

Comprende versione
ebook



M. Schiavello • L. Palmisano

Fondamenti di **Chimica**

V edizione

Con esercizi
di ricapitolazione



Accedi all'ebook e ai contenuti digitali

Espandi le tue risorse

un libro che **non pesa**
e si **adatta** alle dimensioni
del **tuo lettore!**



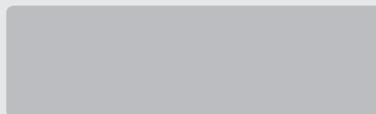
COLLEGATI AL SITO
EDISES.IT

ACCEDI AL
MATERIALE DIDATTICO

SEGUI LE
ISTRUZIONI

Utilizza il codice personale contenuto nel riquadro per registrarti al sito **edises.it**
e accedere alla **versione digitale** del testo e al **materiale didattico**.

Scopri il tuo **codice personale** grattando delicatamente la superficie



Il volume NON può essere venduto, né restituito, se il codice personale risulta visibile.
L'**accesso al materiale didattico** sarà consentito **per 18 mesi**.

Per attivare i **servizi riservati**, collegati al sito **edises.it** e segui queste semplici istruzioni

Se sei registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- inserisci email e password
- inserisci le ultime 4 cifre del codice ISBN, riportato in basso a destra sul retro di copertina
- inserisci il tuo **codice personale** per essere reindirizzato automaticamente all'area riservata

Se non sei già registrato al sito

- clicca su *Accedi al materiale didattico*
- registrati al sito o autenticali tramite facebook
- attendi l'email di conferma per perfezionare la registrazione
- torna sul sito **edises.it** e segui la procedura già descritta per *utenti registrati*

Fondamenti di **CHIMICA**

V Edizione

Mario Schiavello
Leonardo Palmisano



M. SCHIAVELLO, L. PALMISANO
FONDAMENTI DI CHIMICA - V EDIZIONE
Copyright © 2017, 2013, 2010, 2006, 2002 EdiSES S.r.l. - Napoli

9 8 7 6 5 4 3 2 1
2021 2020 2019 2018 2017

Le cifre sulla destra indicano il numero e l'anno dell'ultima ristampa effettuata

*A norma di legge è vietata la riproduzione,
anche parziale, del presente volume o di
parte di esso con qualsiasi mezzo.*

L'Editore

a cura di:

PROF. MARIO SCHIAVELLO E PROF. LEONARDO PALMISANO

Università degli Studi di Palermo

E-mail: leonardo.palmisano@unipa.it

In copertina:

Il tornado è una suggestiva rappresentazione
dell'evoluzione tumultuosa
di una disciplina come la Chimica
L.P.

Fotocomposizione: EdiSES s.r.l. – Napoli

Stampato presso la

Tipografia Sograte S.r.l.

Zona Ind. Regnano – Città di Castello (PG)

per conto della

EdiSES s.r.l. – Piazza Dante, 89 – Napoli

Tel. 0817441706/07 Fax 0817441705

www.edises.it info@edises.it

ISBN 9788879599597

Introduzione

Dedicato alle nostre mogli e ai nostri figli per la pazienza dimostrata durante la preparazione di questo libro.

Il sapere umano è legato indissolubilmente a conoscenze fondamentali di Chimica

Questa introduzione è dedicata allo studente che sta per iniziare lo studio di una disciplina come la Chimica che viene considerata spesso complessa ed ostica.

Senza volere entrare nel dettaglio ed evitando una presentazione esclusivamente storiografica della disciplina (si rimanda per questo il lettore interessato a testi di “Storia della Chimica”), è importante che lo studente, prima di affrontare lo studio di principi fondamentali, leggi e modelli, capisca come e perché sia nata la Chimica e soprattutto cosa rappresenti nel panorama delle discipline scientifiche moderne, abbia cioè cognizione del suo immenso contributo allo sviluppo della società. Questo lo aiuterà ad avere nei confronti della disciplina un atteggiamento positivo e a capire che i suoi sforzi saranno finalizzati, in definitiva, verso una comprensione migliore della realtà che lo circonda.

L’etimologia della parola “Chimica” è molto incerta; infatti, fra le tante ipotesi, una ipotizza che essa potrebbe derivare dal termine greco $\chi\acute{\epsilon}\omega$, versare, un’altra dalla parola kema, un libro sui segreti dell’arte egizia. Nello stesso termine “Chimica”, quindi, aleggia un alone di mistero e le origini della disciplina vengono spesso considerate esoteriche. Si tende a considerare come “infanzia” della Chimica il periodo che va dalla seconda metà del 1500 alla fine del 1700, durante il quale lo studio della natura fu affidato all’alchimia. Ma la figura dell’alchimista, più che a quella di uno scienziato moderno, può essere ricondotta a quella di un “mago naturale”.

Infatti gli obiettivi dell’alchimista, cioè la trasformazione dei metalli vili in oro e la scoperta di medicine utili per guarire ogni malattia, devono essere interpretati più in senso filosofico-esoterico che prettamente scientifico.

La tradizione sperimentale, che era del tutto assente nelle pratiche degli alchimisti, si affermò soltanto con la nascita della scienza moderna, cioè a partire da Lavoisier che, a ragione, viene chiamato il “padre della Chimica”.

Nel Capitolo 1 di questo libro, il lettore si renderà conto della straordinaria novità introdotta dallo scienziato francese nello studio dei fatti sperimentali.

La Chimica, quindi, è una scienza giovanissima rispetto ad altre discipline quali ad esempio la Medicina, la Biologia, la Fisica. È da tenere presente, però, che nel breve volgere di un paio di secoli, si è accumulato un numero enorme di conoscenze grazie alla interazione proficua con le altre scienze ed oggi è necessario suddividere il sapere chimico in aree sempre più specialistiche e differenziate l’una dall’altra.

Alla luce del nuovo ordinamento degli studi universitari (laurea, laurea specialistica, dottorato, master), si è voluto scrivere un libro senza particolari caratterizzazioni che possa servire agli studenti di tutti i corsi di studio in cui sono presenti uno o due moduli di Chimica.

Nel libro saranno presentati leggi, principi e concetti riguardanti la cosiddetta “Chimica generale”, cioè comuni ed applicabili a qualsiasi branca della Chimica. Fra i molti argomenti trattati alcuni riguarderanno la Chimica inorganica (si interessa dello studio sistematico di tutti gli elementi e composti ad eccezione di quelli formati dall’atomo di carbonio), la Chimica organica (si interessa dello studio sistematico dei numerosissimi composti formati dal carbonio con altri elementi come ad esempio idrogeno, ossigeno ed azoto), la Chimica biologica (si interessa principalmente dello studio delle molecole organiche che costituiscono gli organismi viventi) e qualche breve cenno di Chimica ambientale (si interessa dello studio delle reazioni chimiche coinvolte nei cicli naturali, di quei fattori esterni antropici che possono alterarli e dei metodi chimici e delle tecnologie usate per bonificare l’ambiente).

Ricordiamo che la Chimica è una disciplina il cui principale obiettivo è la conoscenza, anche da un punto di vista microscopico, della natura che ci circonda, molto varia e differenziata. La Chimica dà una risposta ad alcuni dei “perché” che l’uomo si pone: ad esempio può spiegarci il perché della formazione di

alcune sostanze e di alcuni materiali o può aiutarci a prevedere, studiandone anche la velocità, se certi processi (“trasformazioni della materia”) avvengono spontaneamente o no.

La Chimica è una disciplina altamente formativa che ci fornisce una chiave per aprire però solo parzialmente le porte di una realtà naturale in cui esistono complesse e immutabili leggi, l’origine delle quali esula spesso dalle limitate capacità dell’intelletto umano.

Un sentito ringraziamento va all’amico e collega Prof. Agatino Di Paola che ha contribuito alla preparazione di alcuni dei capitoli più significativi di questo volume, agli amici e colleghi Prof. Vincenzo Augugliaro, Prof. Maurizio Bruno, Prof. Maria Domenica Grillone, Ing. Giuseppe Marci, Prof. Amedeo Bonelli, Prof. Jan Kašpar, Dr. Francesco Recupero, Dr. Elisa García-López e Ing. Maurizio Addamo, per i molti suggerimenti e per l’aiuto prestato.

Infine invitiamo i colleghi e gli studenti a segnalarci eventuali imprecisioni o errori in questa edizione del libro.

Palermo 9 gennaio 2002

Leonardo Palmisano

Mario Schiavello

Dopo il buon successo ottenuto dal libro nella sua prima edizione e nelle ristampe successive, presentiamo la nuova edizione che è nata dopo i suggerimenti ricevuti da molti colleghi e studenti che hanno adottato il testo. A tutti va il nostro sentito ringraziamento con la consapevolezza che l’aggiornamento continuo per un libro didattico è essenziale. Nella nuova versione sono stati inseriti alcuni argomenti che si trovavano come approfondimenti nel CD allegato al libro. È stato aumentato anche il numero degli esercizi, alcuni dei quali erano già presenti nella versione in lingua spagnola. La tavola periodica, inoltre, è stata aggiornata alla luce delle ultime decisioni prese dalla IUPAC. Ovviamente il libro deve essere usato da docenti e discenti in relazione alle proprie esigenze didattiche ed al numero di crediti a disposizione. Alcuni argomenti possono essere trascurati ed altri ulteriormente approfonditi, ma generalmente il testo è auto-sufficiente almeno per i corsi introduttivi alla Chimica.

Nel caso di corsi di laurea in cui l’insegnamento della Chimica venga ripreso in anni successivi al primo o nella laurea specialistica, il libro può essere riutilizzato proponendo agli studenti argomenti e/o approfondimenti che non era stato possibile svolgere nel corso del primo anno.

Un nostro sentito ringraziamento va all’Editore per la sensibilità mostrata nel recepire le indicazioni degli autori e a tutti i suoi collaboratori per l’attenzione e la professionalità dimostrata. Tra essi uno speciale “grazie” va a Luca Gullo, Lorena Merchione, Dora Soricelli e all’Ing. Maurizio Addamo che ha dato un contributo essenziale nella revisione delle bozze.

Palermo 5 giugno 2006

Leonardo Palmisano

Mario Schiavello

Questa terza edizione del libro contiene alcune differenze rispetto alla seconda, ma mantiene assolutamente l’impostazione delle prime edizioni che hanno avuto successo tra i docenti che preferiscono un approccio didattico più “europeo” rispetto a quello “americano”. Oltre alla correzione di alcune imprecisioni ed errori tipografici, sono stati inseriti alcuni inserti e frasi con l’obiettivo di migliorare la chiarezza espositiva, seguendo i consigli di colleghi e studenti che numerosi ci hanno contattato e che ringraziamo di cuore. Infine circa duecento esercizi di ricapitolazione con risposta sono stati aggiunti alla fine del libro. Un ringraziamento a tutta la redazione dell’EdiSES che ha collaborato in modo esemplare per rendere l’opera più gradevole e moderna dal punto di vista tipografico, e all’Ing. Giuseppe Marci che ha aiutato nell’opera di revisione e nella preparazione degli esercizi.

Palermo 10 giugno 2009

Leonardo Palmisano

Il 20 luglio 2009 il maestro e amico Mario Schiavello ci ha lasciato. Il ricordo di Lui e della sua opera, ma soprattutto il suo sorriso e la sua modestia, mi accompagneranno sempre.

Leonardo Palmisano

Siamo giunti alla quarta edizione del libro che ha continuato a raccogliere lusinghieri apprezzamenti da parte di docenti e studenti. In questa edizione ho raccolto suggerimenti e richieste di correzioni di alcuni errori tipografici ed è stata apportata qualche piccola implementazione ad alcuni argomenti. Inoltre, sono stati inseriti altri esercizi nell'ottica di rendere il libro onnicomprensivo per i corsi del 1° anno.

Ringrazio tutti i colleghi che gentilmente mi hanno segnalato correzioni da apportare ed in particolare il Prof. Agatino Di Paola, il Dott. Stefano Vecchio, il Prof. Francesco Anfuso, l'Ing. Giuseppe Seminara e l'Ing. Marianna Bellardita.

Palermo 28 giugno 2013

Leonardo Palmisano

La quinta edizione del libro è stata implementata con alcuni esercizi e alcuni inserti. Qualche argomento, inoltre, come ad esempio la descrizione dei polimeri, è stato trattato più diffusamente. Sono stati corretti alcuni errori di stampa e piccole imprecisioni, grazie alle segnalazioni sempre puntuali di colleghi e studenti a cui sono molto grato. In particolare voglio ringraziare i colleghi Marianna Bellardita, Agatino Di Paola, Elisa García-López, Giuseppe Marci, Francesco Parrino e Stefano Vecchio, che sono stati prodighi di suggerimenti. Invito per il futuro tutti coloro che hanno apprezzato il testo a suggerire liberamente eventuali implementazioni e/o modifiche.

Palermo 11 maggio 2017

Leonardo Palmisano

Ringraziamenti

Si ringraziano i seguenti colleghi ed amici che hanno contribuito con suggerimenti, arricchimenti e correzioni alla preparazione delle varie edizioni di “Fondamenti di Chimica”, con l’augurio che questo processo di revisione e crescita possa continuare nel tempo.

Prof. Abate Lorenzo
Prof. Aime Silvio
Prof. Alonzo Giuseppe
Prof. Barbieri Luisa
Dr. Bellardita Marianna
Prof. Bolis Vera
Prof. Bottino Francesco
Prof. Campostrini Renzo
Prof. Caronna Tullio
Prof. Ceccato Riccardo
Prof. Ciofalo Maurizio
Prof. Corradi Anna
Prof. Drioli Enrico
Prof. Faraone Felice
Prof. Faucitano Antonio
Prof. Fornasiero Paolo
Prof. Galvagno Signorino
Prof. García-López Elisa
Prof. Garrone Edoardo
Prof. Gorrasi Giuliana
Dr. Golemme Giovanni
Prof. Kašpar Jan
Prof. Lanza Santo
Prof. Marcì Giuseppe
Prof. Mele Giuseppe
Prof. Milone Candida
Prof. Minisci Francesco
Prof. Molinari Raffaele
Prof. Moretti Giuliano
Prof. Pepe Franco
Prof. Polcaro Anna Maria
Prof. Portanova Roberto
Prof. Priola Aldo
Dr. Recupero Francesco
Prof. Sunseri Carmelo
Prof. Tuti Simonetta
Prof. Vasapollo Giuseppe
Dr. Vecchio Stefano
Prof. Vittoria Vittoria

Università di Catania
Università di Torino
Università di Palermo
Università di Modena e Reggio Emilia
Università di Palermo
Università del Piemonte Orientale
Università di Catania
Università di Trento
Università di Bergamo
Università di Trento
Università di Palermo
Università di Modena e Reggio Emilia
Università della Calabria
Università di Messina
Università di Pavia
Università di Trieste
Università di Messina
Università di Palermo
Politecnico di Torino
Università di Salerno
Università della Calabria
Università di Trieste
Università di Messina
Università di Palermo
Università di Lecce
Università di Messina
Politecnico di Milano
Università della Calabria
Università di Roma “La Sapienza”
Università di Roma Tre
Università di Cagliari
Università di Udine
Politecnico di Torino
Politecnico di Milano
Università di Palermo
Università di Roma Tre
Università di Lecce
Università di Roma “La Sapienza”
Università di Salerno

Sommario

CAPITOLO 1

La natura atomica della materia 1

Introduzione	1
1.1 Legge della costanza delle masse o di Lavoisier	2
1.2 Legge delle proporzioni definite o di Proust	2
1.3 Teoria atomica di Dalton, legge delle proporzioni multiple	2
1.4 Determinazione dei pesi atomici: legge di Gay-Lussac, principio di Avogadro, regola di Cannizzaro	5
1.5 Scala dei pesi atomici	7
1.6 Peso equivalente	9
1.7 La mole	10
1.8 Formule chimiche	12
1.9 Calcoli stechiometrici	13
Esercizi e quesiti	18

CAPITOLO 2

La struttura dell'atomo 21

Introduzione	21
2.1 La scoperta dell'elettrone, del protone e del neutrone. Loro caratteristiche	22
2.2 Modelli atomici di Thomson e di Rutherford	24
2.3 Numero atomico, numero di massa. Isotopi	26
2.4 Radiazione elettromagnetica	28
2.5 Spettri atomici	31
2.6 Spettro di emissione del corpo nero	33
2.7 L'effetto fotoelettrico	35
2.8 Il modello atomico di Bohr	37
2.9 Dualismo onda-particella	41
2.10 Principio di indeterminazione	43
2.11 Equazione di Schrödinger	44
2.12 Orbitali atomici e loro rappresentazione	49
2.13 Atomi polielettronici	53
2.14 Struttura elettronica degli atomi	57
Esercizi e quesiti	62

CAPITOLO 3

Il sistema periodico 65

Introduzione	65
3.1 Proprietà chimiche degli elementi e loro periodicità	66
3.2 Rappresentazione del sistema periodico	67
3.3 La struttura della tavola periodica	67
3.4 Descrizione della tavola periodica	71
3.5 Proprietà periodiche degli elementi	74
3.5.1 Dimensioni atomiche, 74	
3.5.2 Energia di ionizzazione, 77	
3.5.3 Affinità elettronica, 80	
3.6 Proprietà metalliche, non metalliche e semimetalliche degli elementi	81
Esercizi e quesiti	83

CAPITOLO 4

Il legame chimico I 85

Introduzione	85
4.1 Energia di legame	86
4.2 Tipi di legami chimici	86
4.3 Legame ionico	87
4.4 Energia reticolare	90
4.5 Valenza ionica o elettrovalenza	92
4.6 Legame covalente	93
4.6.1 Legame covalente omeopolare, 94	
4.6.2 Legame covalente eteropolare, 95	
4.6.3 Polarità dei legami, 97	
4.7 Elettronegatività	99
4.8 Strutture di Lewis	101
4.8.1 Strutture delle molecole poliatomiche, 101	
4.8.2 Strutture degli ioni poliatomici, 103	
4.9 Risonanza	105
4.10 Eccezioni alla regola dell'ottetto	106
4.11 Carica formale	109

4.12	Legame di coordinazione o dativo	111
	Esercizi e quesiti	113

CAPITOLO 5

Il legame chimico II

	Introduzione	115
5.1	Teoria del legame di valenza	116
5.2	Orbitali ibridi	122
5.2.1	Ibridizzazione sp^3 , 122	
5.2.2	Ibridizzazione sp^2 , 124	
5.2.3	Ibridizzazione sp , 124	
5.2.4	Altri tipi di orbitali ibridi, 125	
5.2.5	Molecole con legami multipli, 127	
5.3.	Teoria VSEPR	130
5.4	Teoria degli orbitali molecolari	140
5.4.1	Il metodo LCAO, 140	
5.4.2	Regole di combinazione degli orbitali atomici, 143	
5.4.3	Distribuzione degli elettroni in alcune molecole biatomiche omonucleari, 145	
5.4.4	Molecole biatomiche eteronucleari, 150	
5.4.5	Molecole con sistemi elettronici delocalizzati, 153	
5.5	Legame metallico	155
5.5.1	Conduttori, isolanti e semiconduttori, 159	
5.6	Interazioni deboli	161
5.6.1	Legame a idrogeno, 161	
5.6.2	Forze di van der Waals, 164	
	Esercizi e quesiti	165

CAPITOLO 6

Numero di ossidazione, nomenclatura e reazioni chimiche

	Introduzione	169
6.1	Il numero di ossidazione: concetto ed uso	170
6.2	Nomenclatura: generalità	173
6.2.1	Alcune regole IUPAC e d'uso per i composti binari, 173	

6.2.2	Regole IUPAC e d'uso per gli ioni e per i sali, 174	
6.2.3	Regole IUPAC e d'uso per gli acidi, 177	
6.3	Gli idruri: nomenclatura e proprietà	179
6.4	Gli ossidi: nomenclatura e proprietà	180
6.5	Le reazioni chimiche: generalità	183
6.5.1	Bilanciamento delle reazioni con il metodo per tentativi, 184	
6.5.2	Bilanciamento delle reazioni di ossido-riduzione (redox) con il metodo della variazione del numero di ossidazione (metodo ionico-elettronico), 185	
6.5.3	Reazioni di combustione, 188	
6.6	Peso equivalente per le sostanze ossidanti e riducenti	192
	Esercizi e quesiti	195

CAPITOLO 7

Lo stato gassoso

	Introduzione	199
7.1	Lo stato gassoso: generalità	200
7.1.1	Relazione tra volume e pressione a temperatura costante: Legge di Boyle, 201	
7.1.2	Relazioni tra volume e temperatura a pressione costante e tra pressione e temperatura a volume costante: Leggi di Charles-Gay Lussac, 202	
7.1.3	L'equazione generale di stato dei gas, 205	
7.2	Miscela gassosa. Pressioni parziali. Legge di Dalton	211
7.3	Legge di Graham o della diffusione	215
7.4	Un modello per i gas ideali: la teoria cinetica dei gas	217
7.5	Distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann	222
7.6	I gas reali. L'equazione di van der Waals	223
7.7	La liquefazione dei gas	225
	Esercizi e quesiti	227

CAPITOLO 8

Termodinamica chimica: Primo principio e termochimica

231

Introduzione	231
8.1 Sistemi, stati e funzioni di stato	232
8.2 Energia, lavoro, calore	232
8.3 Primo principio della termodinamica	237
8.4 La funzione di stato entalpia	240
8.5 Relazione tra ΔE e ΔH	242
8.6 Termochimica	245
8.7 Entalpia di formazione	247
8.8 Legge di Hess	248
8.9 Dipendenza dei calori di reazione dalla temperatura	252
Esercizi e quesiti	254

CAPITOLO 9

Termodinamica chimica: entropia ed energia libera

257

Introduzione	257
9.1 Trasformazioni spontanee e disordine	258
9.2 Processi reversibili ed irreversibili	259
9.3 Entropia e secondo principio della termodinamica	261
9.4 Interpretazione statistico-molecolare dell'entropia	263
9.5 Entropia assoluta e terzo principio della termodinamica	265
9.6 Variazione di entropia nei sistemi isolati	268
9.7 Energia libera	269
Esercizi e quesiti	276

CAPITOLO 10

I solidi

279

Introduzione	279
10.1 Generalità	280
10.2 Concetti di struttura nei solidi cristallini	281
10.3 Sistemi cristallini. Reticoli di Bravais	283
10.4 Diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli. Legge di Bragg	285

10.5 Tipi di solidi. Allotropia, polimorfismo e isomorfismo	287
10.5.1 Solidi ionici, 288	
10.5.2 Solidi covalenti, 289	
10.5.3 Solidi molecolari, 291	
10.5.4 Solidi metallici, 293	
10.6 Difetti nei cristalli e composti non stechiometrici	294
10.7 Solidi amorfi	298
Esercizi e quesiti	299

CAPITOLO 11

I liquidi e i cambiamenti di stato nei sistemi ad un componente

301

Introduzione	301
11.1 I liquidi: generalità	302
11.2 L'evaporazione. La tensione o pressione di vapore e la sua dipendenza dalla temperatura	303
11.3 Passaggi di stato nei sistemi ad un componente: curve di riscaldamento e raffreddamento, principio di Le Chatelier	309
11.4 Esempi di diagrammi di stato: diagramma di stato dell'acqua, del biossido di carbonio e dello zolfo	312
Esercizi e quesiti	318

CAPITOLO 12

Sistemi a due o più componenti (parte I)

319

Introduzione	319
12.1 I sistemi a due o più componenti: generalità	320
12.2 Modi di esprimere la concentrazione	321
12.3 Principi generali per la formazione delle soluzioni	332
12.4 La tensione di vapore nelle soluzioni. La Legge di Raoult. Le proprietà colligative: abbassamento crioscopico ed innalzamento ebullioscopico	335
12.4.1 La distillazione frazionata, 340	
Esercizi e quesiti	345

CAPITOLO 13

Sistemi a due o più componenti (parte II)

349

Introduzione	349
13.1 L'osmosi: principi generali	350
13.2 Le proprietà colligative e la natura fisica del soluto: elettroliti e non elettroliti	359
13.3 Soluzioni ideali e non ideali. Miscele azotropiche	365
13.4 Regola delle fasi	369
13.5 Miscele di due liquidi	370
13.6 Curve di raffreddamento. Miscele eutettiche	372
13.7 Altri esempi di diagrammi di stato	374
13.8 La regola della leva	380
Esercizi e quesiti	382

CAPITOLO 14

Cinetica chimica

385

Introduzione	385
14.1 Definizioni e generalità	386
14.2 Velocità di reazione	387
14.3 Legge cinetica	389
14.4 Legge cinetica integrata: reazioni del primo ordine	390
14.5 Reazioni del secondo ordine	394
14.6 Reazioni di ordine zero	396
14.7 Reazioni fotochimiche e reazioni a catena	397
14.8 Dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura	398
14.9 Equazione di Arrhenius e teoria delle collisioni	399
14.10 Catalisi e catalizzatori	403
14.10.1 Catalisi omogenea, 404	
14.10.2 Catalisi eterogenea, 404	
14.10.3 Catalisi enzimatica, 407	
Esercizi e quesiti	411

CAPITOLO 15

Equilibrio chimico I

413

Introduzione	413
15.1 Generalità	414
15.2 La legge di azione di massa.	

La costante di equilibrio	415
15.3 La costante di equilibrio e le velocità di reazione	416
15.4 Vari modi di esprimere la costante di equilibrio: K_c e K_p	418
15.5 La costante d'equilibrio e le sue unità. Derivazione termodinamica	420
15.6 Fattori che influenzano l'equilibrio chimico	426
15.7 La costante di equilibrio e la temperatura	436
15.8 Gli equilibri nei sistemi eterogenei	438
15.9 La costante di equilibrio espressa in funzione del grado di dissociazione	440
Esercizi e quesiti	444

CAPITOLO 16

Equilibrio chimico II

447

Introduzione	447
16.1 Gli equilibri ionici acido-base: aspetti generali	448
16.2 Autoionizzazione dell'acqua	458
16.3 Soluzioni acquose contenenti acidi o basi forti, acidi o basi deboli monoprotici e poliprotici	461
16.4 Gli equivalenti di acidi, basi e sali	477
16.5 Soluzioni tampone	478
16.6 Gli ioni come acidi o basi	487
16.7 Titolazioni acido-base	493
16.8 Equilibri di solubilità	505
16.8.1 Effetto dello ione a comune sulla solubilità, 509	
16.8.2 Condizioni per la formazione di un precipitato e precipitazione frazionata o selettiva, 511	
16.8.3 Influenza del pH sulla solubilità, 514	
16.8.4 Solubilità e composti di coordinazione (complessi), 517	
16.9 Legge di Henry	520
Esercizi e quesiti	524

CAPITOLO 17

Elettrochimica

527

Introduzione	527
17.1 Le pile	528

17.2	Potenziale di un semielemento	530
17.2.1	Potenziale di un semielemento in cui l'elettrodo partecipa alla reazione elettrodica, 531	
17.2.2	Potenziale di semielementi in cui l'elettrodo non partecipa alla reazione elettrodica, 536	
17.2.3	Serie dei potenziali normali dei semielementi, 537	
17.3	Equazione di Nernst	538
17.4	Calcolo del valore della costante di equilibrio di una reazione redox	542
17.5	Pile di concentrazione	544
17.6	Dipendenza del potenziale di un semielemento dal pH	549
17.7	Determinazione potenziometrica del pH	549
17.8	Relazione tra energia libera di reazione e f.e.m. di una pila	551
17.8.1	Spontaneità delle reazioni redox, 553	
17.8.2	Calcolo di potenziali di elettrodo non tabellati, 554	
17.8.3	Reazioni di dismutazione e di condensazione, 555	
17.9	L'elettrolisi	558
17.9.1	Celle di elettrolisi, 558	
17.9.2	Sovratensione, 559	
17.9.3	Ordine di scarica, 560	
17.10	Produzione e raffinazione elettrolitica dei metalli	564
17.11	Aspetti quantitativi dell'elettrolisi: leggi di Faraday	564
17.12	Pile di uso pratico	571
17.12.1	Pila Leclanché, 571	
17.12.2	Pila Ruben–Mallory, 573	
17.12.3	Pile al litio ad elettrolita solido, 574	
17.12.4	Pile a combustibile, 574	
17.13	Accumulatori	575
17.13.1	Accumulatore acido al Pb, 575	
17.13.2	Accumulatore alcalino al ferro–nichel, 577	
17.13.3	Accumulatore al cadmio–nichel, 577	
17.14	Corrosione	578
	Esercizi e quesiti	582

CAPITOLO 18 **Il nucleo** **587**

Introduzione	587
18.1 Caratteristiche del nucleo: stabilità ed instabilità nucleare	588
18.2 La radioattività	590
18.3 Velocità delle disintegrazioni naturali	595
18.4 Caratteristiche energetiche del nucleo	597
18.5 Energia di fissione e di fusione	599
18.6 Applicazioni degli isotopi radioattivi	604
18.7 Misura della radioattività	607
Esercizi e quesiti	608

CAPITOLO 19 **Cenni di chimica inorganica** **609**

Introduzione		609
19.1	L'idrogeno	610
	19.1.1 Preparazione ed usi,	611
	19.1.2 Proprietà generali,	612
	19.1.3 Composti,	612
19.2	Gruppo I A (Gruppo 1): metalli alcalini	613
	19.2.1 Proprietà generali,	613
	19.2.2 Preparazione degli elementi ed esempi di composti,	614
	19.2.3 Usi,	616
	19.2.4 Alcune anomalie del litio,	616
19.3	Gruppo II A (Gruppo 2): metalli alcalino-terrosi	617
	19.3.1 Proprietà generali,	618
	19.3.2 Fonti,	618
	19.3.3 Preparazione,	619
	19.3.4 Usi,	620
	19.3.5 Composti,	620
19.4	Gruppo III B (Gruppo 13)	622
	19.4.1 Proprietà generali,	622
	19.4.2 Fonti e usi,	624
	19.4.3 Preparazione,	624
	19.4.4 Composti,	625
19.5	Gruppo IV B (Gruppo 14)	627
	19.5.1 Proprietà generali,	628
	19.5.2 Fonti e preparazione,	630
	19.5.3 Usi,	632
	19.5.4 Composti,	632

19.6	Gruppo V B (Gruppo 15)	637
19.6.1	Proprietà generali, 637	
19.6.2	Fonti, 638	
19.6.3	Preparazione ed usi, 639	
19.6.4	Composti, 640	
19.7	Gruppo VI B (Gruppo 16)	647
19.7.1	Proprietà generali, 647	
19.7.2	Fonti e preparazione, 649	
19.7.3	Usi, 650	
19.7.4	Composti, 651	
19.8	Gruppo VII B (Gruppo 17)	656
19.8.1	Proprietà generali, 656	
19.8.2	Fonti e preparazione, 658	
19.8.3	Usi, 659	
19.8.4	Composti, 661	
19.9	Gruppo 0 (Gruppo 18): gas nobili	666
19.9.1	Proprietà generali, 666	
19.9.2	Usi, 667	
19.9.3	Composti, 668	
19.10	Elementi di transizione	669
19.10.1	Proprietà generali, 669	
19.10.2	Cromo: Cr, 672	
19.10.3	Manganese: Mn, 674	
19.10.4	Ferro: Fe, 676	
19.10.5	Gruppi I B e II B (Gruppi 11 e 12), 678	
19.11	Elementi di transizione interna: lantanidi e attinidi	679
19.11.1	Lantanidi o terre rare: proprietà generali e fonti, 679	
19.11.2	Attinidi, 681	
19.12	Composti di coordinazione	682
19.12.1	Nomenclatura dei complessi, 684	
19.12.2	Preparazione dei complessi, 686	
19.12.3	L'isomeria nei composti di coordinazione, 686	
19.12.4	Il legame nei composti di coordinazione, 691	
19.12.5	Energia di stabilizzazione del campo cristallino, 697	
	Esercizi e quesiti	698

CAPITOLO 20

Elementi di chimica organica 701

Introduzione	701
20.1 Il ruolo del carbonio	702
20.2 I composti binari tra carbonio e idrogeno: gli idrocarburi. Classificazione e generalità	703
20.2.1 Gli alcani, 703	
20.2.2 Gli alcheni, 708	
20.2.3 Gli alchini, 714	
20.2.4 Gli idrocarburi aromatici, 716	
20.3 Altre classi di composti: generalità	722
20.3.1 Alcoli, fenoli ed eteri, 722	
20.3.2 Aldeidi e chetoni, 725	
20.3.3 Acidi, esteri e anidridi, 727	
20.3.4 Carboidrati, 729	
20.3.5 Ammine e ammidi, 730	
20.4 Il petrolio	734
20.5 I polimeri	738
Esercizi e quesiti	746

CAPITOLO 21

Cenni di biochimica 749

Introduzione	749
21.1 La cellula: cenni sulla struttura e sulle funzioni principali	750
21.2 Gli amminoacidi e le proteine	752
21.3 Gli enzimi	759
21.4 I carboidrati	760
21.5 I lipidi	764
21.6 Gli acidi nucleici	768
21.7 L'energia della cellula. La molecola ATP	773
Esercizi e quesiti	775

CAPITOLO 22

La chimica e l'ambiente 777

Introduzione	777
22.1 Il ciclo dell'ossigeno	778
22.2 La combustione	779
22.3 Il ciclo del carbonio	780
22.4 Il ciclo dell'azoto	782
Esercizi e quesiti	784

Appendici 785

A1	Grandezze fisiche e unità di misura	785
A2	Sistema Internazionale delle unità di misura	787
A3	Dimensioni delle grandezze fisiche	789
A4	Sensibilità degli strumenti di misura. Precisione ed accuratezza delle misure	792
A5	Cifre significative e notazione esponenziale	793
A6	Tabelle	794

**Risoluzione di alcuni
degli esercizi proposti 815****Esercizi di ricapitolazione 869****Indice analitico 889**

Il sistema periodico

Introduzione

- 3.1** Proprietà chimiche degli elementi e loro periodicità
- 3.2** Rappresentazione del sistema periodico
- 3.3** La struttura della tavola periodica
- 3.4** Descrizione della tavola periodica
- 3.5** Proprietà periodiche degli elementi

3.5.1 Dimensioni atomiche

3.5.2 Energia di ionizzazione

3.5.3 Affinità elettronica

- 3.6** Proprietà metalliche, non metalliche e semimetalliche degli elementi

Esercizi e quesiti

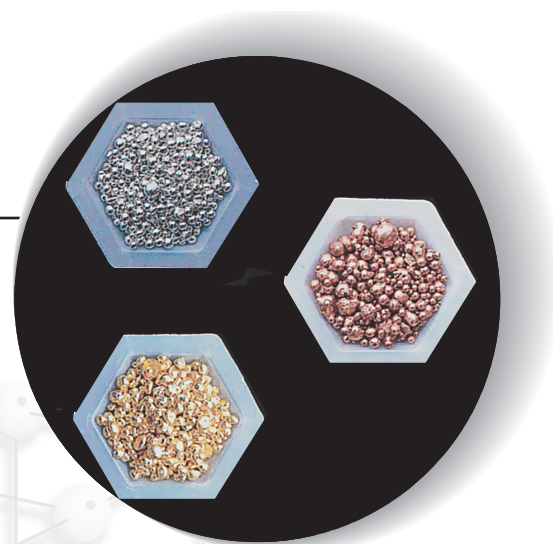
Introduzione

Alla fine del diciottesimo secolo, man mano che venivano scoperti nuovi elementi si notò che alcuni di essi presentavano proprietà e comportamenti simili. Ciò spinse i chimici a ricercare e proporre dei criteri che permettessero di classificare i vari elementi in maniera sistematica.

Oggi gli elementi vengono ordinati nella cosiddetta **tavola periodica**, che contiene tutti gli elementi naturali ed artificiali fino ad oggi conosciuti, disposti in funzione della loro configurazione elettronica e raggruppati a seconda delle somiglianze riscontrate tra le loro proprietà.

La periodicità delle proprietà chimiche e fisiche degli elementi è estremamente utile perché permette per esempio di fare delle previsioni sulla loro reattività chimica, sul tipo di reazioni a cui essi possono partecipare, sulle famiglie di composti che possono essere formati e sulla loro struttura.

In questo capitolo saranno illustrati i principi generali che hanno portato alla costruzione della moderna tavola periodica. Inoltre saranno presentate alcune grandezze e proprietà generali degli elementi che sono direttamente collegate alla loro posizione nella tavola periodica.



3.1 Proprietà chimiche degli elementi e loro periodicità

Il chimico tedesco J. W. Dobereiner fu uno dei primi ricercatori che tentò una classificazione periodica degli elementi. Egli aveva notato che esistevano parecchi gruppi di tre elementi, che definì **triadi**, che possedevano proprietà chimiche simili, come per esempio litio, sodio e potassio, cloro, bromo e iodio o calcio, stronzio e bario. Questo tipo di classificazione si dimostrò insufficiente e grossolana, ma servì da stimolo per approfondimenti e studi successivi.

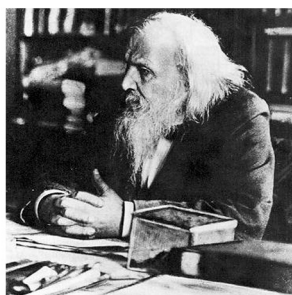
Nel 1863 l'inglese J. Newlands propose un altro criterio di classificazione, che chiamò **legge delle ottave**, basato sulla disposizione degli elementi in ordine crescente di peso atomico. Disponendo gli elementi in righe verticali di sette elementi ciascuna, le righe orizzontali venivano occupate da elementi con proprietà chimiche e fisiche analoghe. Questa teoria non ebbe tuttavia molta fortuna poiché presentava molte incongruenze e contraddizioni dovute al mancato inserimento degli elementi che non erano ancora stati scoperti.

Alcuni anni dopo, il russo D. I. Mendeleev e il tedesco L. Meyer, lavorando indipendentemente l'uno dall'altro, elaborarono un sistema di classificazione che si basava sulle relazioni tra le proprietà degli elementi e i rispettivi pesi atomici. In particolare Mendeleev elaborò una **tavola periodica** più completa poiché comprendeva elementi ancora non noti, dei quali riuscì a prevedere non solo l'esistenza ma anche le proprietà.

Mendeleev sistemò in una tabella gli elementi allora conosciuti, incolonnando in gruppi (o famiglie) quelli che avevano proprietà chimiche simili. Per rispettare la periodicità delle proprietà, riservò dei posti ad alcuni elementi ancora sconosciuti, che chiamò ekaboro, ekalluminio ed ekasilicio. Quando, negli anni seguenti, vennero scoperti lo scandio, il gallio e il germanio, si constatò che questi elementi avevano esattamente quelle proprietà che Mendeleev aveva previsto, ricavandole da quelle degli elementi vicini. Inoltre, usando la tavola periodica, Mendeleev fu in grado di correggere il peso atomico di alcuni elementi quali l'indio, il berillio e l'uranio.

La successiva scoperta dei gas nobili non provocò serie modificazioni nella tavola periodica, poiché questi elementi che avevano la caratteristica di non combinarsi con altri elementi,¹ furono sistemati facilmente in un gruppo a parte. Tuttavia la classificazione secondo il peso atomico crescente mostrava un'incongruenza nel caso di tellurio e iodio, le cui proprietà risultavano diverse da quelle degli altri elementi dei gruppi dove rispettivamente risultavano collocati. Per eliminare tale incongruenza, Mendeleev invertì la posizione dei due elementi, supponendo erroneamente che la loro massa atomica fosse stata determinata in modo poco accurato. In realtà nel sistema periodico esistono altri tre casi per i quali si verifica un'inversione dei pesi atomici e cioè Ar–K, Co–Ni e Th–Pa.

Queste apparenti anomalie vennero chiarite nel 1913 da G. J. Moseley, il quale dimostrò che le proprietà chimiche degli elementi non sono una funzione periodica del peso atomico bensì del **numero atomico**, cioè del numero delle cariche positive (i protoni) possedute dal nucleo atomico. Ordinando gli elementi in base al numero atomico crescente viene rispettata perfettamente la periodicità delle proprietà degli elementi. Il motivo per cui il peso atomico non procede sempre di pari passo con il numero atomico è dovuto al fatto che in natura gli elementi sono usualmente presenti come miscele di isotopi, che hanno lo stesso numero atomico ma diverso numero di massa. Il numero atomico viene usato come base della moderna definizione di **elemento chimico**, cioè **un insieme di atomi che hanno tutti lo stesso numero atomico**.



Dmitrij Ivanovič
Mendeleev
(1834-1907)

¹ Solo successivamente furono sintetizzati alcuni composti dei gas nobili, vedi pagina 666.

3.2 Rappresentazione del sistema periodico

Il sistema periodico è stato presentato negli anni sotto forme diverse. Nella Figura 3.1 è riportata la rappresentazione usata attualmente, detta a lunghi periodi, che venne proposta dal chimico danese J. Thomsen nel 1895: in essa gli elementi sono disposti in ordine di numero atomico crescente e sistemati in 7 file orizzontali chiamate **periodi**.

I periodi sono di lunghezza differente: il più corto comprende due elementi e il più lungo trentadue. Per evitare che lo schema della tavola periodica diventi eccessivamente lungo, separati dal corpo principale vi sono due periodi, che comprendono rispettivamente i 14 elementi che seguono il lantanio ($Z=57$) e i 14 elementi che seguono l'attinio ($Z=89$).

Il **primo periodo** contiene solamente gli elementi H ed He ed è chiamato **piccolissimo periodo**. Il secondo e il terzo periodo contengono otto elementi ciascuno: il **secondo periodo** contiene gli elementi dal Li al Ne ed è indicato come **primo periodo corto**; il **terzo periodo** comprende gli elementi dal Na all'Ar ed è chiamato **secondo periodo corto**.

A causa del riempimento degli orbitali di tipo d, il quarto e il quinto periodo consistono ciascuno di 18 elementi. Il **quarto periodo** comprende gli elementi dal K al Kr ed è chiamato **primo periodo lungo**. I primi due elementi e gli ultimi sei elementi del periodo assomigliano agli elementi che li precedono nei rispettivi gruppi. Invece i dieci elementi che vanno dallo Sc allo Zn non sono in relazione con gli altri elementi dei periodi precedenti e costituiscono la **prima serie di transizione**. Il **quinto periodo** è chiamato **secondo periodo lungo** e contiene gli elementi dal Rb allo Xe. I dieci elementi che vanno dall'Y al Cd costituiscono la **seconda serie di transizione**.

Il **sesto periodo** contiene 32 elementi dal Cs al Rn ed è chiamato **primo periodo molto lungo**. Dopo il La si ha il riempimento degli orbitali di tipo f, con 14 elementi che vanno dal Ce al Lu e che costituiscono la **prima serie di transizione interna**. Questi elementi sono detti **lantanidi** e sono caratterizzati dall'avere una spiccatissima somiglianza nelle loro proprietà chimiche e fisiche. Dopo il Lu riprende il riempimento degli orbitali d che termina con il Hg: questi elementi, assieme con La e i lantanidi, costituiscono la **terza serie di transizione**.

Il **settimo periodo** è largamente incompleto e contiene gli elementi che costituiscono la **seconda serie di transizione interna**. Questi elementi, chiamati **attinidi**, formano una serie del tutto analoga a quella dei lantanidi poiché sono caratterizzati dal riempimento di orbitali interni di tipo f. Con l'attinio comincia la **quarta serie di transizione** che contiene oltre a Th, Pa e U, i cosiddetti **elementi transuranici**, cioè quegli elementi che hanno un numero atomico superiore a quello dell'uranio ($Z = 92$). Tali elementi non esistono in natura e sono stati ottenuti artificialmente. Negli ultimi anni sono stati identificati elementi sino al numero atomico 118 (113 Nihonio, Nh; 114, Flerovio, Fl; 115 Moscovio, Mc; 116 Livermorio, Lv; 117 Tennessinio, Ts; 118 Oganessio, Og).

3.3 La struttura della tavola periodica

La caratteristica fondamentale della tavola periodica è la sistemazione degli elementi in modo tale che quelli con proprietà chimiche e fisiche simili si trovano in colonne verticali dette **gruppi**. Gli elementi appartenenti allo stesso gruppo sono caratterizzati dal fatto di avere lo stesso numero di elettroni esterni per cui la struttura del sistema periodico è una conseguenza diretta dell'ordine

Figura 3.1

Tavola periodica degli elementi

Elementi rappresentativi		Elementi di transizione																Elementi rappresentativi				Gas nobili						
1 IA																						18 0						
1 H	2 He																	13 IIB	14 IVB	15 VB	16 VIB	17 VIIB	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	3 IIIA	4 IVA	5 VA	6 VIA	7 VIIA	8 VIII	9 VIII	10 VIII	11 IB	12 IIB	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr					37 Rb	38 Sr					
37 Rb	38 Sr	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe					55 Cs	56 Ba					
55 Cs	56 Ba	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn					87 Fr	88 Ra					
87 Fr	88 Ra	89 Ac***	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og											
		Elementi di transizione interna																										
		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													

Metallici

Non metallici

Gas nobili

*Lantanidi

**Attinidi

con cui gli elettroni riempiono gli orbitali atomici. La lunghezza crescente dei periodi è dovuta all'aumento del numero di orbitali disponibili, al crescere del numero quantico principale n .

Il numero del periodo a cui appartiene un elemento corrisponde al valore del livello energetico dei suoi elettroni più esterni: lo zolfo appartiene al terzo periodo perché ha la configurazione $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

Negli elementi di transizione, gli orbitali d sono sempre preceduti dagli orbitali s che hanno un numero quantico principale superiore di un'unità: per esempio lo scandio ha la configurazione $4s^2 3d^1$. Invece, negli elementi di transizione interna, gli elettroni occupano progressivamente gli orbitali f che sono preceduti da un coefficiente di due unità inferiore al numero del periodo: il cerio, che fa parte dei lantanidi, appartiene al periodo con $n = 6$ ed ha la configurazione esterna $6s^2 4f^1 5d^1$.

La tavola comunemente usata è formata da gruppi numerati da I a 0, divisi in **gruppi principali** o **sottogruppi**. Per gli **elementi tipici** o **rappresentativi**, il numero del gruppo corrisponde al numero totale degli elettroni di valenza: ad esempio gli elementi del gruppo VII B hanno la configurazione elettronica esterna $ns^2 np^5$. Per gli **elementi di transizione**, il numero del sottogruppo, tranne poche eccezioni, coincide con il numero di elettroni presenti negli orbitali di tipo d .

Gli elementi corrispondenti ai gruppi del ferro, del cobalto e del nichel, vengono raggruppati in unico gruppo VIII, poiché esistono notevoli analogie di comportamento non solo tra elementi dello stesso gruppo ma anche tra quelli dello stesso periodo.

I lantanidi e gli attinidi, nei quali si ha il progressivo riempimento degli orbitali di tipo f , appartengono tutti al gruppo III A e sono chiamati **elementi di transizione interna**.

Alcuni gruppi hanno una denominazione propria: al gruppo I A appartengono i **metalli alcalini**, al gruppo I B i **metalli da conio**, al gruppo II A i **metalli alcalino-terrosi**. Il gruppo VI B è quello dei **calcogeni**, il gruppo VII B quello degli **alogeni** ed infine il gruppo 0 è detto dei **gas nobili**. Tutti i rimanenti gruppi prendono il nome dell'elemento con numero atomico più basso. I lantanidi sono pure detti **terre rare**.

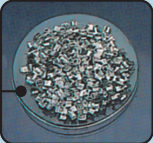
Recentemente la **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry) ha suggerito di numerare i gruppi da 1 a 18.

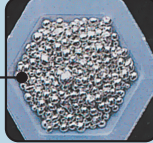
La conoscenza della posizione che un elemento occupa nella tavola periodica (vedi Figura 3.1) permette di ricavare facilmente la sua configurazione elettronica esterna. Ad esempio, il titanio (Ti), il cui numero atomico è 22, avrà la configurazione elettronica esterna $3d^2 4s^2$ poiché questo elemento appartiene al secondo gruppo della prima serie dei metalli transizionali. Per il bario (Ba), il cui numero atomico è 56, la configurazione elettronica esterna sarà $6s^2$ perché esso è il secondo elemento del sesto periodo, mentre l'antimonio (Sb), il cui numero atomico è 51, avrà la configurazione esterna $4d^{10} 5s^2 5p^3$ essendo il terzo tra gli elementi del quinto periodo che corrispondono al riempimento degli orbitali $5p$.

Alcuni elementi della tavola periodica




IA		IIA	
3 6,941 1 Li Litio	4 9,012182 2 Be Berillio		
11 22,989768 1 Na Sodio	12 24,3050 2 Mg Magnesio		
19 39,0983 1 K Potassio	20 40,078 2 Ca Calcio		
37 85,4678 1 Rb Rubidio	38 87,62 2 Sr Stronzio		
55 132,90543 1 Cs Cesio	56 137,327 2 Ba Bario		
87 (223) 1 Fr Francio	88 (226) 2 Ra Radio		



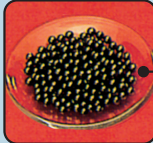
IB	
29 63,546 2,1 Cu Rame	11 107,8682 2,1 Ag Argento
79 196,96654 9,1 Au Oro	111 -- -- Rg Roentgenio





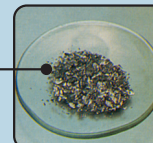


VB	
7 14,00674 5,4,3,2-3 N Azoto	15 30,973762 5,3-3 P Fosforo
33 74,92159 5,3-3 As Arsenico	51 121,760 5,3-3 Sb Antimonio
83 208,98037 5,3 Bi Bismuto	

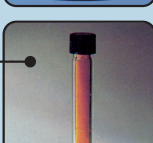






IVB	
6 12,011 4,2-2-4 C Carbonio	14 28,0855 4-4 Si Silicio
32 72,61 4,2 Ge Germanio	50 118,710 4,2 Sn Stagno
82 207,2 4,2 Pb Piombo	

VIB	
8 15,9994 -2,-1 O Ossigeno	16 32,066 6,4,2-2 S Zolfo
34 78,96 6,4-2 Se Selenio	52 127,60 6,4-2 Te Tellurio
84 (209) 6,4,2 Po Polonio	


VIIB	
9 18,9984032 -1 F Fluoro	17 35,4527 7,5,3,1-1 Cl Cloro
35 79,904 7,5,3,1-1 Br Bromo	53 126,90447 7,5,3,1-1 I Iodio
85 (210) 7,5,3,1-1 At Astatio	

3.4 Descrizione della tavola periodica

Come mostrato nella Figura 3.2, la tavola periodica può essere suddivisa in 4 blocchi principali, che prendono il nome dal tipo di orbitali occupati dagli elettroni più esterni.

I metalli alcalini e alcalino-terrosi appartengono al **blocco s** poiché corrispondono al riempimento degli orbitali **ns**. Gli elementi degli altri gruppi principali riempiono gli orbitali **np** per cui il loro insieme viene indicato come **blocco p**. Gli elementi di transizione costituiscono il **blocco d**, mentre gli elementi di transizione interna (lantanidi e attinidi) fanno parte del **blocco f**.

Occorre notare che l'idrogeno, seppure presenti un solo elettrone di tipo s, possiede proprietà completamente diverse da quelle degli elementi del gruppo I A. Al contrario l'elio, pur non possedendo elettroni di tipo p, presenta le stesse caratteristiche dei gas nobili del gruppo 0. Questi elementi, chiamati pure **gas inerti**, presentano strutture di particolare stabilità corrispondenti alla completa saturazione di tutti gli orbitali s e p corrispondenti ad un determinato valore del numero quantico principale. Per esempio la configurazione elettronica del Ne è $1s^2 2s^2 2p^6$, quella dell'Ar $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Queste configurazioni possono essere schematizzate come [Ne] e [Ar].

Esaminiamo con maggiore dettaglio la ripartizione degli elementi nei vari gruppi. Nel quarto periodo lo Sc ($Z=21$) ha proprietà diverse da quelle dell'Al poiché cominciano a riempirsi gli orbitali di tipo d. Con lo scandio comincia la prima serie degli elementi di transizione, caratterizzati da due elettroni in un orbitale 4s e dal progressivo riempimento degli orbitali di tipo 3d. Gli elementi di transizione mostrano alcune irregolarità nel riempimento degli orbitali **d** dovute al fatto che gli orbitali 4s e 3d, 5s e 4d, 6s e 5d hanno energie molto simili tra loro. Ad esempio il cromo ha la configurazione: [Ar] $4s^1 3d^5$ invece della prevista $4s^2 3d^4$ poiché la presenza di orbitali d completi o semicompleti dà luogo a configurazioni elettroniche di particolare stabilità, come confermato per esempio nel caso del rame, Cu: [Ar] $4s^1 3d^{10}$, del molibdeno, Mo: [Kr] $5s^1 4d^5$, dell'argento, Ag: [Kr] $5s^1 4d^{10}$, dell'oro, Au: [Xe] $6s^1 5d^{10}$. Con lo Zn gli orbitali 3d sono completamente riempiti e comincia il riempimento degli orbitali 4p: gli elementi dal Ga al Kr presentano quindi proprietà simili a quelle degli elementi dei corrispondenti gruppi del secondo e del terzo periodo. Nel quinto periodo con l'ittrio comincia il riempimento degli orbitali 4d ed inizia la seconda serie di elementi transizionali che finisce con il cadmio.

Nel sesto periodo, il Ce ($Z = 58$) ha proprietà molto simili a quelle del lantanio e dissimili da quelle del Ti e dello Zr. Ciò è dovuto al fatto che con il cerio inizia la prima serie degli elementi di transizione interna in cui vengono riempiti i 7 orbitali di tipo f che hanno energia inferiore a quella degli orbitali 5d.

Le somiglianze chimiche tra questi elementi sono molto marcate poiché i due orbitali esterni rimangono quasi immutati.

Dopo il Lu troviamo l'Hf con il quale inizia una normale serie di transizione. Questa serie si completa con il Hg, dopo il quale vengono riempiti gli orbitali 6p.

Nel settimo periodo l'attinio costituisce il primo membro della seconda serie degli elementi di transizione interna degli attinidi, che ricordano nelle loro proprietà il lantanio.

Per i lantanidi e gli attinidi si possono notare molte irregolarità nella distribuzione degli elettroni ed alcune configurazioni risultano incerte poiché le energie degli orbitali 6s, 4f e 5d o 7s, 5f e 6d sono simili tra loro. Nella Tabella 3.1 sono riportate le configurazioni elettroniche dei vari elementi.

Figura 3.2

Struttura a blocchi della tavola periodica.

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	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og		
												Blocco p							
												Blocco s							
												Blocco d							
												Blocco f							
		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	103 Lr			
		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				

Configurazione elettronica degli elementi nello stato fondamentale

1	H		1s ¹							60	Nd	Xe	4f ⁴		6s ²	
2	He		1s ²							61	Pm	Xe	4f ⁵		6s ²	
3	Li	He								62	Sm	Xe	4f ⁶		6s ²	
4	Be	He	2s ¹							63	Eu	Xe	4f ⁷		6s ²	
5	B	He	2s ²	2p ¹						64	Gd	Xe	4f ⁷	5d ¹	6s ²	
6	C	He	2s ²	2p ²						65	Tb	Xe	4f ⁹		6s ²	
7	N	He	2s ²	2p ³						66	Dy	Xe	4f ¹⁰		6s ²	
8	O	He	2s ²	2p ⁴						67	Ho	Xe	4f ¹¹		6s ²	
9	F	He	2s ²	2p ⁵						68	Er	Xe	4f ¹²		6s ²	
10	Ne	He	2s ²	2p ⁶						69	Tm	Xe	4f ¹³		6s ²	
11	Na	Ne	3s ¹							70	Yb	Xe	4f ¹⁴		6s ²	
12	Mg	Ne	3s ²							71	Lu	Xe	4f ¹⁴	5d ¹	6s ²	
13	Al	Ne	3s ²	3p ¹						72	Hf	Xe	4f ¹⁴	5d ²	6s ²	
14	Si	Ne	3s ²	3p ²						73	Ta	Xe	4f ¹⁴	5d ³	6s ²	
15	P	Ne	3s ²	3p ³						74	W	Xe	4f ¹⁴	5d ⁴	6s ²	
16	S	Ne	3s ²	3p ⁴						75	Re	Xe	4f ¹⁴	5d ⁵	6s ²	
17	Cl	Ne	3s ²	3p ⁵						76	Os	Xe	4f ¹⁴	5d ⁶	6s ²	
18	Ar	Ne	3s ²	3p ⁶						77	Ir	Xe	4f ¹⁴	5d ⁷	6s ²	
19	K	Ar			4s ¹					78	Pt	Xe	4f ¹⁴	5d ⁹	6s ¹	
20	Ca	Ar			4s ²					79	Au	Xe	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ¹	
21	Sc	Ar	3d ¹		4s ²					80	Hg	Xe	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	
22	Ti	Ar	3d ²		4s ²					81	Tl	Xe	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p ¹
23	V	Ar	3d ³		4s ²					82	Pb	Xe	4f ¹⁴	5d ¹	6s ²	6p ²
24	Cr	Ar	3d ⁵		4s ¹					83	Bi	Xe	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p ³
25	Mn	Ar	3d ⁵		4s ²					84	Po	Xe	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p ⁴
26	Fe	Ar	3d ⁶		4s ²					85	At	Xe	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p ⁵
27	Co	Ar	3d ⁷		4s ²					86	Rn	Xe	4f ¹⁴	5d ¹⁰	6s ²	6p ⁶
28	Ni	Ar	3d ⁸		4s ²					87	Fr	Rn			7s ¹	
29	Cu	Ar	3d ¹⁰		4s ¹					88	Ra	Rn			7s ²	
30	Zn	Ar	3d ¹⁰		4s ²					89	Ac	Rn		6d ¹	7s ²	
31	Ga	Ar	3d ¹⁰		4s ²	4p ¹				90	Th	Rn		6d ²	7s ²	
32	Ge	Ar	3d ¹⁰		4s ²	4p ²				91	Pa	Rn	5f ²	6d ¹	7s ²	
33	As	Ar	3d ¹⁰		4s ²	4p ³				92	U	Rn	5f ³	6d ¹	7s ²	
34	Se	Ar	3d ¹⁰		4s ²	4p ⁴				93	Np	Rn	5f ⁴	6d ¹	7s ²	
35	Br	Ar	3d ¹⁰		4s ²	4p ⁵				94	Pu	Rn	5f ⁶		7s ²	
36	Kr	Ar	3d ¹⁰		4s ²	4p ⁶				95	Am	Rn	5f ⁷		7s ²	
37	Rb	Kr			5s ¹					96	Cm	Rn	5f ⁷	6d ¹	7s ²	
38	Sr	Kr			5s ²					97	Bk	Rn	5f ⁹		7s ²	
39	Y	Kr	4d ¹		5s ²					98	Cf	Rn	5f ¹⁰		7s ²	
40	Zr	Kr	4d ²		5s ²					99	Es	Rn	5f ¹¹		7s ²	
41	Nb	Kr	4d ⁴		5s ¹					100	Fm	Rn	5f ¹²		7s ²	
42	Mo	Kr	4d ⁵		5s ¹					101	Md	Rn	5f ¹³		7s ²	
43	Tc	Kr	4d ⁵		5s ²					102	No	Rn	5f ¹⁴		7s ²	
44	Ru	Kr	4d ⁷		5s ¹					103	Lr					
45	Rh	Kr	4d ⁸		5s ¹					104	Rf					
46	Pd	Kr	4d ¹⁰							105	Db					
47	Ag	Kr	4d ¹⁰		5s ¹					106	Sg					
48	Cd	Kr	4d ¹⁰		5s ²					107	Bh					
49	In	Kr	4d ¹⁰		5s ²	5p ¹				108	Hs					
50	Sn	Kr	4d ¹⁰		5s ²	5p ²				109	Mt					
51	Sb	Kr	4d ¹⁰		5s ²	5p ³				110	Ds					
52	Te	Kr	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁴				111	Rg					
53	I	Kr	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁵				112	Cn					
54	Xe	Kr	4d ¹⁰		5s ²	5p ⁶				113	Nh					
55	Cs	Xe			6s ¹					114	Fl					
56	Ba	Xe			6s ²					115	Mc					
57	La	Xe		5d ¹	6s ²					116	Lv					
58	Ce	Xe	4f ¹	5d ¹	6s ²					117	Ts					
59	Pr	Xe	4f ³		6s ²					118	Og					

3.5 Proprietà periodiche degli elementi

Le proprietà chimiche e fisiche degli elementi sono determinate dalle loro configurazioni elettroniche e sono quindi funzione periodica del numero atomico. Alcune di queste proprietà, come le dimensioni atomiche, l'energia di ionizzazione e l'affinità elettronica, saranno presentate in questo capitolo e verrà inoltre spiegato qualitativamente come queste proprietà variano lungo un gruppo o un periodo della tavola periodica.

3.5.1 Dimensioni atomiche

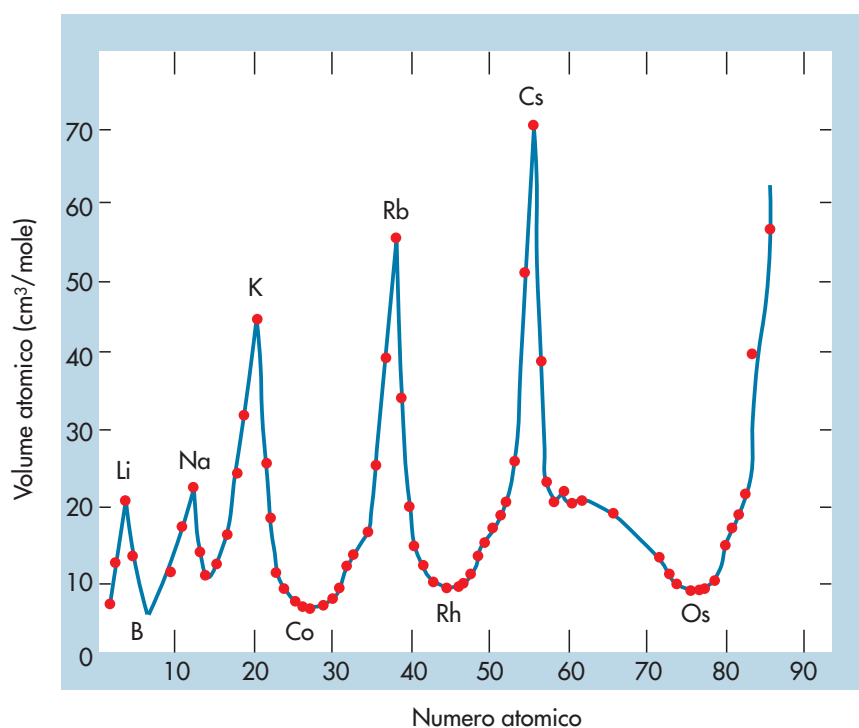
La determinazione delle dimensioni di un atomo non è un problema di facile risoluzione poiché la nube elettronica di un atomo non ha dei contorni esattamente definiti. Inoltre il raggio di un atomo può dipendere dal numero e dal tipo di atomi con cui è legato in un determinato composto.

Il **volume atomico** di un elemento può essere calcolato dividendo il suo peso atomico per la densità. Nel 1870 L. Meyer diagrammando i valori dei volumi atomici dei vari elementi in funzione del numero atomico rilevò una variazione periodica di questa grandezza. Come mostrato nella Figura 3.3, i volumi atomici risultano massimi per i metalli alcalini e hanno dei valori minimi per gli elementi centrali dei vari periodi. Il progressivo aumento dell'altezza dei massimi indica che il volume atomico degli elementi che appartengono allo stesso gruppo cresce al crescere del numero atomico.

Il volume atomico così calcolato è un'indicazione solo qualitativa delle dimensioni atomiche. Infatti la densità di un elemento dipende dalla temperatura e dalla sua struttura cristallina, per cui un elemento quale il carbonio, che può esistere sotto diverse forme cristalline (es. grafite e diamante), dovrebbe presentare paradossalmente valori diversi delle sue dimensioni.

Figura 3.3

Dipendenza del volume atomico degli elementi dal numero atomico.



I **raggi atomici** dei vari elementi possono essere ricavati misurando sperimentalmente le distanze tra i nuclei di due atomi uguali nei solidi o nelle molecole gassose. Considerando gli atomi come particelle sferiche, il valore del raggio atomico viene assunto pari alla metà della distanza tra i centri dei due atomi adiacenti (vedi Figura 3.4).

I raggi atomici dei vari elementi sono riportati nella Figura 3.5, dove i cerchi rappresentano le dimensioni relative degli atomi.

Per gli elementi dei gruppi principali, i raggi atomici aumentano procedendo dall'alto verso il basso lungo un gruppo e diminuiscono se ci si sposta da sinistra a destra lungo un periodo. Le variazioni delle dimensioni atomiche possono essere spiegate tenendo conto dell'attrazione che il nucleo esercita sugli elettroni e della repulsione reciproca che si verifica tra questi. Infatti, lungo un gruppo, l'aumento del numero atomico comporta un incremento del numero quantico principale, per cui gli elettroni esterni vengono a trovarsi ad una di-

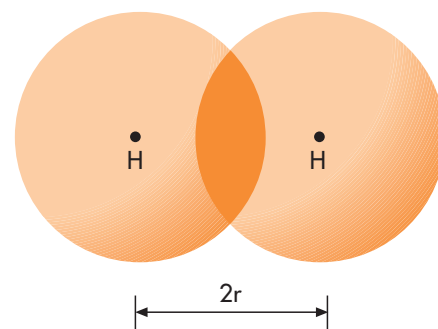


Figura 3.4

Distanza tra gli atomi e raggio atomico dell'idrogeno nella molecola H_2 .

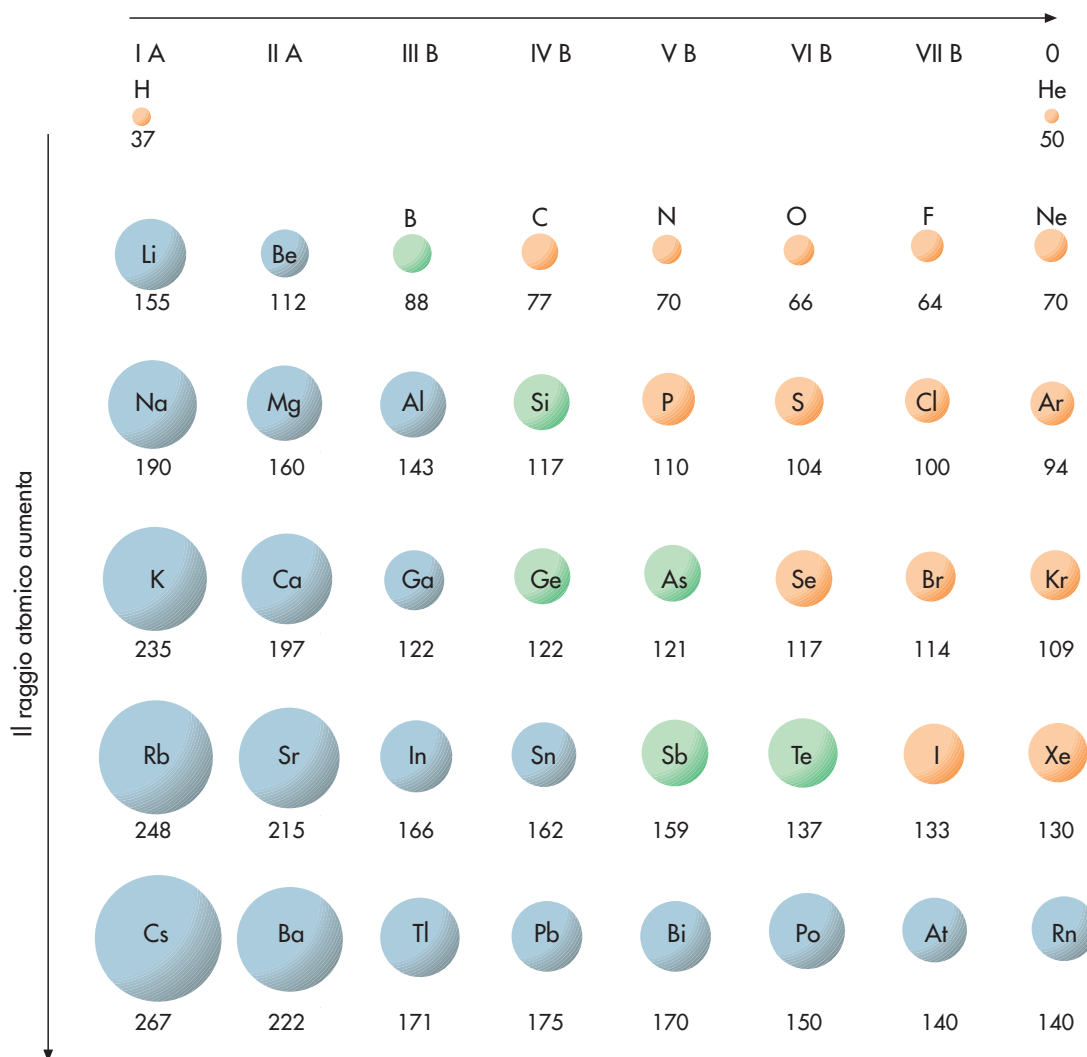
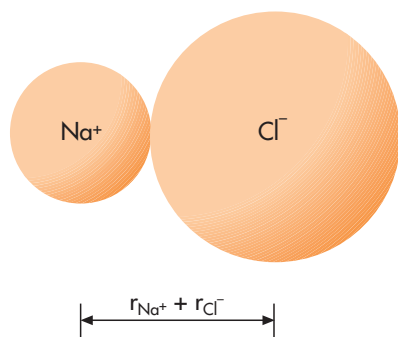


Figura 3.5

Raggi atomici di alcuni elementi, espressi in picometri ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$). Alcuni valori si riferiscono a raggi atomici covalenti nelle molecole X_2 . Si tenga conto che atomi uguali in composti diversi mostrano valori diversi del raggio atomico.

**Figura 3.6**

Distanza interionica e raggi ionici in un cristallo di NaCl.

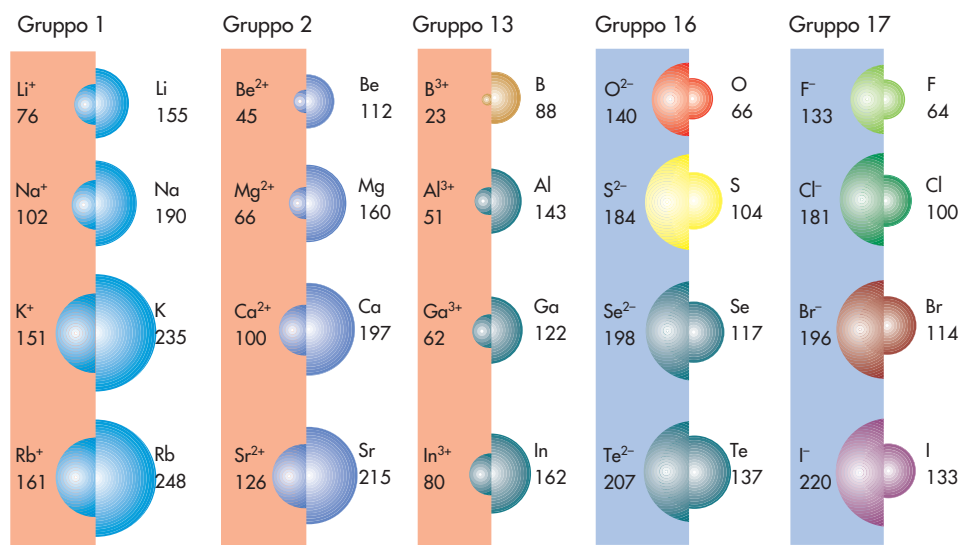
stanza maggiore dal nucleo e conseguentemente il raggio atomico cresce. Spostandosi lungo un periodo non si ha variazione del numero quantico principale, ma l'aumento della carica nucleare determina una maggiore attrazione degli elettroni di valenza da parte del nucleo per cui si ha contrazione del volume atomico dell'atomo e conseguente diminuzione del suo raggio.

Gli elementi delle serie di transizione non presentano variazioni notevoli dei raggi atomici con il numero atomico. Questo comportamento può essere spiegato tenendo conto che il progressivo aumento della carica nucleare risulta bilanciato dall'azione schermante esercitata dagli elettroni più interni di tipo d sugli elettroni più esterni di tipo s.

La perdita o l'acquisto di un elettrone da parte di un atomo lo trasforma in una particella carica positivamente o negativamente, che prende il nome di **ione** (gli ioni positivi vengono chiamati **cationi**, quelli negativi **anioni**). Come mostrato nella Figura 3.6, i **raggi ionici** dei vari elementi possono essere ottenuti assumendo che la distanza tra i nuclei degli ioni adiacenti in un cristallo ionico (vedi Capitolo 4) sia pari alla somma dei raggi del catione e dell'anione.

Le dimensioni di un atomo sono determinate dalle forze di attrazione esercitate sugli elettroni esterni dalla carica nucleare effettiva, Z_{eff} . L'entità di Z_{eff} dipende dalla carica nucleare positiva e dall'azione schermante degli elettroni più interni. Quando un atomo è trasformato in ione positivo, si ha una contrazione del suo volume poiché si verifica un aumento netto della carica nucleare effettiva dovuto alla diminuzione del numero degli elettroni. Al contrario uno ione negativo è sempre più grande dell'atomo neutro dal quale deriva, poiché vi è una diminuzione della carica effettiva del nucleo. Nella Figura 3.7 è mostrato un confronto tra le dimensioni di alcuni atomi e dei loro ioni.

Anche i raggi ionici, come i raggi atomici, mostrano variazioni regolari con il numero atomico. Il raggio ionico aumenta quando ci si sposta verso il basso lungo un gruppo poiché gli elettroni si trovano a distanze via via crescenti dal nucleo.

**Figura 3.7**

Dimensioni relative di atomi e ioni.

TABELLA 3.2 Raggi di ioni positivi e negativi isoelettronici

ione	F ⁻	Na ⁺	Cl ⁻	K ⁺	Br ⁻	Rb ⁺
Raggio ionico (in pm)	133	102	181	151	196	161

Confrontando ioni positivi e negativi con lo stesso numero di elettroni (F⁻ ed Na⁺, Cl⁻ e K⁺, Br⁻ e Rb⁺) si osserva che il raggio dello ione negativo è più grande poiché la sua carica nucleare per elettrone è più piccola e di conseguenza la nuvola elettronica risulta più espansa (Tabella 3.2).

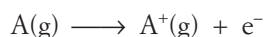
Al contrario se consideriamo una serie di ioni positivi isoelettronici, cioè una serie di ioni aventi lo stesso numero di elettroni (Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺), il raggio ionico diminuisce all'aumentare del numero atomico poiché cresce progressivamente la carica nucleare per elettrone (Tabella 3.3).

TABELLA 3.3 Raggi di ioni positivi isoelettronici

ione	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺
Raggio ionico (in pm)	102	66	51

3.5.2 Energia di ionizzazione

Si definisce **energia di ionizzazione** l'energia necessaria per allontanare uno degli elettroni più esterni a distanza infinita da un atomo isolato che si trova allo stato gassoso, trasformandolo in uno ione positivo:



L'energia di ionizzazione fornisce una misura della forza con cui un atomo lega l'elettrone, per cui in definitiva dà una misura quantitativa della stabilità della struttura elettronica dell'atomo isolato.

L'energia richiesta per allontanare il primo elettrone è detta **energia di prima ionizzazione**, quella necessaria per allontanare un secondo elettrone **energia di seconda ionizzazione**, e così via.

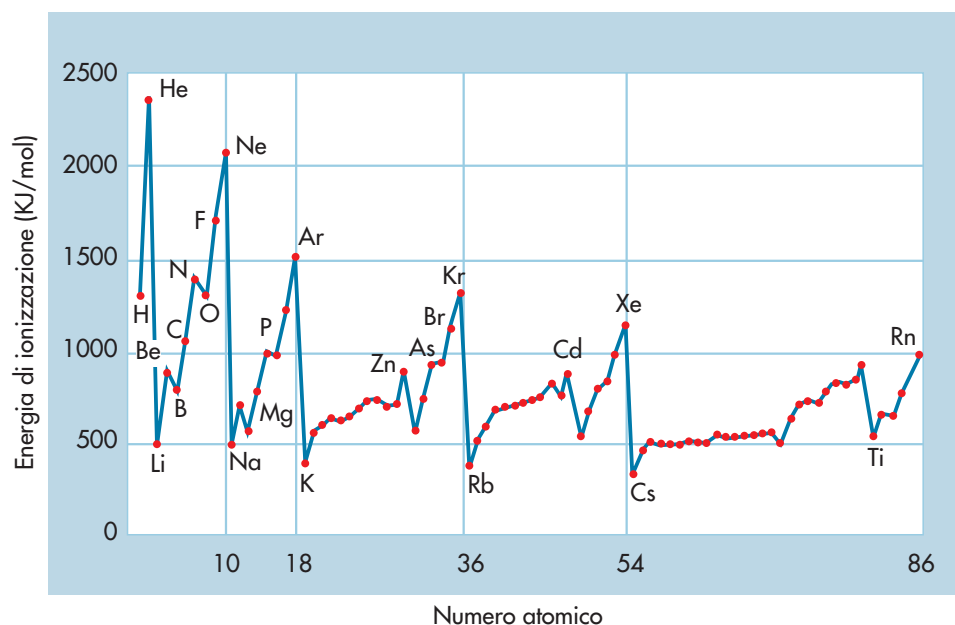
L'energia di ionizzazione, **EI**, viene riferita ad una mole di atomi e viene espressa in **kJ • mol⁻¹**. Nella Tabella 3.4 sono riportate le energie di prima ionizzazione per molti degli elementi della tavola periodica.

L'energia di ionizzazione varia periodicamente con il numero atomico. Come si può osservare nella Figura 3.8, tranne alcune eccezioni, l'energia di ionizzazione aumenta da sinistra verso destra lungo un periodo per poi diminuire bruscamente quando comincia il periodo successivo.

TABELLA 3.4 Energie di prima ionizzazione (EI), affinità elettroniche (AE) ed elettronegatività (x) degli elementi *

1 H EI AE x	2 He 2372 —																
3 Li EI AE x	4 Be 900 +18,4 1,57	5 B 799 -31,8 2,04	6 C 1088 -119,7 2,55	7 N 1406 -4,6 3,04	8 O 1314 -141,8 3,44	9 F 1682 -349,4 3,98	10 Ne 2080 —										
11 Na EI AE x	12 Mg 736 1,31	13 Al 577 -50,2 1,61	14 Si 787 -138,1 1,90	15 P 1063 -75,3 2,19	16 S 1000 -199,6 2,58	17 Cl 1255 -356,1 3,16	18 Ar 1519 —										
19 K EI AE x	20 Ca 590 1,00	21 Sc 632 1,36	22 Ti 661 1,54	23 V 653 1,63	24 Cr 653 1,66	25 Mn 715 1,55	26 Fe 761 1,8	27 Co 757 1,88	28 Ni 736 1,91	29 Cu 745 1,90	30 Zn 904 1,65	31 Ga 577 1,81	32 Ge 782 2,01	33 As 966 2,18	34 Se 941 2,55	35 Br 1142 -333,0 2,96	36 Kr 1351 —
37 Rb EI AE x	38 Sr 548 0,95	39 Y 636 1,22	40 Zr 669 1,33	41 Nb 653 1,6	42 Mo 695 2,16	43 Tc 699 1,9	44 Ru 724 2,28	45 Rh 745 2,2	46 Pd 803 2,20	47 Ag 732 1,93	48 Cd 866 1,69	49 In 556 1,78	50 Sn 707 1,96	51 Sb 833 2,05	52 Te 870 2,10	53 I 1008 -304,2 2,66	54 Xe 1351 —
55 Cs EI AE	56 Ba 502 0,89	57 La 540 1,10	72 Hf 531 1,3	73 Ta 577 1,5	74 W 770 2,36	75 Re 761 1,9	76 Os 841 2,2	77 Ir 887 2,2	78 Pt 866 2,28	79 Au 891 2,54	80 Hg 1008 2,00	81 Tl 590 2,04	82 Pb 715 2,33	83 Bi 774 2,02	84 Po — 2,0	85 At — 2,2	86 Rn 1038 —

* EI ed AE sono espresse in kilojoule per mole; x è l'elettronegatività di Pauling.

**Figura 3.8**

Valori delle energie di ionizzazione degli elementi in funzione del numero atomico.

Gli elementi che presentano i più alti valori di energia di ionizzazione sono i gas nobili, mentre quelli con i valori più bassi sono i metalli alcalini. L'elio possiede il valore massimo dell'energia di ionizzazione mentre il cesio presenta il valore più basso.

Gli alti valori delle energie di ionizzazione degli elementi del gruppo 0 indicano una configurazione particolarmente stabile dalla quale è molto difficile rimuovere un elettrone. Invece i bassi valori delle energie di ionizzazione riscontrati per i metalli alcalini sono correlati con una struttura particolarmente stabile degli ioni che si ottengono per rimozione di un elettrone, cioè la stessa configurazione dei gas nobili.

L'aumento dei valori dell'energia di ionizzazione lungo un periodo è giustificato dall'aumento costante della carica nucleare al crescere del numero atomico e dalla continua diminuzione delle dimensioni atomiche. Infatti, l'aumento della forza di attrazione e la maggiore vicinanza al nucleo rendono sempre più difficile l'allontanamento dell'elettrone.

L'energia di ionizzazione dell'elio è superiore a quella dell'idrogeno poiché l'aumentata carica nucleare rende più difficile allontanare un elettrone dall'atomo di He. Invece l'energia di ionizzazione del litio (avente configurazione elettronica $1s^2 2s^1$), è notevolmente più bassa di quella dell'elio ($1s^2$) poiché l'elettrone che occupa l'orbitale $2s$ è parzialmente schermato dall'interazione con il nucleo degli elettroni dell'orbitale $1s$. Un analogo effetto di schermo si verifica quando l'orbitale $2s$ è completamente riempito, per cui l'energia di ionizzazione del boro ($1s^2 2s^2 2p^1$) risulta inferiore a quella del berillio ($1s^2 2s^2$).

L'energia di ionizzazione dell'ossigeno ($1s^2 2s^2 2p^4$) è più bassa di quella dell'azoto ($1s^2 2s^2 2p^3$) poiché la repulsione tra due elettroni che occupano lo stesso orbitale di tipo p è sufficiente ad annullare l'effetto dell'aumento della carica nucleare e della diminuzione del raggio atomico. Introducendo altri elettroni, come nel caso del fluoro e del neon, l'aumentata carica nucleare prevale sulla repulsione fra gli elettroni che occupano lo stesso orbitale.

Procedendo dall'alto verso il basso lungo un gruppo si osserva una progressiva diminuzione dei valori dell'energia di ionizzazione. Ciò è una conseguenza dell'aumento del numero quantico principale che corrisponde ad una maggiore distanza dell'elettrone dal nucleo.

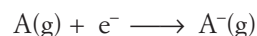
All'interno delle serie di transizione non vi sono notevoli differenze tra i valori dell'energia di ionizzazione poiché gli elementi non presentano variazioni notevoli dei raggi atomici. Bisogna osservare che le configurazioni elettroniche, nelle quali orbitali d o f sono completamente occupati da elettroni con lo stesso spin (d^5 o f^7), sono molto più stabili di configurazioni contenenti un elettrone in più o in meno rispetto a questo numero.

Nel sesto periodo le energie di ionizzazione dei metalli di transizione sono più alte di quelle dei corrispondenti elementi del quarto e del quinto periodo. Ciò è spiegato dalla comparsa dei quattordici elementi appartenenti alle terre rare che riempiono gli orbitali 4f prima che si inizi il riempimento degli orbitali 5d. Le maggiori energie di ionizzazione dei metalli della terza serie di transizione riflettono quindi l'aumento della carica nucleare dovuto all'inserimento dei lantanidi.

L'energia di seconda ionizzazione di un elemento è sempre maggiore della prima perché il secondo elettrone viene rimosso da uno ione positivo invece che da un atomo neutro. Nel caso dei metalli alcalini (gruppo I A) l'energia di seconda ionizzazione è di gran lunga più elevata di quella di prima ionizzazione in quanto il secondo elettrone viene strappato ad uno ione che ha la configurazione stabile di un gas nobile. Al contrario gli elementi del secondo gruppo hanno i più bassi valori di energia di seconda ionizzazione perché perdendo i due elettroni esterni raggiungono la configurazione elettronica del gas nobile che li precede nel sistema periodico.

3.5.3 Affinità elettronica

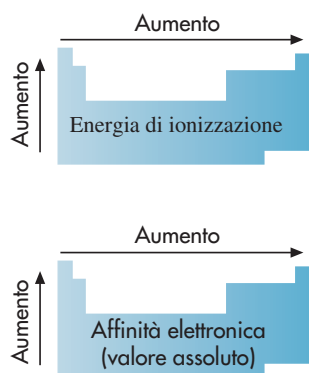
Per determinare le proprietà chimiche di un elemento è importante conoscere anche la sua tendenza ad assumere elettroni. Essa è misurata dall'**affinità elettronica** che è definita come l'energia che viene liberata da un atomo neutro isolato allo stato gassoso quando esso acquista un elettrone in uno degli orbitali esterni vuoti o semivuoti, trasformandosi in uno ione negativo:



Non è facile misurare sperimentalmente l'affinità elettronica dei vari elementi, per cui i suoi valori sono ottenuti in maniera indiretta e sono spesso affetti da incertezze non trascurabili.

Come l'energia di ionizzazione, anche l'affinità elettronica viene riferita ad una mole di atomi e si esprime generalmente in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Nella Tabella 3.4 sono riportati i valori di affinità elettronica, **AE**, per quegli elementi per i quali è stato possibile determinarla con una certa precisione. Occorre notare che le affinità elettroniche possono essere espresse sia da numeri negativi che positivi. In quest'ultimo caso, l'affinità elettronica non misura una tendenza dell'elettrone ad unirsi all'atomo, ma piuttosto una difficoltà che si incontra quando un elettrone viene acquistato da un atomo. Elevati valori negativi dell'affinità elettronica indicano quindi un'elevata tendenza dell'elemento ad assumere un elettrone.

L'andamento periodico dell'affinità elettronica in valore assoluto è legato a quello corrispondente delle energie di ionizzazione. Infatti, muovendosi lungo un periodo da sinistra verso destra, i valori dell'affinità elettronica generalmente aumentano così come accade spostandosi dal basso verso l'alto lungo un gruppo.



Il modo in cui variano l'energia di ionizzazione (sopra) e l'affinità elettronica in valore assoluto (sotto) all'interno della tavola periodica.

In generale, elementi che hanno lo strato più esterno occupato da pochi elettroni come il potassio o il calcio, o completo come il neon, hanno bassi valori delle affinità elettroniche (in valore assoluto). Gli alogeni hanno invece alti valori di affinità elettronica poiché tendono facilmente ad assumere un elettrone per acquistare la configurazione elettronica del gas nobile che li segue.

Per quanto riguarda l'andamento lungo un gruppo vi sono alcune eccezioni alla tendenza generale riportata sopra. Per esempio nel gruppo VII B il fluoro presenta un'affinità elettronica più piccola di quella del cloro. Ciò può essere spiegato tenendo conto del piccolo volume atomico del fluoro, per cui le repulsioni reciproche tra gli elettroni diventano particolarmente significative quando si aggiunge un elettrone a quelli già presenti in uno spazio relativamente piccolo. Invece l'affinità elettronica diminuisce normalmente passando dal cloro allo iodio, poiché avendo questi elementi volumi atomici maggiori, l'effetto della repulsione elettronica risulta nettamente inferiore.

Un analogo ragionamento può essere fatto per l'ossigeno, il cui valore di affinità elettronica è particolarmente basso rispetto agli altri elementi del gruppo VI B.

3.6 Proprietà metalliche, non metalliche e semimetalliche degli elementi

La maggior parte degli elementi del sistema periodico è costituita da **metalli**, cioè sostanze solide caratterizzate da buona conducibilità elettrica e termica, e che presentano un'elevata malleabilità (capacità di essere ridotti in lamine sottili) e duttilità (capacità di essere tirati in fili). I metalli sono caratterizzati dalla possibilità di poter esistere in soluzione acquosa come ioni semplici positivi idratati (ad esempio Na^+ , Fe^{2+} , Al^{3+}).

Le proprietà fisiche dei metalli sono molto variabili: per esempio il ferro ed il cromo sono molto duri, il rame ed il piombo piuttosto teneri ed i metalli alcalini così teneri che possono addirittura essere tagliati con un coltello. Il mercurio è l'unico metallo liquido (punto di fusione: -39°C), mentre il tungsteno fonde a 3400°C (per queste caratteristiche il mercurio è usato come liquido termometrico e il tungsteno come filamento delle comuni lampadine ad incandescenza).

I **non metalli** sono elementi che conducono male sia l'elettricità che il calore. Essi sono relativamente pochi e occupano i gruppi a destra della tavola periodica con l'eccezione dell'idrogeno che è comunemente posizionato in corrispondenza del gruppo I A. I non metalli, al contrario dei metalli, possono essere presenti in soluzione acquosa al più come ioni semplici negativi idratati (S^{2-} , Cl^-) o positivi solo se accoppiati a qualche altro elemento (esempio NH_4^+).

I non metalli sono prevalentemente allo stato gassoso a temperatura ambiente tranne il bromo che è liquido e lo iodio, lo zolfo e il fosforo che sono solidi.

I **semimetalli** sono elementi che presentano sia proprietà metalliche che non metalliche. Alcuni di essi, come il silicio e il germanio, sono dei **semiconduttori** in quanto presentano una conduzione elettrica intermedia tra quella dei metalli (conduttori) e quella dei non metalli (isolanti). Questi due elementi sono particolarmente impiegati come componenti di strumenti elettronici.

Secondo Sanderson, con l'eccezione dell'idrogeno, sono **metalli** tutti quegli elementi che possiedono nel livello energetico più esterno un numero di elettroni m uguale o minore del numero n del periodo a cui appartengono: Na ($n - m = 3 - 1 = 2$), Al ($n - m = 3 - 3 = 0$), Fe ($n - m = 4 - 3 = 1$). Sono **semimetalli** quegli elementi che hanno nel livello energetico più esterno un numero di elettroni maggiore o minore di una o due unità del numero quantico principale: Si ($m - n = 4 - 3 = 1$), Se ($m - n = 6 - 4 = 2$). Sono **non metalli** l'idrogeno e tutti gli altri elementi restanti: O ($m - n = 6 - 2 = 4$), Br ($m - n = 7 - 4 = 3$).

I tipici metalli sono gli elementi dei gruppi I A (metalli alcalini), II A (metalli alcalini–terrosi) e gli elementi di transizione. Sono non metalli gli elementi dei gruppi VI B (calcogeni), VII B (alogeni) e 0 (gas nobili). Gli elementi semimetallici fanno parte dei rimanenti gruppi.

I metalli, e in particolare quelli dei gruppi I A e II A, presentano in genere bassi valori di energia di ionizzazione e di affinità elettronica, per cui hanno molta tendenza a cedere elettroni e a trasformarsi in cationi (ioni positivi). Al contrario i non metalli (soprattutto quelli dei gruppi VI B e VII B), hanno grande tendenza ad acquistare elettroni e quindi a trasformarsi in anioni (ioni negativi).

Gli elementi del gruppo 0 hanno configurazioni elettroniche molto stabili per cui esistono come gas monoatomici poco reattivi (solo alcuni di essi possono formare composti in particolari condizioni sperimentali).

Il carattere metallico degli elementi diminuisce se ci si sposta da sinistra verso destra lungo un periodo (escludendo gli elementi di transizione che mostrano tutti proprietà metalliche), aumenta al crescere del peso atomico lungo lo stesso gruppo ($\text{Bi} > \text{Sb} > \text{As}$) e diminuisce all'aumentare del numero di ossidazione (vedi Capitolo 6). Per esempio, se consideriamo il gruppo IV B, il carbonio è un tipico non metallo, il silicio ed il germanio sono semimetalli, mentre lo stagno ed il piombo hanno caratteristiche metalliche. Tracciando una linea a zig zag sotto B, Si, As, Te e At, gli elementi a sinistra di questa linea sono metalli, quelli a destra non metalli, mentre quelli lungo la linea o ad essa adiacenti (Ge, Sb e Po) sono semimetalli.

Esercizi e Quesiti

- 3.1 Il sistema periodico è basato sul peso atomico o sul numero atomico crescente?
- 3.2 Come si chiamano gli elementi la cui configurazione elettronica prevede il riempimento degli orbitali 4f?
- 3.3 Quanti sono gli elementi della prima serie di transizione e qual è la loro struttura elettronica generale?
- 3.4 Il tellurio fa parte del V periodo e del gruppo VI B. Descrivere la sua struttura elettronica esterna.
- 3.5 Il carbonio ($Z = 6$) ha potenziale di ionizzazione pari a 1088 kJ/mol. Dire se il piombo ($Z = 82$), che fa parte dello stesso gruppo, ha un potenziale di ionizzazione maggiore o minore di quello del carbonio.
- 3.6 Lo iodio ($Z = 53$) ha affinità elettronica (in valore assoluto) pari a circa 304 kJ/mol. Dire se il cloro ($Z = 17$), che fa parte dello stesso gruppo, ha affinità elettronica maggiore o minore di quella dello iodio.
- 3.7 Dire dei seguenti elementi: a) Na, b) Br, c) Cu, d) Pb, qual è un tipico non metallo. Dire inoltre se il carattere non metallico aumenta, diminuisce o resta costante man mano che aumenta il numero atomico lungo un periodo. Dire inoltre, nell'ambito del gruppo V B che comprende N, P, As, Sb e Bi, quale elemento ha carattere metallico.
- 3.8 Quale dei seguenti elementi è un metallo alcalino: Mg, H, Cs, Al, Ag?
- 3.9 Quali sono i non metalli che si presentano come gas monoatomici?
- 3.10 Quale dei seguenti elementi è un alogeno: Ca, I, Zn, Cu, He?
- 3.11 Quali dei seguenti elementi presentano caratteristiche metalliche più spiccate: Ne, Na, O, Cl, Al, Ca, C, Ge, Si?
- 3.12 Distinguere chiaramente tra gruppo e periodo di elementi nella tavola periodica.
- 3.13 Citare tre proprietà che variano all'interno di un gruppo di elementi e giustificare queste variazioni.
- 3.14 Perché i raggi atomici aumentano scendendo lungo un gruppo della tavola periodica?
- 3.15 Indicare il motivo della piccola variazione dei raggi atomici lungo una serie di transizione.
- 3.16 Ordinare i seguenti cationi secondo l'ordine crescente dei loro raggi ionici e giustificare la variazione:



- 3.17 Ordinare i seguenti anioni secondo l'ordine crescente dei loro raggi ionici e giustificare la variazione:
 - a) F^- , Br^- , I^- , Cl^- ;
 - b) O_2^- , N_3^- , F^- .
- 3.18 L'energia di ionizzazione è stata associata al processo di perdita di un elettrone, mentre l'affinità elettronica all'acquisto di un elettrone. Quali similitudini esistono tra queste grandezze?
- 3.19 I raggi ionici dei cationi dei lantanidi trivalenti diminuiscono lungo la serie. Giustificare questo fatto.
- 3.20 Gli elementi di uno stesso gruppo hanno proprietà chimiche simili. Sapendo che il calcio e il magnesio formano composti come CaO , CaCl_2 , MgO e MgBr_2 , prevedere le formule dei composti formati da:
 - a) bario e zolfo;
 - b) bario e bromo.

- 3.21 Spiegare perché l'energia di prima ionizzazione del potassio ($419 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) è minore di quella del rame ($745 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), anche se la ionizzazione in entrambi i casi coinvolge l'unico elettrone $4s$.
- 3.22 In termini generali, l'energia di prima ionizzazione cresce spostandosi verso destra lungo un periodo. I valori, in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, dal Li al F sono: Li (520), Be (899), B (801), C (1086), N (1402), O (1314), F (1681) e Ne (2081). Spiegare le anomalie osservate.
- 3.23 Spiegare perché per l'alluminio lo stato $3+$ è molto stabile al contrario del magnesio.
- 3.24 Ordinare secondo il volume crescente H , H^+ e H^- .
- 3.25 L'elettrone $1s^1$ strappato all'idrogeno quando questo elemento si ionizza, è dello stesso tipo di quello ceduto dall'elio nel corso della sua seconda ionizzazione. Le energie coinvolte in questi due processi saranno uguali o diverse?

M. Schiavello • L. Palmisano

Fondamenti di Chimica

Accedi all'ebook e ai contenuti digitali > Espandi le tue risorse > con un libro che **non pesa** e si **adatta** alle dimensioni del tuo **lettore**



All'interno del volume il **codice personale** e le istruzioni per accedere alla versione **ebook** del testo e agli ulteriori servizi. L'accesso alle risorse digitali è **gratuito** ma limitato a **18 mesi dalla attivazione del servizio**.

