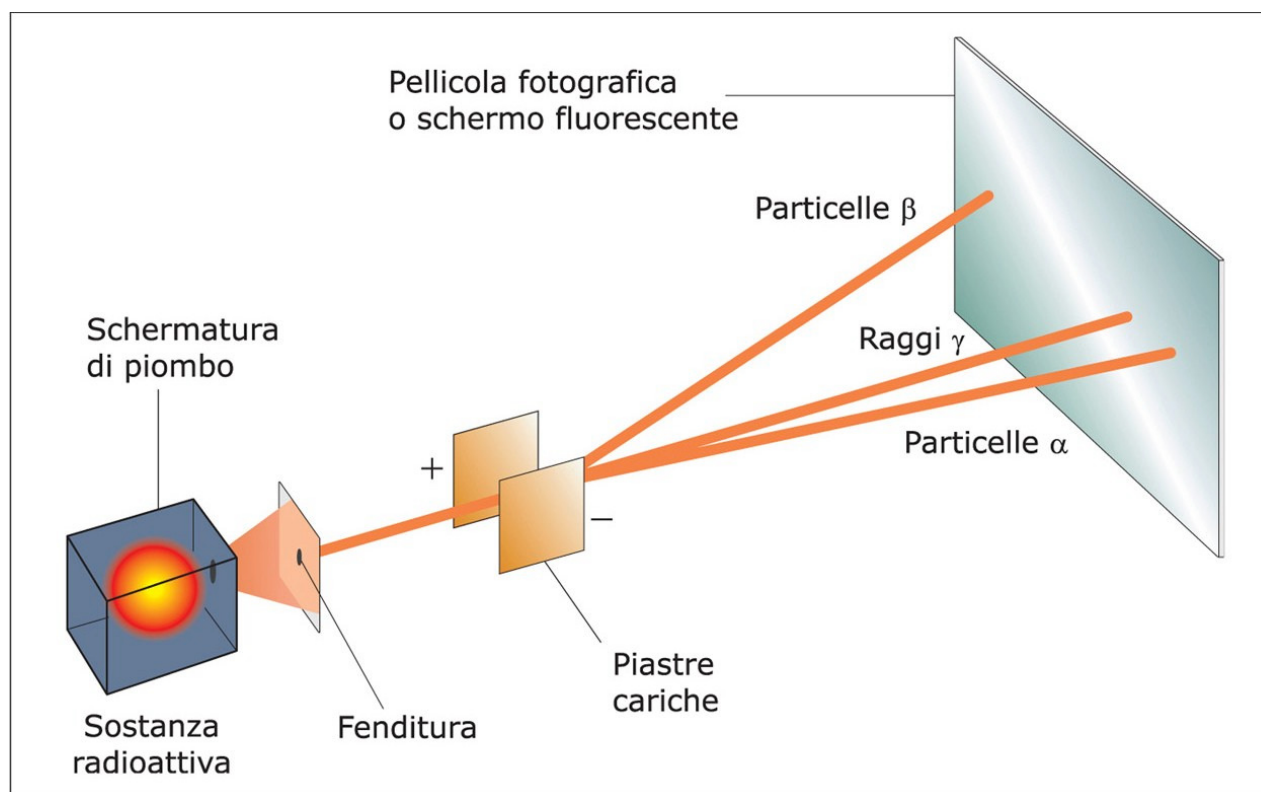
E' il rapporto tra la massa di una mole di atomi di un elemento (spesso una miscela di isotopi) e la dodicesima parte della massa di una mole di atomi di carbonio 12.

La massa atomica relativa è detta anche **peso atomico**, in ogni caso questa grandezza è **adimensionale**.

Peso atomico dell'alluminio: 26,98

Peso atomico del carbonio: 12,01

La radioattività



Gli oggetti microscopici della chimica

L'atomo

- **L'atomo** è un sistema microscopico costituito da
 - **protoni**, carica $1,6 \cdot 10^{-19}$ C, massa $1,673 \cdot 10^{-24}$ g
 - **neutroni**, carica zero, massa $1,675 \cdot 10^{-24}$ g
 - **elettroni**, carica $-1,6 \cdot 10^{-19}$ C, massa $9,109 \cdot 10^{-28}$ g

Le proprietà chimiche di un atomo sono determinate dal numero di protoni contenuti nel nucleo

Il numero atomico

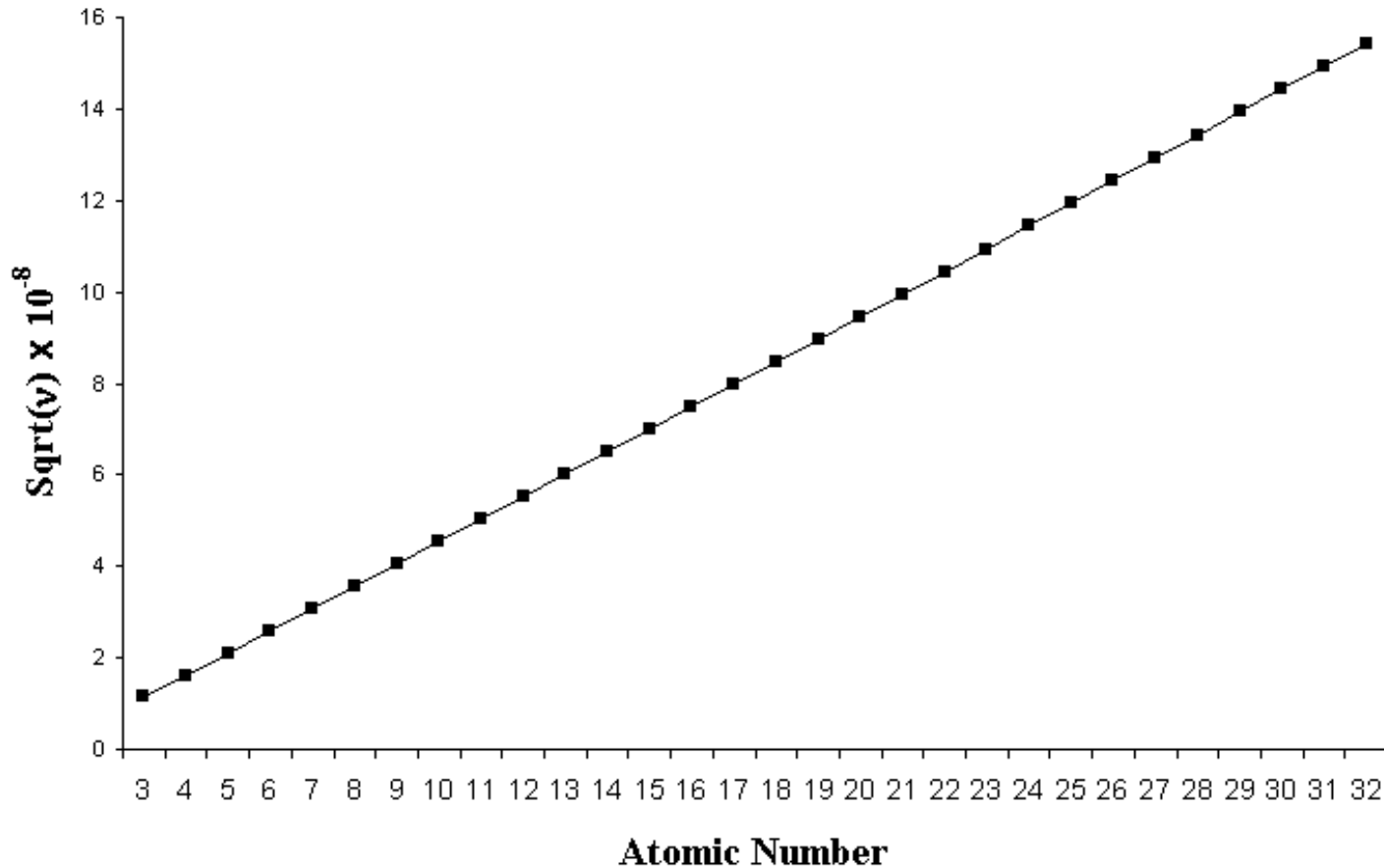


Diagramma della relazione di Mosley fra numero atomico e frequenza dei raggi X emessi da ciascun elemento

In memoria di Henry Mosley (1887-1915)



- Mosley diede una solida base sperimentale all'ordinamento degli elementi nel sistema periodico
- Allo scoppio della guerra si arruolò nei genieri e morì ucciso da un cecchino nel 1915, a 27 anni
- In seguito alla morte di Mosley il Governo inglese non permise più agli scienziati di andare al fronte

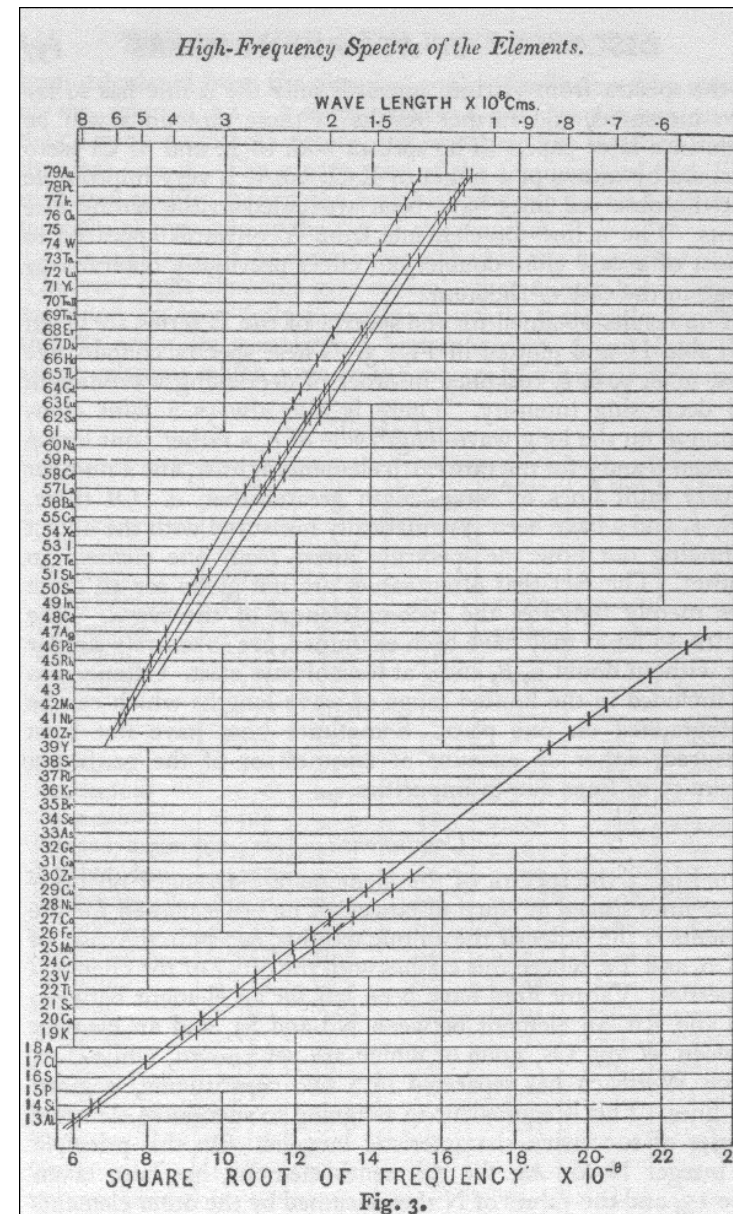
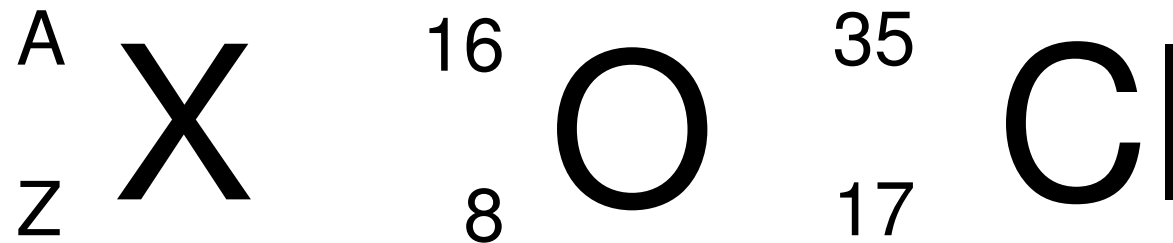


Diagramma pubblicato da Mosley nel 1914.

Simboli atomici



X simbolo dell'elemento, ad es. Ne, neon

A numero di massa dell'isotopo: numero dei protoni + numero dei neutroni

Z numero atomico: numero dei protoni, carica nucleare

La tavola periodica degli elementi

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									
			58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
			90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Gli elementi che appartengono ad una **riga** costituiscono un **periodo**

Gli elementi che appartengono ad una **colonna** costituiscono un **gruppo**

Il volume molare

- E' una grandezza importante per la comprensione di molte proprietà.
Definizione:

$$\text{volume molare} = \frac{\text{massa molare}}{\text{massa volumica}}$$

- Sostituendo alle grandezze le unità di misura otteniamo:

$$\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} = \frac{\text{g mol}^{-1}}{\text{g cm}^{-3}}$$

Il volume molare

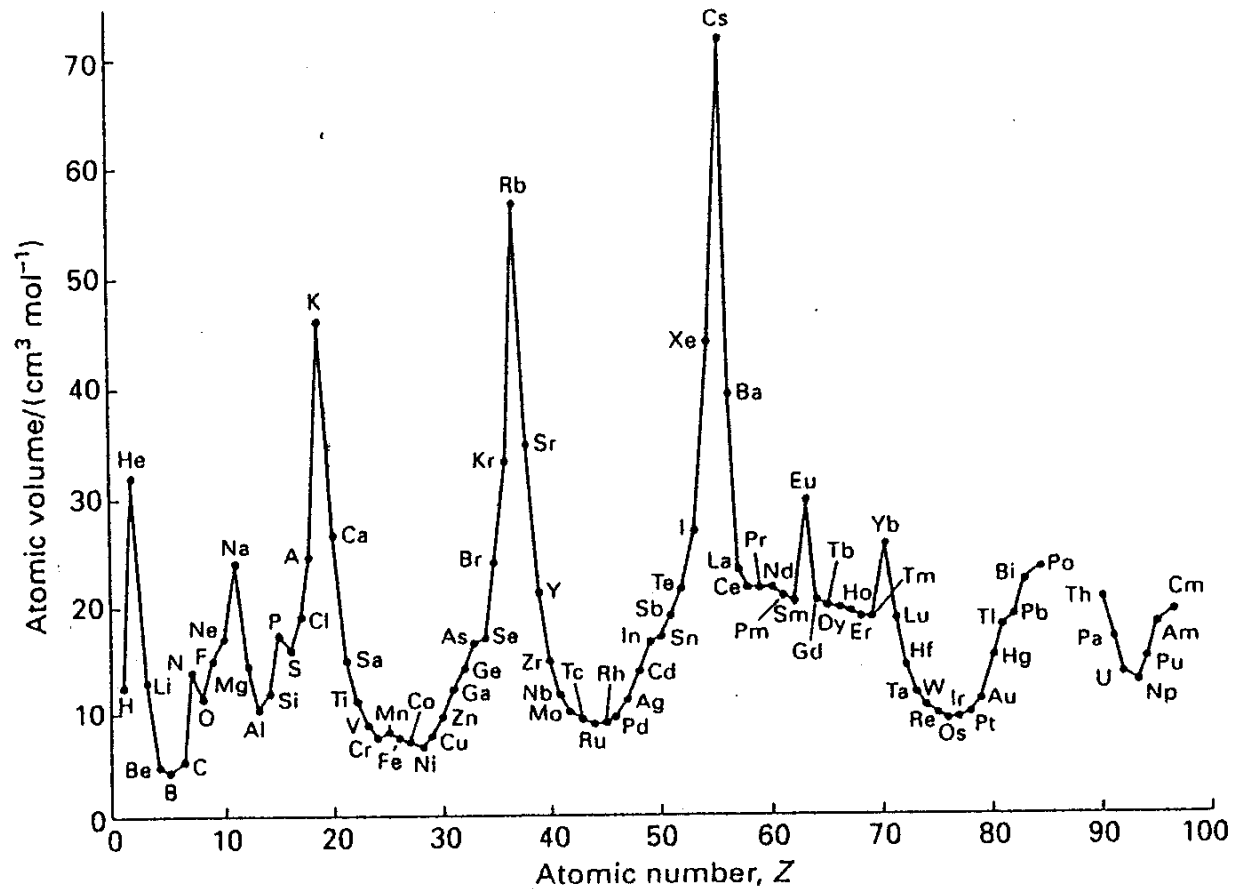
- Definizione:

$$\text{volume molare} = \frac{\text{massa molare}}{\text{massa volumica}}$$

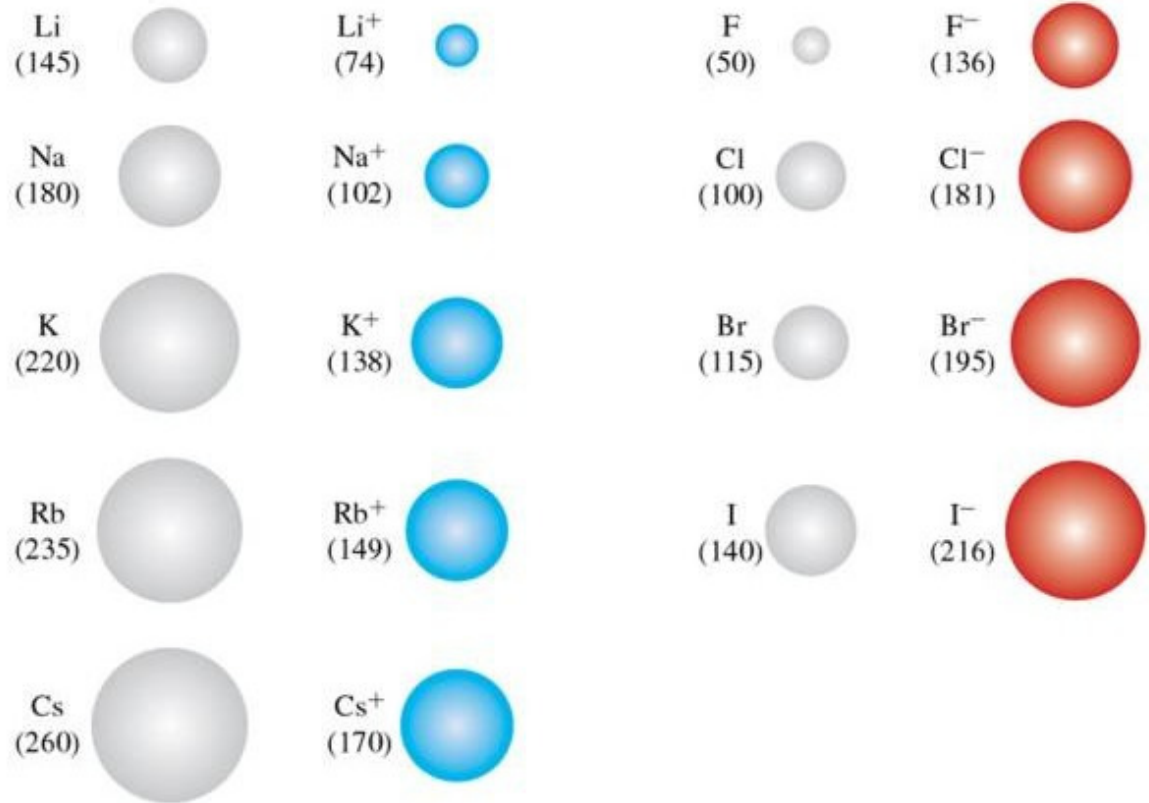
- Sostituendo alle grandezze i valori per il ferro otteniamo:

$$\frac{55,847 \text{ g mol}^{-1}}{7,874 \text{ g cm}^{-3}} = 7,09 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Proprietà atomiche e periodicità



- Si ottiene un diagramma molto interessante se i volumi molari sono riportati in funzione del numero atomico



La variazione di alcune proprietà all'interno del sistema periodico

Volume atomico
(cm³ mol⁻¹)

Raggi atomici e raggi ionici dei metalli alcalini e degli alogeni

Unità di misura picometri (pm)
1 pm = 10⁻¹² m

Ossidazione e riduzione

- La reazione di ossido-riduzione è una delle reazioni più importanti
- Essa consiste nel trasferimento di elettroni da una entità microscopica che si ossida ad un'altra che viene ridotta
- La reazione di ossido-riduzione è il risultato di due reazioni distinte:

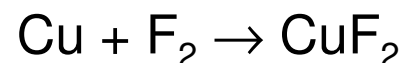
Reazione di ossidazione. Perdita di uno o più elettroni:



Reazione di riduzione. Acquisto di uno o più elettroni:



- Il processo complessivo è descritto con la reazione:



Ossidazione e potenziali di ionizzazione

- La più semplice reazione di ossidazione consiste nella perdita di un elettrone da parte di un atomo isolato
- Per ogni elemento, questo processo di ionizzazione è riferito ad un atomo allo stato gassoso:



- Il processo può proseguire con una seconda ionizzazione:



- I valori I_1 e I_2 sono detti rispettivamente energie di prima e seconda ionizzazione
- I valori I_1 e I_2 sono chiamati anche potenziali di ionizzazione

Elementi elettropositivi ed elettronegativi

- Gli atomi degli elementi che hanno bassi potenziali di ionizzazione tendono a dare ioni positivi e quindi si ossidano facilmente. Questi elementi sono detti 'elettropositivi'
 - Es.: Na, K, Mg, Ca
- Gli atomi degli elementi che hanno alti potenziali di ionizzazione tendono a dare ioni negativi e quindi si riducono facilmente. Questi elementi sono detti 'eletttronegativi'
 - Es.: F, Cl, O, S

Elementi elettropositivi ed elettronegativi

- Si deve comunque tener conto che il rapporto fra le proprietà degli atomi nei composti è sempre relativo
- In FeS, Fe è l'atomo elettropositivo, S è l'atomo elettronegativo
- In SO₂, S è l'atomo elettropositivo, gli atomi di O sono elettronegativi

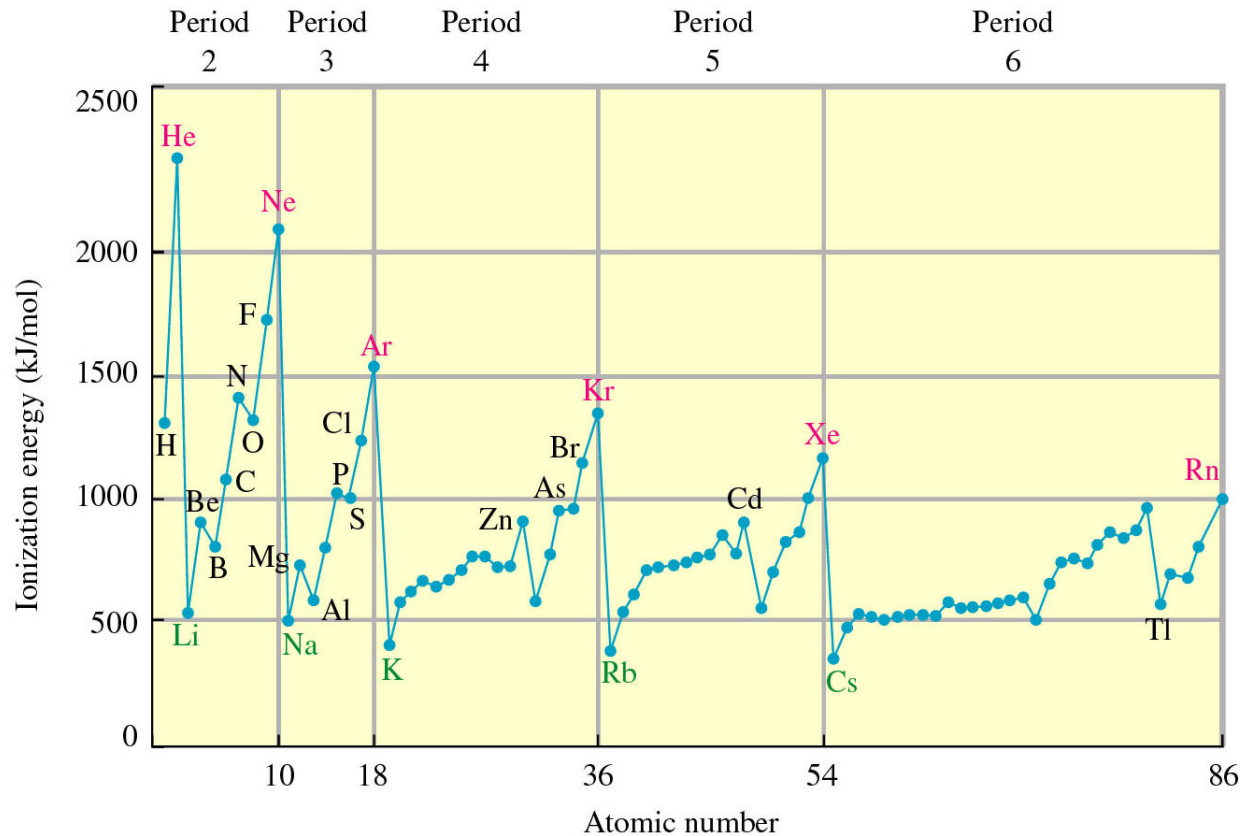
Proprietà periodiche: Ionizzazione

- Impiegando sufficiente energia possiamo rimuovere un elettrone da un atomo
 - $\text{Fe (26 protoni, 26 e}^{-}\text{)} \xrightarrow{\text{energia}} \text{Fe}^{+} \text{(26 protoni, 25 e}^{-}\text{)} + \text{e}^{-}$
 - Energia di prima ionizzazione: $762.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
 - Nella reazione $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ si ha:
 - Q (quantità di calore ceduto all'ambiente) = $- 393 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- L'elettrone è completamente 'rimosso' quando l'energia potenziale dell'elettrone rispetto all'atomo è nulla

MEMO: attenzione ai **segni delle energie** in gioco

Il potenziale di prima ionizzazione

Valori riferiti ad una mole di elemento



Aumenta quando si considera un periodo perché cresce Z

Diminuisce quando si considera un gruppo perché aumenta la distanza dal nucleo

Potenziali di ionizzazione

Valori riferiti ad un singolo atomo

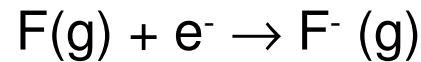
Z	Element	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	H	13.598									
2	He	24.587	54.416								
3	Li	5.392	75.638	122.451							
4	Be	9.322	18.211	153.893	217.713						
5	B	8.298	25.154	37.930	259.368	340.217					
6	C	11.260	24.383	47.887	64.492	392.077	489.981				
7	N	14.534	29.601	47.448	77.472	97.888	552.057	667.029			
8	O	13.618	35.116	54.934	77.412	113.896	138.116	739.315	871.387		
9	F	17.422	34.970	62.707	87.138	114.240	157.161	185.182	953.886	1103.089	
10	Ne	21.564	40.962	63.45	97.11	126.21	157.93	207.27	239.09	1195.797	1362.164

Valori espressi in eV (elettronvolt)

$$1 \text{ eV} = 1.60217653 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Elettroaffinità

E' la variazione di energia associata con l'acquisizione di un elettrone da parte di un atomo allo stato di gas



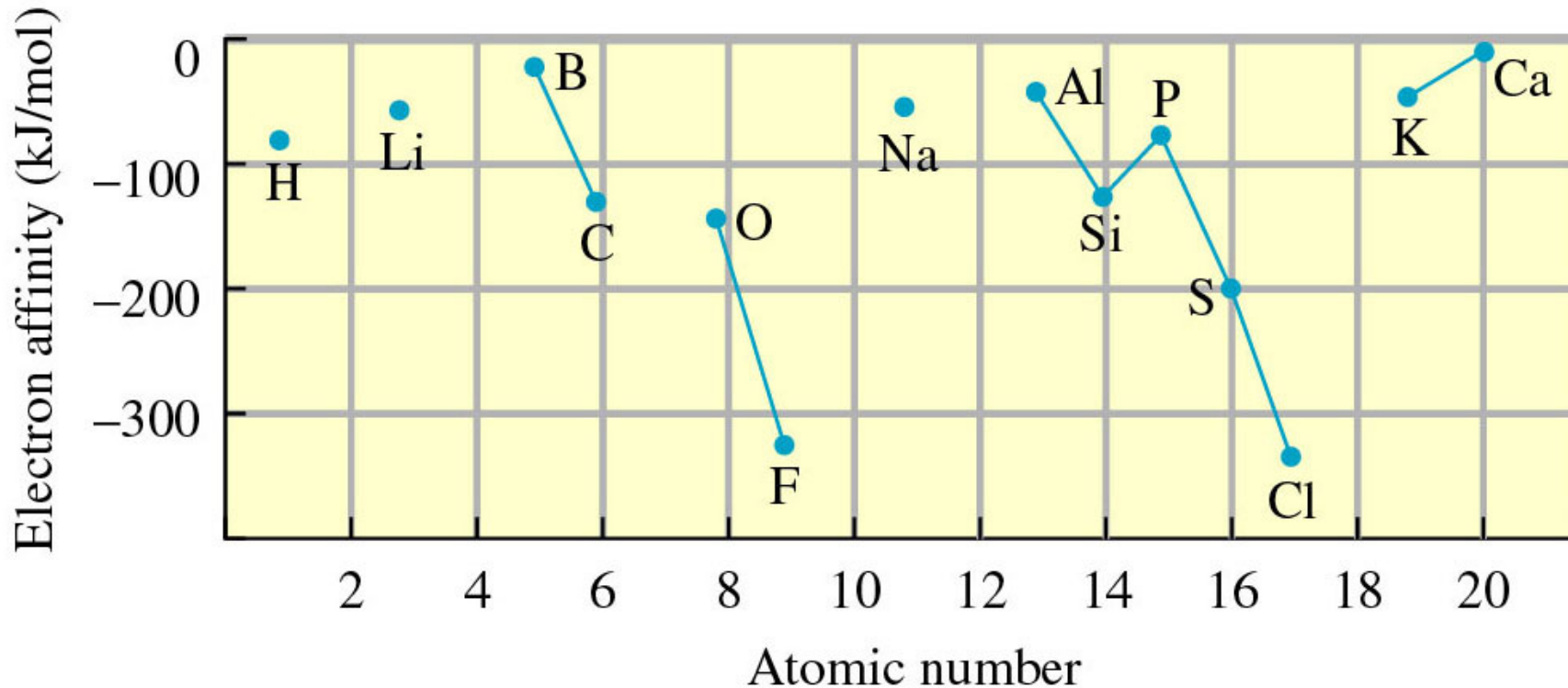
In questo caso il processo avviene con cessione di energia dal sistema atomico all'ambiente, quindi è esotermico:

$$\text{EA: } -322,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Quando il processo è endotermico l'elettroaffinità è espressa con un valore positivo:



Elettroaffinità e sistema periodico



- Fluoro e cloro, gli alogeni, sono fortemente elettroaffini: il sistema X^- è ad energia molto minore dei due sistemi separati X ed e^- .
- Gli atomi di Na e K, metalli alcalini, rilasciano pochissima energia quando acquisiscono un elettrone.
- La transizione da F a Na segna il passaggio dal secondo al terzo periodo, e quella da Cl a K segna il passaggio dal terzo al quarto periodo.

Energia di legame

Una prima definizione

- $2\text{H}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta\text{H} = - 435.94 \text{ kJ mol}^{-1}$
 - In questa reazione due atomi isolati di idrogeno si uniscono per formare una molecola
 - Il sistema molecolare è più stabile (a minore energia) dei due sistemi separati
 - L'energia perduta dal sistema finale ha segno negativo
- $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g}) \quad \Delta\text{H} = + 435.94 \text{ kJ mol}^{-1}$
 - In questa reazione una molecola di idrogeno si dissocia per formare due atomi isolati
 - Il sistema costituito dai due atomi isolati è meno stabile (a maggiore energia, più reattivo) del sistema molecolare
 - L'energia guadagnata dal sistema finale ha segno positivo

Elettronegatività di Pauling

- Indicando con EL_{AB} l'energia di legame della molecola AB, in riferimento alla reazione:



- si potrebbe pensare che EL_{AB} sia ottenibile come media geometrica:

$$EL_{AB} = (EL_{AA} \cdot EL_{BB})^{1/2}$$

- La relazione potrebbe essere valida se gli elettroni fossero equamente distribuiti lungo il legame A-B. Il carattere ionico è posto in relazione ad una differenza di elettronegatività EN degli atomi definita come:

$$EN_A - EN_B = 0,112 (\Delta)^{1/2} \quad (1)$$

$$\text{dove } \Delta = EL_{AB} - (EL_{AA} \cdot EL_{BB})^{1/2}$$

- L'elettronegatività è una grandezza adimensionale, resa tale dalle dimensioni del fattore 0,112 che compare nella (1)

Elettronegatività secondo Linus Pauling

Il sistema periodico

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

3.0-4.0

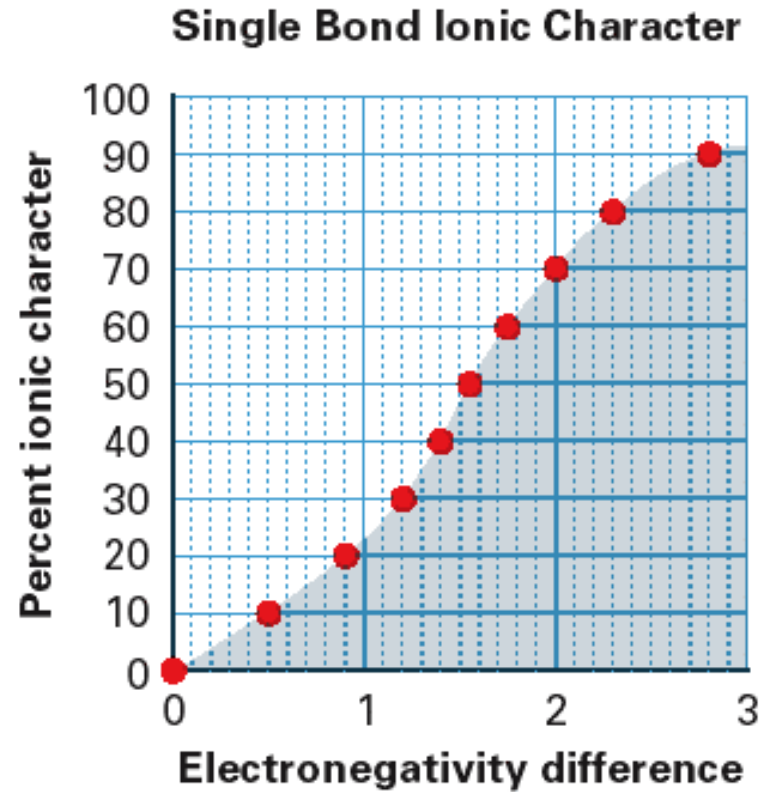
2.0-2.9

1.5-1.9

<1.5

Elettronegatività secondo Linus Pauling

Relazione con il carattere ionico di un legame



L'uso più interessante dell'elettronegatività di Pauling consiste nella valutazione del carattere ionico di un legame