

PROPRIETA' MAGNETICHE



Proprietà magnetiche della materia

L'elettrone è un piccolo magnete; un elettrone singolo (spaiato) in un orbitale conferisce una proprietà magnetica attiva all'elemento

L'intenso e permanente magnetismo osservato negli oggetti di ferro è detto **FERROMAGNETISMO** ed è dovuto all'allineamento degli spin elettronici di molti atomi di ferro

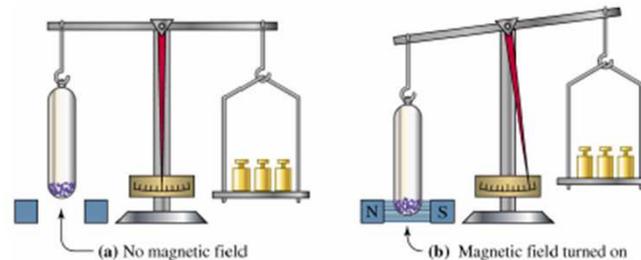
I materiali non ferromagnetici possono essere

Paramagnetici

Diamagnetici

Il **paramagnetismo** è un effetto più debole del ferromagnetismo

Una sostanza paramagnetica è una sostanza che è debolmente attratta da un campo magnetico e questa attrazione è generalmente dovuta alla presenza di elettroni spaiati



Es: i metalli alcalini (conf. elettr. esterna s^1) allo stato di vapore sono costituiti da atomi con un e spaiato; anche l'ossigeno liquido è composto di molecole paramagnetiche

Una sostanza diamagnetica è una sostanza che non viene attratta da un campo magnetico o che è lievemente respinta da tale campo

Le sostanze diamagnetiche generalmente hanno soltanto elettroni appaiati

Es: si osserva che Hg allo stato di vapore è diamagnetico. La sua configurazione $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$ presenta solo elettroni appaiati

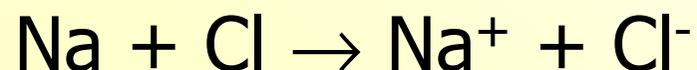
Non è semplice *prevedere il magnetismo*:

Nei polimeri gli elettroni si posizionano con *spin appaiati* in legami chimici; questo fa perdere il paramagnetismo e molte sostanze macroscopicamente si comportano come se fossero diamagnetiche

*Es: atomi di carbonio allo stato gassoso sono paramagnetici
(il carbonio aggregato, grafite o diamante, no)*

REAZIONI DI OSSIDORIDUZIONE

Reazioni che implicano **scambio di elettroni** tra i reagenti



la reazione può essere scomposta in due stadi:



semi-reazione di **ossidazione (perdita di elettroni)**



semi-reazione di **riduzione (acquisto di elettroni)**

Numero di ossidazione: è un numero convenzionale corrispondente alla ipotetica carica che ogni atomo presente in una molecola acquisterebbe se la coppia di elettroni di legame appartenesse solo all'elemento più elettronegativo



Elettroni di legame



Un elettrone in meno = + 1

Un elettrone in più = - 1

Regole per trovare il n° di ossidazione

- ❖ Il numero di ossidazione di un elemento è **zero**
- ❖ La somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi di una sostanza neutra è **zero**
- ❖ La somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi di uno ione è uguale alla **carica dello ione stesso**
- ❖ Il numero di ossidazione dell'idrogeno è sempre **+ 1**,
tranne negli idruri metallici (-1)

Regole per trovare il n° di ossidazione

- ❖ L'ossigeno ha quasi sempre numero di ossidazione **-2** tranne nei perossidi in cui ha numero di ossidazione **-1**
- ❖ Il numero di ossidazione dei metalli alcalini nei composti è sempre **+ 1** e quello degli alcalino-terrosi è **+ 2**
- ❖ Gli alogeni nei composti quando non sono combinati con ossigeno o loro stessi hanno numero di ossidazione **-1**

Quando in una reazione una specie si ossida un'altra specie deve per forza ridursi

Un **agente ossidante** é una specie che ossida altre **specie** quindi si riduce

Un **agente riducente** é una specie che riduce altre **specie** e quindi si ossida



Reazione di ossidoriduzione ?

1. Assegno i numeri di ossidazione

in SnO₂: ogni O ha -2 → Sn non può essere che +4

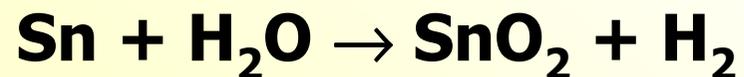
per H₂: ogni H ha 0

per Sn: Sn possiede numero di ossidazione 0

in H₂O: O è -2 e ogni H +1

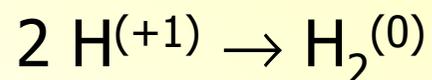
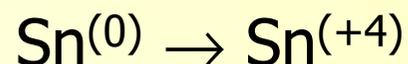
2. Se c'è variazione di numero di ossidazione siamo davanti ad una reazione redox

Bilanciare la reazione redox:

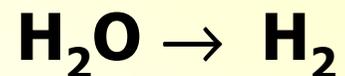
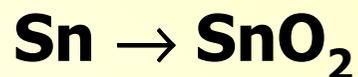


a. Individuare le specie che si ossidano e le specie che si riducono

Gli elementi che cambiano stato di ossidazione sono

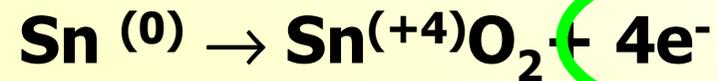


Le due semi-reazioni sono:



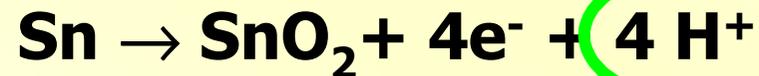
b. Bilanciare la prima semireazione

- Bilanciare gli elettroni



- Bilanciare le cariche a sn e a ds della freccia

A sn. non ho cariche; a ds ho 4 cariche negative. Devo aggiungere 4 cariche positive per avere la neutralità anche a ds. Uso ioni H^+



- Bilanciare le masse di H e di O

A ds ho 4 H e 2 O che non compaiono a sn. Aggiungo allora 2 molecole di H_2O a sn

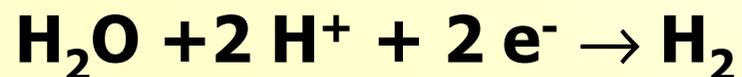


c. Bilanciare la seconda semireazione

- Bilanciare gli elettroni



- Bilanciare le cariche a sn e a ds della freccia



- Bilanciare le masse di H e di O

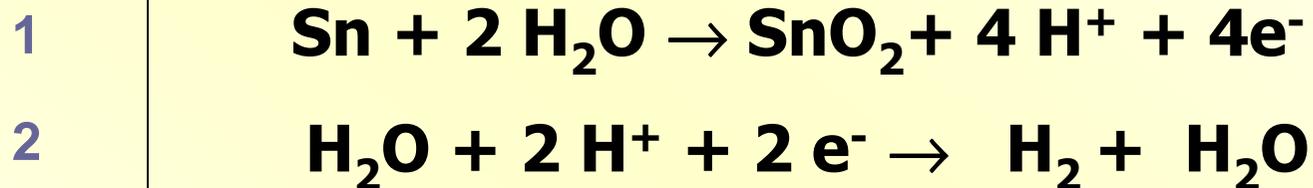


Le due semireazioni bilanciate sono:

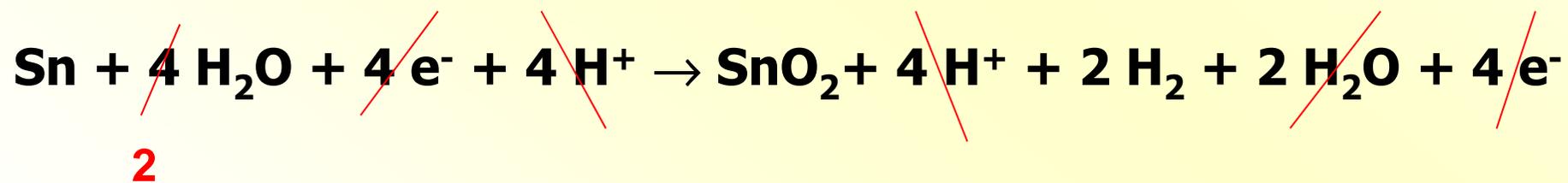


d. Pareggiare gli elettroni

Per avere lo stesso numero di elettroni scambiati nelle semireazioni multiplico per 2 la seconda semireazione:



e. Scrivere la reazione globale e semplificare





LEGAME CHIMICO

Legame Chimico

(Legame primario)

Caratterizza le sostanze

➤ **Legame ionico**

➤ **Legame covalente**

➤ **Legame metallico**

In base alla differenza di elettronegatività tra gli elementi

Definizione di legame chimico (primario)

Forza attrattiva che tiene uniti due o più atomi (o ioni) in una molecola o in un cristallo

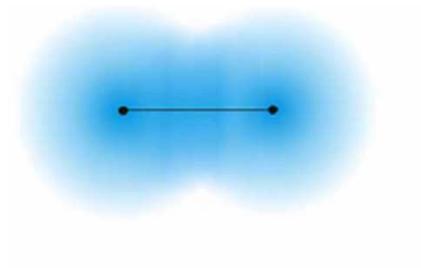
Come si genera tale forza?

Dal riassetamento degli elettroni esterni tramite:

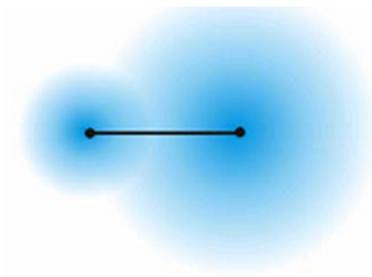
- **Cessioni / acquisti** (l. ionico)
- **Scambi reciproci** (l. metallico)
- **Condivisioni** (l. covalente)



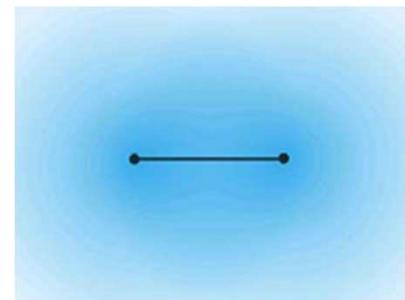
Atomi isolati



Legame covalente



Legame ionico



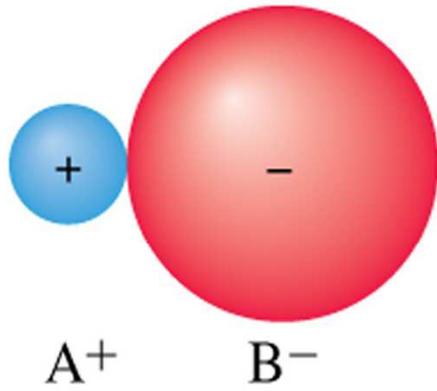
Legame metallico

LEGAME IONICO

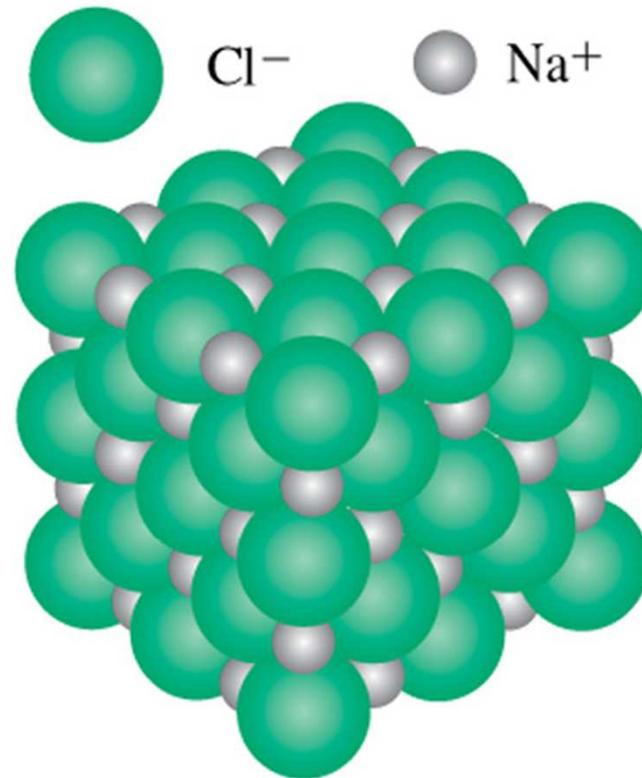
(Δ Elettronegatività tra gli atomi > 2)

Un elemento facilmente ossidabile cede i suoi elettroni del guscio elettronico esterno ad un elemento facilmente **riducibile** che possiede almeno un orbitale atomico vuoto ad energia accessibile

I due ioni risultanti formano un reticolo compatto che sarà definito **reticolo ionico**



Il catione e l'anione sono
tenuti insieme da
un'attrazione coulombiana



**COMPOSTO IONICO = costituito da
cationi e anioni**

La forte interazione elettrostatica tra ioni di segno opposto forma il reticolo cristallino

Costituito da sferette cariche che si attraggono reciprocamente

Ogni sferetta positiva si circonda di tante sferette cariche negativamente e viceversa

Per composti ionici si parla di **unità formula** e non di molecole:

i composti ionici non sono composti molecolari

Il composto ionico è una catena infinita di ioni a cariche alterne immerse in un reticolo tridimensionale che assume una ben precisa geometria a seconda della grandezza e del numero di cariche degli ioni

PROPRIETA' DEI COMPOSTI IONICI

Sostanze **solide** (T_{amb}) cristalline, dure ma fragili

Possiedono un **punto di fusione** (e di ebollizione) molto **alto**

Sono solubili nei **solventi polari**

Sono **buoni conduttori** allo stato **fuso** o in **soluzione**



Energie coinvolte nella formazione di reticoli ionici

Ad es.: X=Na; A= Cl

I° stadio

L'atomo X perde elettroni (si forma uno ione positivo)

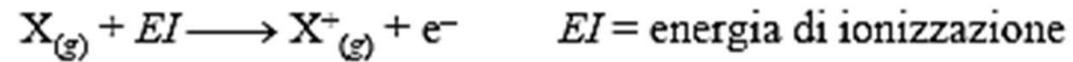
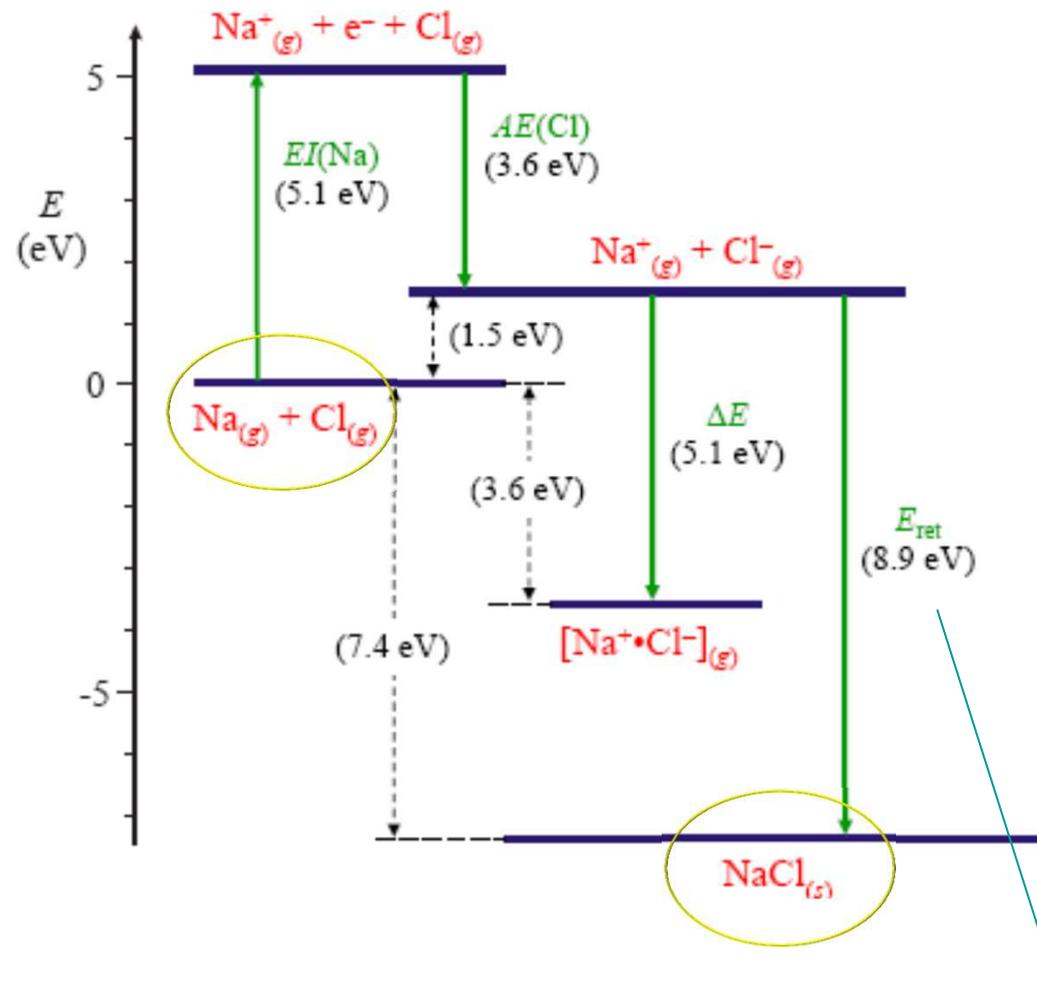


DIAGRAMMA ENERGETICO DI FORMAZIONE PER NaCl

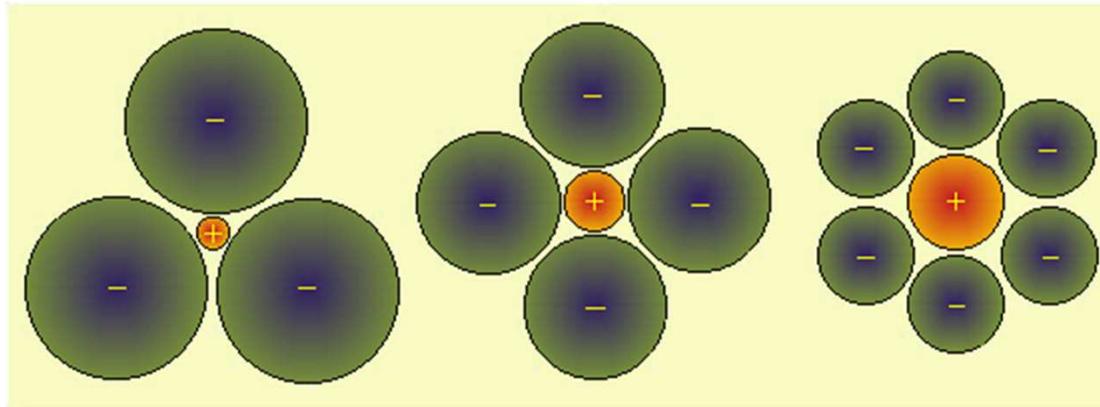


E_{ret} = responsabile della stabilità dei cristalli dei composti ionici

RETICOLI IONICI

Date due specie A^+ e B^- potremo avere situazioni di **impaccamento** diverso in funzione delle **dimensioni relative di A^+ e B^-** cioè dei rispettivi raggi ionici (r^+ e r^-)

Impaccamento: disposizione degli ioni nello spazio (considerati sferette rigide); viene individuato dal "**numero di coordinazione**" spaziale di ognuno degli ioni



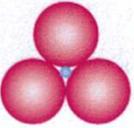
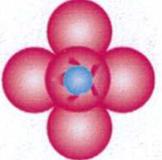
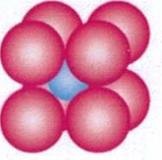
Numero di coordinazione: max numero di anioni (o atomi, per cristalli non ionici) che possono circondare un catione (o un atomo)

Il n° di coordinazione dipende dalle dimensioni degli ioni

Principio del massimo impacchettamento: gli ioni si dispongono secondo una geometria che massimizza l'energia reticolare e la costante di Madelung.

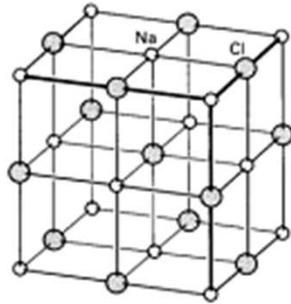
Ogni ione deve essere circondato dal massimo numero di ioni di segno opposto e la distanza tra ioni di carica opposta deve essere la minima possibile

Numero di coordinazione e geometria di coordinazione

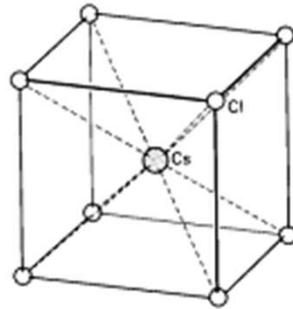
numero di coordinazione	$\frac{r^+}{r^-}$	geometria di coordinazione	
3	0,155-0,225		trigonale planare
4	0,225-0,414		tetraedrica
6	0,414-0,732		ottaedrica
8	0,732-1,000		cubica

La **costante di Madelung** dipende solo dal **tipo di reticolo** e dalla posizione geometrica dei singoli ioni, non dalla loro natura

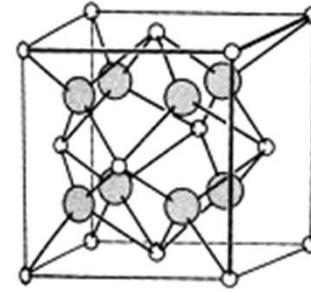
Tipi di celle cubiche



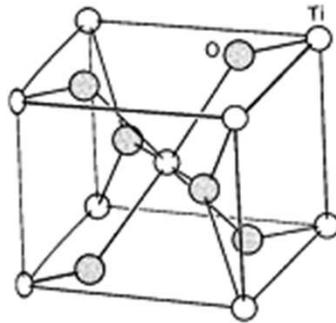
NaCl



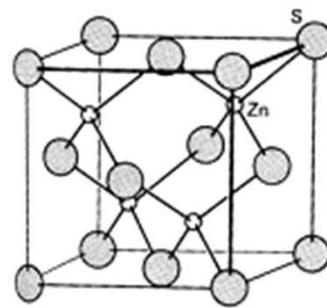
CsCl



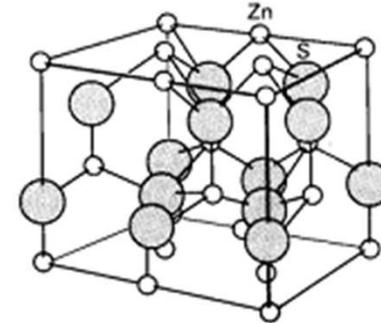
Fluorite (CaF_2)



Rutilo (TiO_2)



Blenda (ZnS strutt. cubica)



Wurtzite (ZnS strutt. esagonale)

Composti con carattere ionico

NaCl cloruro di sodio *sale da cucina*

MgO ossido di magnesio *mat. refrattario*

CaCO₃ carbonato di calcio *marmo, calcare*



Mg(NO₂)₂ nitrito di magnesio

NaNO₃ nitrato di sodio

salnitro



Na₃PO₄ fosfato di sodio

addolcitore per acqua

(NH₄)₂SO₄ solfato di ammonio

fertilizzante

CaSO₄ solfato di calcio

gesso

KClO₄ perclorato di potassio

componente di fiammiferi



NaClO ipoclorito di sodio

candeggina



KMnO₄ permanganato di potassio

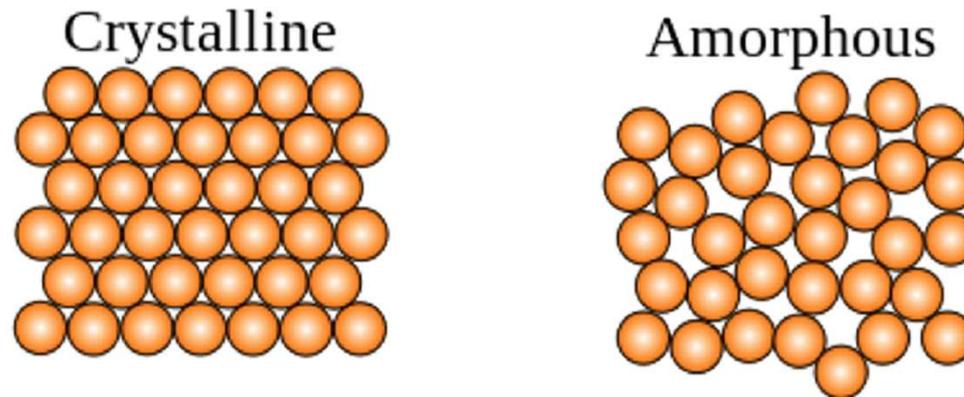
ossidante

KCN cianuro di potassio



STATO AMORFO E CRISTALLINO

Cristallo è un poliedro regolare delimitato da superfici piane (facce o piani del cristallo). L'ordine macroscopico è la manifestazione della disposizione ordinata degli ioni (o delle molecole o degli atomi) nelle tre dimensioni.



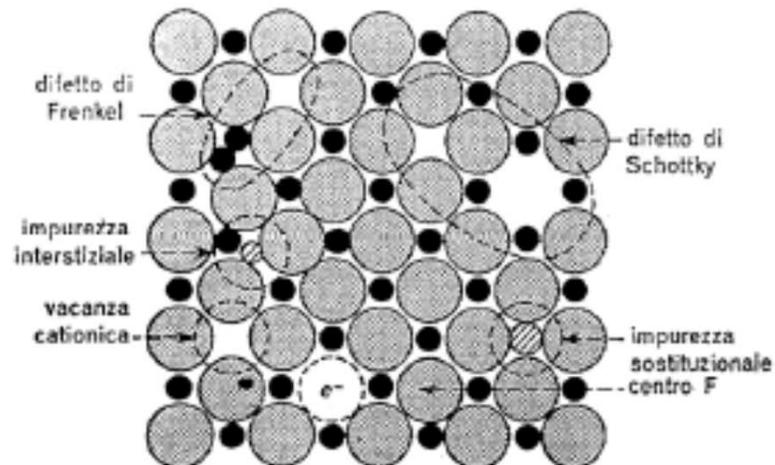
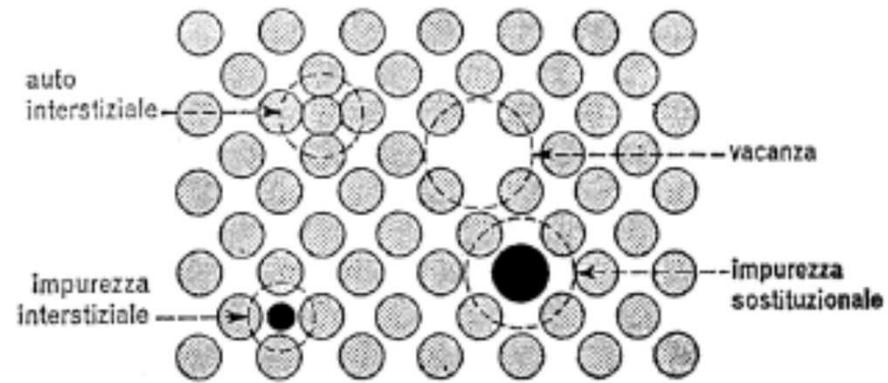
Lo **stato amorfo** invece non presenta piani sviluppati e legati da leggi di simmetria (es. vetro, alcuni polimeri, leghe metalliche)

Difetti reticolari

- 1) Difetti puntiformi:** riguardano qualche posizione isolata del reticolo
- 2) Difetti lineari o dislocazioni:** dovuti a piani del reticolo disposti irregolarmente
- 3) Difetti superficiali:** si riferiscono a imperfezioni sulla superficie esterna di un cristallo o nella zona di transizione tra due microcristalli adiacenti, orientati in modo diverso

Difetti puntiformi

Tipi più comuni di difetti puntiformi in un solido cristallino



I difetti reticolari influenzano, spesso in modo determinante, le proprietà macroscopiche (meccaniche, elettriche o ottiche) dei cristalli

Cristalli di ossido di alluminio (Al_2O_3) sono incolori; tuttavia la presenza di impurezze di Cr^{3+} (che sostituiscono ioni Al^{3+}) conferisce al cristallo un particolare colore rosso, dando luogo al rubino

