



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO : 101

DATA : 25/05/2011

A P P U N T I

STUDENTE : Ughetto

MATERIA : Chimica
Prof. Camino

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

1- ATOMO

Atomo: unità fondamentale. Per ogni elemento esiste un atomo $\left\{ \begin{array}{l} 90 \text{ naturali} \\ 19 \text{ artificiali} \end{array} \right.$
 ↳ ognuno ha un SIMBOLO. Ogni atomo conserva le proprietà FISICHE e CHIMICHE
 ↳ composto da particelle fondamentali $\left\{ \begin{array}{l} \text{MASSA} \rightarrow \text{concentrata nel nucleo} \rightarrow \text{CARICA } \oplus \\ \text{CARICA} \end{array} \right.$

Nucleo: nocciolo centrale (prevedibilmente sferico)

↳ $R_N = 10^{-5} R_A$
 ↳ $V_N = 10^{-15} V_A$

Struttura: • NUCLEO \rightarrow $\left[\begin{array}{l} \text{• PROTONI (+)} \\ \text{• NEUTRONI (0)} \end{array} \right] \rightarrow$ CIRCONDATO DA \rightarrow • ELETTRONI (-)

Protone	$1,6725 \cdot 10^{-24} \text{ g}$	$+1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Neutrone	$1,6748 \cdot 10^{-24} \text{ g}$	0
Elettrone	$9,1096 \cdot 10^{-28} \text{ g}$	$-1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Ci sono Z protoni, Z elettroni, N neutroni

$A = Z + N$
 ↳ n° massa

ELEMENTO: sostanze i cui atomi hanno tutte lo stesso numero atomico Z

ISOTOPI: atomi stesso elemento con stesso Z ma diverso N

- IDROGENO (^1_1H); DEUTERIO (^2_1H); TRIZIO (^3_1H)
 - CARBONIO 12 ($^{12}_6\text{C}$); CARBONIO 13 ($^{13}_6\text{C}$); CARBONIO 14 ($^{14}_6\text{C}$)
- 6e⁻; 6p; 6n 6e⁻; 6p; 7n 6e⁻; 6p; 8n

NUMERO ATOMICO - MASSA ATOMICA: atomi \rightarrow elettricamente neutri $\rightarrow n^{\circ} e^- = n^{\circ} p^+$

DALTON \rightarrow unità di massa atomica: 1 dalton = $\frac{1}{12}$ massa $^{12}\text{C} \Rightarrow m^{12}\text{C} = 12 \text{ u}$
 $10^{-21} \leq$ massa atomica $\leq 10^{-24} \text{ g}$
 ↳ = $1,6605 \cdot 10^{-24} \text{ g}$

MASSA ATOMICA MEDIA \rightarrow due o più isotopi

\rightarrow dipende da: • massa isotopo
 • abbondanza naturale relativa.

Esempio: 98,892% ^{12}C ; 1,108% $^{13}\text{C} \Rightarrow \frac{12 \cdot 98,892}{100} + \frac{13 \cdot 1,108}{100} = 12,011 \text{ uma}$

COLLA NUCLEARE: gli Z protoni nel nucleo subiscono forze:

gravitazionali = $-2 \cdot 10^{-34} \text{ N}$ } DOVREBBERO
 respingersi
 repulsione elettrostatica = 230 N

↳ FORZA DI ATRAZIONE INTERNA AL NUCLEO

- ↳ ATRATTIVA
- ↳ MANIFESTA A DISTANZE $d \approx 10^{-15} \text{ m}$
- ↳ TRA PROTONI, TRA NEUTRONI, TRA PROTONI e NEUTRONI

TROPPI NEUTRONI } INSTABILITÀ
 POCCHI NEUTRONI }

↳ NUCLEI LEGGERI (Z < 20) $\rightarrow N \approx Z$
 ↳ NUCLEI PESANTI (Z > 20) $\rightarrow N > Z$

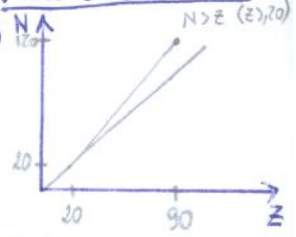
Altri nuclei o non esistono o, se prodotti, decadono

RADIOATTIVITÀ: TRASFORMAZIONE (spontanea o artificiale) di NUCLEI
 ↳ emissione di particelle o energia \rightarrow NUCLEI NON COMPRESI NELLA "VALLE DI STABILITÀ"

↳ DECADIMENTI

- $\alpha \rightarrow \begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X_N \rightarrow \begin{matrix} A-4 \\ Z-2 \end{matrix} Y_{N-2} + \begin{matrix} 4 \\ 2 \end{matrix} \text{He}$ PARTICELLA α NUCLEO DI GLIO (NO e⁻)
- $\beta^- \rightarrow \begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X_N \rightarrow \begin{matrix} A \\ Z+1 \end{matrix} Y_{N-1} + e^- + \bar{\nu}$ TROPPI NEUTRONI N \rightarrow P (Z+1)
- $\beta^+ \rightarrow \begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X_N \rightarrow \begin{matrix} A \\ Z-1 \end{matrix} Y_{N+1} + e^+ + \nu$ POCCHI NEUTRONI P \rightarrow N (Z-1)
- $\gamma \rightarrow \begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X_N \rightarrow \begin{matrix} A \\ Z \end{matrix} X_N + h\nu$ ↳ raggio γ ↳ ECCESSO DI ENERGIA

- ↳ TROPPI PROTONI (Z > 92)
- ↳ TROPPI NEUTRONI
- ↳ POCCHI NEUTRONI
- ↳ TROPPI ENERGIA



↳ Spesso dopo decadimento α o β^2

Il decadimento è INDIPENDENTE dal composto chimico di un certo elemento.

- Ipotesi:
1. Elettrone si muove su orbite circolari con E costante nel tempo
 2. Mom. angolare (mvr) = $n \cdot \frac{h}{2\pi}$, $n \in \mathbb{N}$
 3. Da un'orbita esterna a una interna \rightarrow perdita di energia \rightarrow fotone $\rightarrow \Delta E = h\nu$

MODELLO DI BOHR: Elettrone \rightarrow orbite circolari privilegiate \rightarrow non emette energia
 \hookrightarrow livelli energetici dell'atomo.

Variatione di energia = salto da un'orbita a un'altra.

Stati permessi all'elettrone = $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

Differenza tra due livelli \rightarrow emissione/assorbimento di un quanto $\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$

E elettrone nelle orbite permesse $E = \frac{E_0}{n^2}$

PREGI: idea di stazionarietà, livello energetico, numero quantico. Spiega lo spettro di emissione dell'atomo H

DIFETTI: Non spiega atomi diversi da H

RISULTATI: Raggi orbite $r = n^2 a_0$; $a_0 = 0,053 \text{ nm}$
 Energie $E = \frac{E_0}{n^2}$; $E_0 = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J}$

COSTRUZIONE DELL'ATOMO: n° max elettroni = $2n^2$

$\left\{ \begin{array}{l} n=1 \rightarrow 2 \\ n=2 \rightarrow 8 \\ n=3 \rightarrow 18 \end{array} \right.$

Quando si completa un guscio, l'atomo successivo avrà un e solo nel guscio + esterno.

MECCANICA QUANTISTICA

Modello di Bohr \rightarrow basato sulla meccanica classica $\left\{ \begin{array}{l} \text{no atomi multi-elettronici (}\neq \text{H)} \\ \text{non spiega i legami chimici} \end{array} \right.$

DE BROGLIE (1924) \rightarrow particella in movimento = onda
 lunghezza d'onda particella $\lambda = \frac{h}{mv}$

MECCANICA ONDULATORIA: introduce il concetto di probabilità di presenza (no localizzazione)
 \hookrightarrow Informazioni sulle particelle \Rightarrow risoluzione di EQUAZIONI D'ONDA
 Quella dell'elettrone ha 3 variabili, le soluzioni sono funzioni delle 3 coordinate spaziali con 3 numeri quantici (n, l, m)

HEISENBERG: POSIZIONE - QUANTITÀ DI MOTO simultaneamente \Rightarrow NO!
 \hookrightarrow non si può definire la traiettoria di un elettrone

L'ORBITALE

ORBITALE: spazio al di fuori del quale la prob. di trovare elettroni è trascurabile
 Le funzioni d'onda dell'eq. di Schrödinger sono caratterizzate da 3 numeri quantici

$\Psi(x, y, z) \rightarrow$ ampiezza d'onda associata all'elettrone (+/-)

DIRAC $\rightarrow [\Psi(x_0, y_0, z_0)]^2 =$ probabilità di trovare e in (x_0, y_0, z_0)
 \hookrightarrow NO CONCETTO DI TRAIETTORIA

NUMERI QUANTICI

Descrivono gli stati energetici permessi di un elettrone.

- $n \rightarrow$ numero principale \rightarrow energia elettrone; sempre positivo ($1, 2, 3, \dots, +\infty$)
 Maggiore è n , maggiore è l'energia, maggiore è la distanza dal nucleo
- $l \rightarrow$ secondario o azimutale \rightarrow forma geometrica della nuvola; intero da 0 a $(n-1)$

- $l=0 \rightarrow s \rightarrow$ sferico
- $l=1 \rightarrow p \rightarrow$ forma di 8
- $l=2 \rightarrow d \rightarrow$ forma complessa
- $l=3 \rightarrow f \rightarrow$ " "

ESEMPIO: orbitale s
 Ψ è uguale in tutti i punti a distanza $r \Rightarrow \Psi = A \cdot e^{-r}$
 $\Psi^2 =$ prob. assoluta di trovare e a distanza r
 $4\pi r^2 \Psi^2 =$ prob. trovare e su guscio sferico di raggio r

- $m \rightarrow$ magnetico \rightarrow orientazione degli orbitali, intero $\rightarrow -l \leq m \leq l$

- $l=0 \quad m=0$
- $l=1 \quad m=-1, 0, 1$
- $l=2 \quad m=-2, -1, 0, 1, 2$

2-IL LEGAME CHIMICO

ATOMI → SI COMBINANO TRA LORO → SISTEMA PIÙ STABILE (minor energia)

LEGAMI → elettroni periferici (di valenza)

↳ TRASFERITI / CONDIVISI ⇒ ogni atomo acquista una configurazione stabile (ottetto)

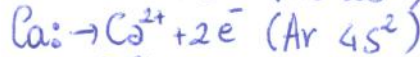
LEGAME IONICO: natura ELETTROSTATICA [> 2 Debye]

Elettroni trasferiti da atomo elettropositivo a elettronegativo } si crea quindi un'attrazione elettrostatica tra 2 ioni

↳ bassa E_{ionizz}

↳ alta affinità elettr.

• FORMAZIONE DI CATIONI: metalli gruppi 1 e 2 → cedono 1/2 e⁻ ⇒ M⁺/M²⁺ (struttura gas nobile precedente)



• FORMAZIONE DI ANIONI: non metalli gruppi 15, 16, 17 → acquistare e⁻ ⇒ struttura gas nobile successivo.



Elettroneutralità: e⁻ cedute = e⁻ acquistati

Ogni ione attrae il maggior numero di ioni di segno opposto

↳ SOLIDO CRISTALLINO

LEGAME COVALENTE [< 2 Debye]

Ipotesi di Lewis (1916): elementi uguali o simili (in E_{ionizz} e Affinità el.) non scambiano elettroni → METTONO IN CONPARTECIPAZIONE

↳ Simbologia elettrone-punto

↳ condivisione di 1, 2, 3 coppie elettroniche

↳ raggiungere gas nobile

La nuvola elettronica sarà più densa tra i due nuclei.

OMONUCLEARE: condivisione di elettroni fra atomi uguali.

ETERONUCLEARE:

↳ Se gli atomi hanno diversa elettronegatività il doppietto è più vicino all'atomo + elettronegativo ⇒ COVALENTE POLARE

RISONANZA: collocare legami multipli in più posizioni equivalenti (strutture limite)

↳ elettroni delocalizzati

↳ Situazione asimmetrica sbilanciata → dipolo elettrico (molecola polare)

↳ momento misurato in Debye (D)

- Sovrapposizione parziale di due orbitali atomici → contengono al massimo 2e⁻ (Pauli)
- Legame singolo → sovrapposizione sulla congiungente tra i nuclei → legame σ
- Legame multiplo → solo un legame σ , gli altri sono π (diversa simmetria)
- Le sovrapposizioni che portano al legame avvengono tra lobi in cui ψ ha lo stesso segno
- Nel legame π i lobi sono paralleli e la sovrapposizione è meno efficace
- ↳ legame σ più forte del legame π

IBRIDAZIONE DEGLI ORBITALI

Gli elettroni di legame provengono da orbitali diversi ($\neq E$)

↳ I LEGAMI SONO IDENTICI ⇒ orbitali non sono "puri" ma IBRIDI

1p + 1s → 2(sp) → molecole lineari (BeH₂ - CO₂ - C₂H₂)

2p + 1s → 3(sp²) → " trigonali planari (BF₃) (C₂H₄ - CO₃²⁻ - O₃ - SO₂)

3p + 1s → 4(sp³) → " tetraedrici (109°) (CH₄ - NH₃ - H₂O - SO₄²⁻ - SiO₄⁴⁻)

} pag. 47

LEGAMI INTERMOLECOLARI

Tra le molecole esistono forze di attrazione/repulsione

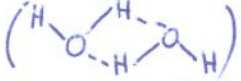
DIPOLI: ~~Van der Waals~~ Van der Waals: dipolo-dipolo tra dipoli permanenti. (Molecole polari)

• London: dipolo-dipolo tra dipoli istantanei e indotti.

↳ fluttuazione degli elettroni in una molecola

↳ Aumentano all'aumentare del P.M. → ci sono più elettroni

• LEGAME A IDROGENO: tra un atomo elettronegativo legato ad un idrogeno e un altro atomo elettronegativo (di un'altra molecola) con almeno un doppietto libero di elettroni



• Le molecole tendono a disporsi in modo da massimizzare le attrazioni e minimizzare le repulsioni

• Sostanze composte da atomi elettronegativi legati a idrogeno

↳ ANOMALIE ← ebollizione a causa del legame a idrogeno
↳ fusione

↳ Ghiaccio: ogni H₂O è coinvolta in 4 legami a idrogeno

↳ Struttura tetraedrica perfetta ($\alpha = 108^\circ$) → meno densa dell'acqua liquida

LEGAME METALLICO: elettroni di valenza → non legati ad un particolare atomo
→ condivisi tra tutti gli atomi
→ delocalizzati

3-NOMENCLATURA

Metodo sistematico di assegnazione dei nomi

COMPOSTI ORGANICI: carbonio e idrogeno + ossigeno/azoto

FORMULE: combinazione di simboli → Formula chimica
gli elementi sono indicati con il loro simboli

• FORMULA MOLECOLARE: numero reale di atomi di tipo diverso in una molecola

• FORMULA MINIMA: numero intero minimo di atomi diversi per mantenere il loro rapporto.

NUMERO DI OSSIDAZIONE: convenzionale; positivo negativo o nullo; corrispondente alla CARICA (reale o ipotetica) di ogni atomo se:

≠ ELETRONEGATIVITÀ → tutti gli e⁻ si trovano sull'atomo più elettronegativo.

= ELETRONEGATIVITÀ → gli e⁻ sono distribuiti in modo uguale tra gli atomi.

La somma algebrica n° ox molecola = 0
n° ox ione = carica ione



Eccezioni • H = 1 eccetto idruuri (NaH - CaH₂) → n° ox = -1

O = -2 eccetto perossidi (H₂O₂) → n° ox = -1

superossidi (KO₂) → n° ox = -1/2

OF₂ → n° ox = +2

Elementi primo gruppo → n° ox = 1

" secondo gruppo → n° ox = 2

Elementi invariante allo stato combinato:

F = -1 Zn = +2

Al = +3 Cd = +2

REAZIONI DI SCAMBIO (Sale + acido → Sale + acido)



REDOX: trasferimento di elettroni

- l'OSSIDANTE acquista e^- → si RIDUCE $n^{\circ}ox \downarrow$
- il RIDUCENTE cede e^- → si OSSIDA $n^{\circ}ox \uparrow$

→ Calcolare la variazione del $n^{\circ}ox$ e moltiplicarlo x il numero di atomi

→ Calcolare i coefficienti stechiometrici

→ Neutralità elettrica: ambiente acido o basico

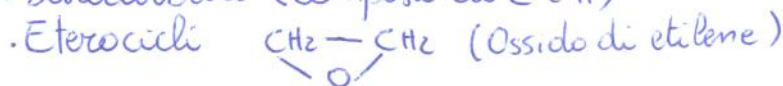
→ CONSERVAZIONE DELLA MASSA → AGGIUNTA DI H_2O

(Vedi esempi)

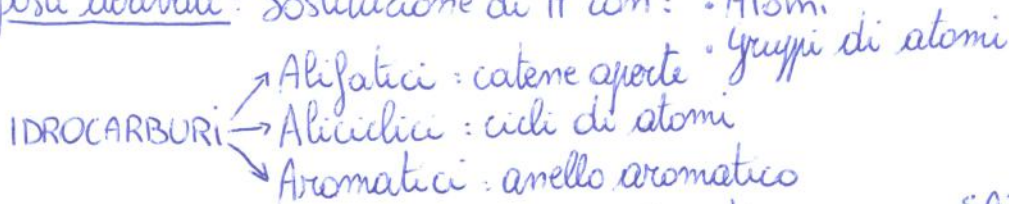
Altro metodo: semireazioni

5.1 CHIMICA ORGANICA (CLASSIFICAZIONE GENERALE)

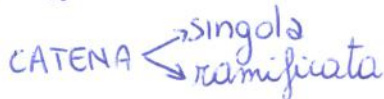
Composti base: • Idrocarburi (Composti di C e H)



Composti derivati: Sostituzione di H con: • Atomi



IDROCARBURI ALIFATICI



SATURI → ALCANI PARAFFINE (sp^3)

INSATURI → ALCENI (sp^2)

→ ALCHINI (sp)

ALCANI $C_n H_{2n+2}$ -ANO

Il carbonio è primario se legato ad un altro C, secondario se legato a 2 altri C ecc.

Prefissi: n- (normal) → 1° - 2°

iso- → terziario

neo- → quaternario

Isomeri: stessa formula bruta ma diversa formula di struttura

NOMENCLATURA: • numero atomi catena più lunga

• catene laterali → lettere greche

• gruppi sostituenti: numero o lettera dell'atomo della catena

RADICALI ALCHILICI

← MONOVALENTE R- (Idrocarburo - 1H) → -ILE

← BIVALENTE -R- (Idrocarburo - 2H) → -IDENE

PROPRIETÀ FISICHE In una serie omologa aumenta: P.M.; t_f ; t_b ; densità

A temperatura ambiente: gassosi $\leq C_4$

liquidi $\leq C_{15}$

Solidi $> C_{15}$

→ Solubilità in acqua trascurabile

INTERAZIONI MOLECOLARI: metano → apolare. Si possono creare dei dipoli momentanei: le attrazioni tra queste cariche parziali sono dette FORZE DI DISPERSIONE

+ area superficiale → aumento delle forze di dispersione → aumento t_b

- area superficiale → diminuzione " " " " → diminuzione t_b

IDROCARBURI ALICICLICI

vedi definizione di "cis" e "trans"

- Saturi → cicloalcani
- Insaturi → ciclo - alcheni - stchini

CICLOPENTANI (angoli di 108°) la conformazione più stabile è quella ripiegata a busta ⇒ **ELIMINA LA TENSIONE TORSIONALE**

CICLOESANI: Conformazioni stabili: planare → barca → sedia (+ stabile)
 Nella conformazione a sedia non ci sono tensioni torsionali e steriche dovute agli idrogeni assiali
 Interconversione tra due strutture a sedia legami C-H equatoriali → assiali e viceversa

ALCHILCICLOESANI: Metilcicloesano è più stabile la conformazione equatoriale quella assiale → **TENSIONE STERICA**

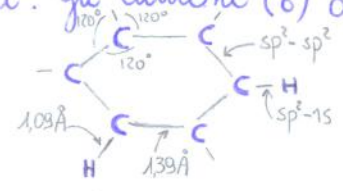
Accade anche per il trans-1,4-dimetilcicloesano (equatoriale + stabile)
 Nell'isomero "cis-" le due conformazioni hanno uguale stabilità.

IDROCARBURI AROMATICI (anello aromatico → STABILITÀ) $C_n H_{2n-6}$

- Benzene → insaturo → proprietà differente dagli idrocarburi insaturi
- BENZENE: reazione di sostituzione; stabile al $KMnO_4$; non polimerizza
- ALCHENE: reazione di addizione; si ossida facilmente; polimerizza facilmente
- ORTO: sostituenti vicini; META: separati da un gap; PARA: opposti, separati da due gaps
- Il benzene può essere descritto da due strutture limite di risonanza.
- RISONANZA: spostamento solo di elettroni → delocalizzati (non attribuiti ad un unico legame)

→ TEORIA DELL'ORBITALE MOLECOLARE

Combinazione lineare di orbitali atomici. Ibridazione sp^2 : 6 O.A → 6 O.M.
 6 orbitali p del benzene si combinano formando 6 orbitali. Gli elettroni (6) occupano i 3. O.M. ad energia più bassa.



• Struttura: sistema di elettroni π → PLANARE, CICCICA, CONIUGATA, $4n+2 e^- \pi$

IL BENZENE NON È UN ALCHENE (nessuna reazione con HBr ; Br_2 ; H_2)

ARENI • C_6H_5-R Nome = sostituito-benzene
 $C_6H_5-CH_2-$ radicale benilico



• $C_6H_6-n-R_n$ → sostituenti in posizione (1-6), orto (1,2), meta (1,3), para (1,4)

COMPOSTI AROMATICI POLINUCLEARI

Vedi Energia risonanza

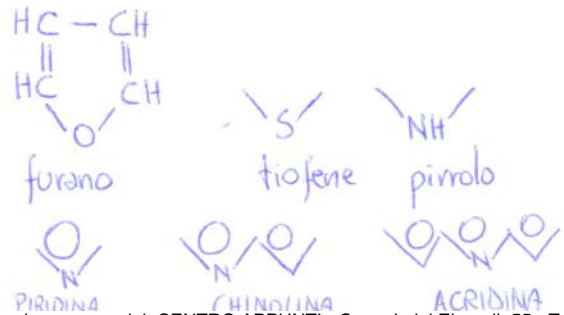
• Due C adiacenti COMUNI a due anelli aromatici

• Tre gruppi:

	naftalene	61	Kcal/mol
	antrocene	83	Kcal/mol
	fenantrene	91	Kcal/mol

COMPOSTI ETEROCICLICI

Oltre a C e H anche O, N, S...



[vedi bene ultime 2 pagine]

FENOLI (Ar-OH) · Ar-(OH)_n → Fendo → φ-OH
 Ar-(CH₂)_n-OH → Alcol → φ-CH₂OH (alcol benzilico)

<u>Proprietà</u> (confronto)	
<u>Alcoli</u>	<u>Fenoli</u>
→ neutri	→ debolmente acidi
→ non salificano con NaOH	→ NaOH → FENATI
→ PCl ₅ → alogenuri (RX)	→ PCl ₅ → triarilfosfili P(O-φ) ₃
→ Br ₂ → Non reagiscono	→ Br ₂ → reazione veloce
→ FeCl ₃ → No colorazione	→ FeCl ₃ → colorazioni
→ odore piacevole	→ odore acre
→ non irritano la pelle	→ irritanti

Proprietà tipiche

- Solidi cristallini
- Polivalenti → molto solubili in H₂O
- Acidi deboli: reagiscono con le basi → FENATI

φ-OH + NaOH → φ-ONa + H₂O

Reazioni che riguardano H acido:

- Na → φ-ONa + 1/2 H₂O
- NaOH → φ-ONa + H₂O
- RCOOH → NON REAGISCE
- RCOX → φ-O-COR + ROH ?
- PCl₃ → 1/3 P(O-φ)₃ + HCl

Reazioni: · Facilmente ossidabili (si colorano con l'aria)
 · Antiossidanti → Vitamina E
 · Reazioni di sostituzione → rene fenoliche (-H₂O) → vedi reazione

Anione fenato: (φ-O)⁻ (+H⁺ → φOH)

ETERI · R-O-R simmetrici · Nome: {Alchil etere → INERZIA CHIMICA
 · R-O-R' asimmetrici · {Etere alchilico

↳ Molecole polari, ma a causa dell'INGOMBRO STERICO dell'idrogeno esistono solo forze dipolo-dipolo molto deboli tra molecole

↳ Solo ACCETTORI di legami a idrogeno (ossigeno centrale) → MAI DONATORI

↳ Solubilità in acqua: 7,8 g/100g; SOLUBILI IN ACIDI

ALDEIDI: -ALE $\begin{matrix} R \\ | \\ C=O \\ | \\ H \end{matrix}$ CH₃-CH₂-CHO propanale

CHETONI: -ONE $\begin{matrix} R' \\ | \\ C=O \\ | \\ R \end{matrix}$ CH₃CO-CH₃ propanone

5.3 - ISOMERIA

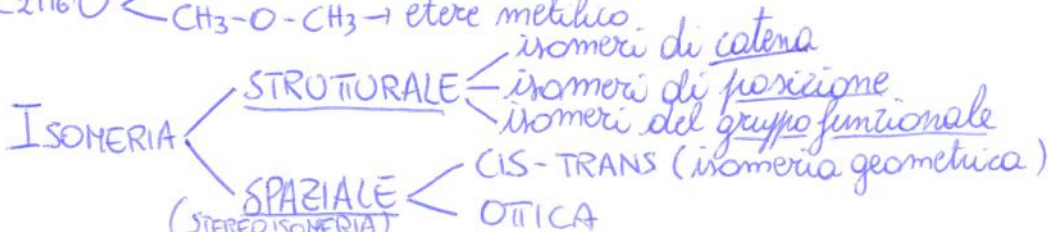
Molecole: atomi legati tra loro nello spazio < a distanza di legame
 con angolo di legame

ottimizzando < sovrapposizione tra gli orbitali del legame
 distanza tra gli atomi legati

Comportamento fisico-chimico della struttura molecolare: { · solubilità
 · stabilità / reattività chimica
 · caratteristiche fisiche (T_f; T_b...)
 · caratteristiche meccaniche

ISONERI < uguale formula bruta
 diversa sequenza dei legami tra atomi

C₂H₆O < CH₃CH₂OH → alcol etilico
 CH₃-O-CH₃ → etere metilico



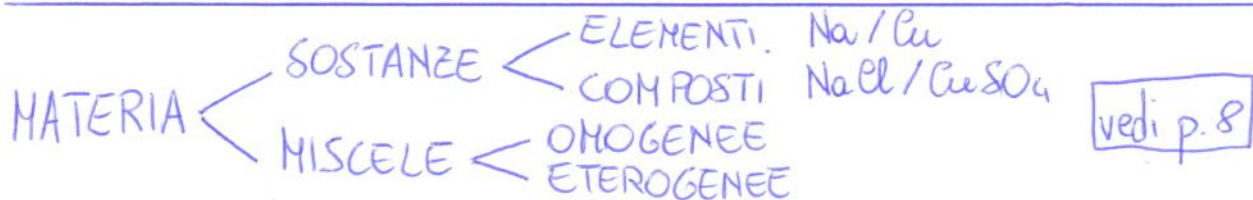
Enantiomeri → immagine speculare l'uno dell'altro

Diastereoisomeri → isomeri configurazionali NON SPECULARI → piano interno di simmetria
↳ compensazione interna

Raceuo: miscela equimolecolare di 2 enantiomeri $\alpha = 0$ (compensazione esterna)

Attività biologica: solo un enantiomero della gliceraldeide riesce ad interagire con i siti di legame dell'enzima del nostro corpo.

6-STATI DELLA MATERIA



FASI: Una sostanza pura può presentarsi come:

- sistema omogeneo (monofasico)
- " eterogeneo (polifasico)

↳ la natura chimica della sostanza non muta.

↳ Fase = parte di un sistema

- composizione chimica determinata
- proprietà fisiche uniformi
- separata da altre da superfici limite DEFINITE

MISCUGLI: porzioni di materia con più sostanze

↳ OMOGENEI (soluzioni) → proprietà uniformi in ogni regione
→ possono esistere nei tre stati della materia

↳ ETEROGENEI → parti distinte fisicamente distinguibili
→ possono essere separati i componenti con mezzi fisici (Ferro → calamita)

STATI DI AGGREGAZIONE

INCOMPRESSIBILI → solido: forma e volume propri → forze di coesione elevate

COMPRESSIBILI → liquido: volume proprio → forze intermolecolari deboli

COMPRESSIBILI → gasoso: né forma né volume → forze molto deboli

PROPRIETÀ DEI COMPOSTI

Lo stato di aggregazione DIPENDE dalle condizioni fisiche in cui la sostanza è posta

PASSAGGI DI STATO: LIQUIDO - GAS: vaporizzazione; condensazione

SOLIDO - LIQUIDO: fusione; solidificazione

SOLIDO - GAS: sublimazione; solidificazione (brinamento)

Per passare da uno stato più coeso ad uno meno coeso (S → L; L → G; S → G) si deve FORNIRE CALORE → LA TEMPERATURA RIMANE COSTANTE

Con il processo opposto il calore viene ceduto.

Il CALORE è l'energia che serve a vincere le FORZE INTERMOLECOLARI (di aggregazione)

Se la pressione è costante ($p = p_0$) il calore è detto ENTALPIA → ΔH (positivo)

Processi con

- ↳ ASSORBIMENTO DI CALORE → ENDOTERMICI (S → L; L → G; S → G)
- ↳ CESSIONE DI CALORE → ESOTERMICI (G → L; L → S; G → S)



SOLIDI COVALENTI → molecole o atomi con legami covalenti forti
 → atomi che condividono elettroni (4 e⁻ di valenza)
 Carbone - diamante - SiO₂ → condivisione tra atomi vicini ⇒ gigantesca molecola
 → legami direzionali → altamente coesi
 → sovrapposizione di orbitali

- Duri
- Buone qualità meccaniche
- Alta T_f
- Non conduttori e insolubili

SOLIDI METALLICI → cationi ed elettroni delocalizzati
 Na, Mg, Al, Fe, Hg, Cu → atomi a bassa E_{ionizz} → condivisione degli elettroni → ^{marce} gas di e⁻
 → elettroni liberi di muoversi → conduzione e lucentezza
 → Reticoli: esagonali o cubici
 → legame non direzionale → massimo "impacchettamento" → 12 sfere

- Insolubili
- T_f variabile
- Teneri o duri → Bassa E_{coesione}: Alkali · Alta E_{coesione}: Metalli di transizione
- Duttile e malleabili → si deformano con sollecitazioni meccaniche (≠ ionici e covalenti)
- Ottimi conduttori → elettroni delocalizzati → lucentezza

Le Leghe: miscele (omogenee o eterogenee) di elementi metallici
 → proprietà meccaniche migliori dei singoli metalli → molto usate
 → minore conducibilità.

- Interstiziali: (Acciaio Fe-C) → C, più piccolo occupa gli spazi tra il Ferro
- Sostituzionali: (Bronzo Zn-Cu) → dimensioni simili

SUBLIMAZIONE E FUSIONE

Anche i solidi hanno una tensione di vapore (piccolissima) → aumenta con T
 Passaggio solido-gas è la SUBLIMAZIONE
 La T alla quale la pressione di vapore raggiunge quella atmosferica è detta
 ↳ TEMPERATURA NORMALE DI SUBLIMAZIONE

Solitamente fornendo calore il solido passa prima dallo stato liquido
 Transizione solido-liquido → FUSIONE; T_f = TEMPERATURA NORMALE DI FUSIONE (p = 1 atm)
 Alla T_f liquido e solido hanno stessa tensione di vapore → 3 stati in equilibrio

STATO LIQUIDO

Le molecole sono in movimento → interagiscono tramite forze INTERMOLECOLARI
 Dalla natura di queste forze dipendono le proprietà della sostanza
EVAPORAZIONE: allontanamento delle molecole con maggiore E_{cin} dalla superficie liquida
 Minore è la T, minore è la frazione di molecole con E_c necessaria per evaporare

TENSIONE DI VAPORE: All'interno di un liquido → evaporazione
 Si raggiunge l'equilibrio dinamico liquido ⇌ gas (V_{cond} = V_{evap})
 ↳ PRESSIONE ESERCITATA DA UN GAS IN EQUILIBRIO CON IL SUO LIQUIDO (costante all'equilibrio)
 Dipende da: natura della molecola
 : temperatura

→ Un liquido in un recipiente aperto non raggiunge mai l'equilibrio col suo vapore

- **Natura delle molecole**: FORTE ATRAZIONE → BASSA TENSIONE VAPORE → SCARSA EVAPORAZIONE
 BASSA ATRAZIONE → ALTA TENSIONE DI VAPORE → ALTA EVAPORAZIONE
- **Temperatura**: aumento temperatura → aumento E_c → aumenta velocità molecole
 ↳ + molecole evaporano (E_c sufficiente) → AUMENTA LA TENSIONE DI VAPORE

Legge di Avogadro

Stesse condizioni di T e $p \Rightarrow$ Volumi uguali di gas contengono lo stesso n di molecole
 \Rightarrow Numeri uguali di molecole di gas diversi occupano volumi uguali

Volume occupato da una mole di gas (N_A particelle) = Volume molare V_H

$\hookrightarrow T=0^\circ\text{C}; p=1\text{atm} \rightarrow V_H = 22,41\text{ l}$

$V_H = \frac{V}{n} \rightarrow V = n V_H$

Ad una data temperatura e pressione $V \propto n \rightarrow V = c n$
 $\hookrightarrow V_H$ se $T=0^\circ\text{C}; p=1\text{atm}$

EQUAZIONE DI STATO DEI GAS IDEALI : comprende tutte le leggi precedenti

Gas ideali : molecole puntiformi a volume 0 con nessuna interazione reciproca

$p \cdot V = n R T$

$R = \frac{p \cdot V}{n T} \rightarrow$ costante universale = $0,08206 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$; $8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$

Condizioni standard (STP)

$T = 0^\circ\text{C} = 273,15\text{ K}$

$p = 1\text{atm} = 760\text{ mmHg} = 1,01325 \cdot 10^5\text{ Pa}$ } 1 mol occupa 22,4 l

La legge dei gas si occupa anche delle miscele di gas $\rightarrow n =$ moli totali miscela

LEGGE DI DALTON (pressioni parziali)

In una miscela di gas :
 • Ogni gas si espande fino a riempire il contenitore
 • Ogni gas esercita la stessa pressione (p . parziale) che eserciterebbe se fosse da solo.

\Rightarrow la pressione totale di una miscela di gas è la somma delle pressioni parziali di ogni singolo componente

$P = P_A + P_B = (n_A + n_B) \cdot \frac{RT}{V} \rightarrow x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} \Rightarrow P_A = x_A \cdot P$

$\left(\begin{array}{l} \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} \\ \frac{P_A}{P_{\text{tot}}} \\ \frac{V_A}{V_{\text{tot}}} \end{array} \right)$

L'atmosfera è una miscela di gas $\rightarrow N_2 \rightarrow 78\%$
 $O_2 \rightarrow 21\%$

GAS REALI (non ideali)

I gas non sono ideali a basse temperature ed alte pressioni

- A basse temperature $\rightarrow E_c$ minore \rightarrow si muovono lentamente \rightarrow INTERAGISCONO
- Ad alta pressione \rightarrow molecole più compresse \rightarrow INTERAGISCONO
- In condizioni normali \rightarrow le deviazioni dal comportamento ideale sono trascurabili
- Le leggi dei gas ideali valgono per $p \rightarrow 0$. La differenza sta nel fatto che
 \rightarrow le molecole hanno volume proprio
 \rightarrow esistono interazioni molecolari

$V_r = V_i + nb ; P_r = P_i - \frac{n^2 a}{V^2}$

Equazione di Van der Waals

$p \cdot V = nRT \rightarrow (P_r + a \frac{n^2}{V^2}) \cdot (V_r - nb) = nRT$ (a, b coefficienti opportuni)

Fattore di comprimibilità = $\frac{pV}{nRT} < 1 \rightarrow$ gas ideali
 $> 1 \rightarrow$ gas reali

7. PESO/VOLUME: rapporto tra massa soluto e volume soluzione è 1:100

PARTI PER MILIONE (ppm): grammi di soluto in un milione di grammi di soluzione ($\frac{mg}{g}$; $\frac{\mu g}{ml}$)

PARTI PER BILIONE (ppb): grammi di soluto in un miliardo di grammi di soluzione ($\frac{\mu g}{g}$)

Definizioni

- MOLARITÀ: moli di soluto in un litro di soluzione ($\frac{mol}{l}$)
- MOLALITÀ: moli di soluto in un Kg di soluzione ($\frac{mol}{Kg}$)
- NORMALITÀ: grammo-equivalenti di soluto in un litro di soluzione ($\frac{eq}{l}$)
- FRAZIONE MOLARE (x): rapporto tra moli del componente con le moli totali

GRAMMO EQUIVALENTE o EQUIVALENTE (chimico)

• ACIDI e BASI → $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ 1 mol ACIDO + 1 mol BASE
 $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$ → non c'è uguaglianza tra moli ma tra ioni H^+ e OH^- ceduti dalle sostanze

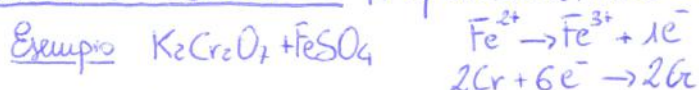
Cioè tra N° di grammi equivalenti

- Ogni mole di HCl cede una mole di H^+ → contiene 1 g-eq → $N=M$
- Ogni mole di H_2SO_4 cede 2 moli di H^+ → contiene 2 eq → $N=2M$
- Ogni mole di NaOH cede una mole di OH^- → contiene 1 eq → $N=M$

• SALI: N° equivalenti in una mole di sale = N° complessivo di cariche dei cationi

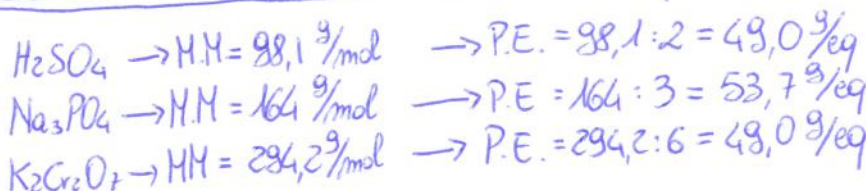
- 1 mol di NaCl, KCl contiene 1 eq → $N=M$
- 1 mol di $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $HgCl_2$, $CaHPO_4$, contiene 2 eq → $N=2M$
- 1 mol di $AlCl_3$, Na_3PO_4 contiene 3 eq → $N=3M$

• OSSIDANTI E RIDUCENTI N° eq in una mole = N° elettroni scambiati



- Ogni mole di Fe^{2+} cede $1e^-$ → 1 g-eq → $N=M$
- Ogni mole di $K_2Cr_2O_7$ acquista $6e^-$ → 6 g-eq → $N=6M$

PESO EQUIVALENTE = massa di un equivalente = $\frac{\text{massa molare}}{n \text{ eq in una mole}}$



DILUIZIONE DELLE SOLUZIONI $C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$

Nella diluizione $M_1 > M_2 \rightarrow n_1 = n_2 \rightarrow$ cambia il volume, non il numero di moli.

COLLOIDI: in un solvente (fase disperdente) si formano aggregati molto piccoli

- ↳ non si disperdono a livello molecolare
- ↳ particelle con dimensioni tra 1 e 1000 nm

GAS in LIQUIDO → SCHIUMA	SOLIDO in GAS → Fumo (polveri)
LIQUIDO in GAS → AEROSOL (Nebbia)	SOLIDO in LIQUIDO → Sol (vermic, amido in acqua)
LIQUIDO in LIQUIDO → EMULSIONE (latte)	

INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO

- Aggiunta di soluto → tensione di vapore diminuisce
- T_{eb} della soluzione aumenta → superiore a quella del solvente puro

$$\Delta t = K_e \cdot m$$

$$\Delta t = (T_{eb} \text{ soluzione}) - (T_{eb} \text{ solvente puro}) \rightarrow > 0$$

m = molalità (mol / Kg solvente)

K_e = costante ebullioscopica → DIPENDE SOLO DAL SOLVENTE

DISTILLAZIONE (FRAZIONATA)

- grandi molecole
- Alta T_{eb}
- Poco volatili
- Poco fluidi
- Poco infiammabili

DISTILLAZIONI

- Piccole molecole
- Basse T_{eb}
- Molto volatili
- Molto fluidi
- Molto infiammabili

EFFETTO CRIOSCOPICO

→ Temperatura alla quale solidifica la soluzione è INFERIORE a quella del solvente puro.

$$\Delta t = K_c \cdot m$$

$$\Delta t = T_s \text{ solvente puro} - T_s \text{ soluzione}$$

m = molalità

K_c = costante crioscopica → DIPENDE DAL SOLVENTE

PRESSIONE OSMOTICA

→ Fenomeno → due soluzioni a diversa concentrazione → separate da una membrana semipermeabile (passa il solvente ma non il soluto)

↳ Passaggio spontaneo del solvente verso la soluzione concentrata

↳ si ferma quando la pressione del liquido spostato eguaglia la spinta del solvente attraverso la membrana → PRESSIONE OSMOTICA

(Fenomeni di osmosi attraverso le pareti cellulari sono importanti nelle cellule viventi)

Legge della pressione osmotica

$$\pi \cdot V = nRT \rightarrow \pi = \frac{n}{V} RT \rightarrow \pi = MRT$$

- Soluzione isotoni → stessa pressione osmotica
- Soluzione ipotonica → pressione osmotica inferiore
- Soluzione ipertonica → pressione osmotica superiore

} Alla stessa temperatura

COEFFICIENTE di VAN'T HOFF

$$\alpha = \frac{\text{moli dissociate}}{\text{moli totali}} = \frac{n_a}{n_o}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta t &= K_e \cdot m \\ \Delta t &= K_c \cdot m \\ \pi V &= nRT \end{aligned} \right\}$$

molecole non dissociate →

$\left. \begin{aligned} \Delta t &= K_e \cdot m \cdot i \\ \Delta t &= K_c \cdot m \cdot i \\ \pi V &= nRT \cdot i \end{aligned} \right\}$ tengono conto della dissociazione delle specie chimiche

↑ vedi bene

i = COEFFICIENTE DI VAN'T HOFF = numero di ioni + numero di molecole

TEORIE MOLECOLARI

- Teoria delle collisioni (fase gas)
- Teoria dello stato di transizione (gas e soluzioni)

Lo scopo è quello di calcolare l'aumento, con la temperatura, di:

- velocità di reazione
- costante di velocità specifica k

TEORIA DELLE COLLISIONI Reazione tra gas: $A+B \rightarrow \text{prodotti}$

- $v \propto$ densità degli urti tra A e B
 - la frequenza Z degli urti di UNA molecola di A con N molecole di B è
- $$Z = \sigma \bar{c} \frac{N}{V} = \sigma \bar{c} N_{Av} [B] \quad [s^{-1}]$$
- in cui $\sigma =$ sezione d'urto di raggio $d = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$

$\mu =$ massa molare media di A e B

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

$N_{Av} =$ numero Avogadro

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} =$$

velocità relativa media delle molecole di A e B

- Densità di urti di tutte le molecole di A con B

$$Z_{AB} = Z \cdot N_{Av} \cdot [A] = \sigma \bar{c} N_{Av}^2 [A][B] \quad [\text{molecole/l.s}]$$

- Velocità $= \frac{Z_{AB}}{N_{Av}} = \sigma \bar{c} N_{Av} [A][B]$

Dal confronto con la legge cinetica ($v = k[A][B]$) si ha $k = \sigma \bar{c} N_{Av}$

→ la frequenza di collisione $\sim 10^{30}$ l/s → Solo una frazione di urti è efficace

→ Una reazione avviene in seguito all'urto di due o più molecole CON ENERGIA SUPERIORE ad un dato valore minimo e con un'opportuna ORIENTAZIONE

- l'energia minima affinché un urto dia luogo ad una reazione chimica è detta ENERGIA DI ATTIVAZIONE; E_a dipende dalla reazione considerata.
- Più alta è E_a più difficile è la reazione.

Urto attivato: efficace solo se $E_A + E_B \geq E_{att}$
 la frazione che soddisfa questa condizione è

$$K = \sigma \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} N_{Av} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Urto attivato direzionale $P =$ fattore sterico; $P = \frac{\sigma^*}{\sigma} \rightarrow$ sezione d'urto reattiva
 " " " " " " convenzionale

$$\rightarrow K = P \sigma \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}} N_{Av} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Fattore sterico: la velocità di reazione dipende anche dall'ORIENTAZIONE DELLE MOLECOLE

- ⇒ In una reazione:
- v dipende dalla concentrazione → più urti
 - v dipende dalla temperatura → più urti efficaci
 - le molecole devono collidere con un'energia opportuna
 - " " " " secondo un'adeguata orientazione.

↳ $K = p \cdot f \cdot Z$

→ $p =$ urti con opportuna orientazione delle molecole reagenti
 $f =$ collisioni con $E > E_{att}$
 $Z =$ frequenza delle collisioni

→ Equazione di Maxwell - Boltzmann

$$\frac{N_E}{N} = e^{\frac{-E_{att}}{RT}}$$

N_E = molecole con $E > E_{att}$
 N = molecole totali

All' aumentare della temperatura aumenta la frazione di molecole con $E > E_{att}$

Riassumendo: v reazione dipende dalla temperatura (aumenta con T)
 ↳ questa dipendenza è contenuta nella costante cinetica

$$v = k[A]^x[B]^y ; k = A \cdot e^{\frac{-E_{att}}{RT}}$$

Fattore pre-esponenziale A:
 ↳ nella teoria degli urti...

- dipendenza trascurabile da T
- caratteristico per ogni reazione

- ↳ fattore di probabilità (sterico, orientamento favorevole)
- ↳ fattore di frequenza degli urti (dimensioni, massa, temperatura) delle particelle.

CATALIZZATORI

- Aumentano la velocità di reazione (abbassano E_{att})
- Non cambiano la resa
- Inalterati al termine della reazione
- Efficace in piccole quantità.

Con i catalizzatori è possibile, alla stessa temperatura, aumentare il numero di molecole con energia sufficiente a raggiungere lo stato di transizione

Presso il $\ln(k)$ si nota come la reazione catalizzata ha un grafico a minore pendenza

ENZIMI → catalizzatori biologici formati da proteine.

Al loro interno hanno un sito attivo per ospitare certi tipi di molecole (substrati)

↳ Altamente specifici

ARMATA CATALITICA: converte CO in CO₂; idrocarburi in CO₂ e H₂O; NO in N₂

I componenti dei catalizzatori sono metalli preziosi (platino; rodio; palladio)

CAT. ORO/ETERO

RIASSUMENDO: fattori che influiscono sulla velocità di reazione:

- Concentrazione reagenti
- Natura dei reagenti e tipo di reazione
- Temperatura
- E_{att} , caratteristica di ogni reazione

EQUILIBRI ETEROGENI



In questo caso, a T costante, v dipende da:

- Concentrazioni delle sostanze nelle loro rispettive fasi.
 - Ampiezza della superficie di contatto tra i reagenti.
 - Velocità con cui si allontanano i prodotti e affluiscono nuovi reagenti.
- ↳ S = costante di proporzionalità che tiene conto di questo.

$v_1 = k_1 [NiO] [H_2] \cdot S$; $v_2 = k_2 [Ni] [H_2O] \cdot S$

All'equilibrio $v_1 = v_2 \rightarrow \frac{k_1}{k_2} = K_c = \frac{[Ni] [H_2O]}{[NiO] [H_2]}$

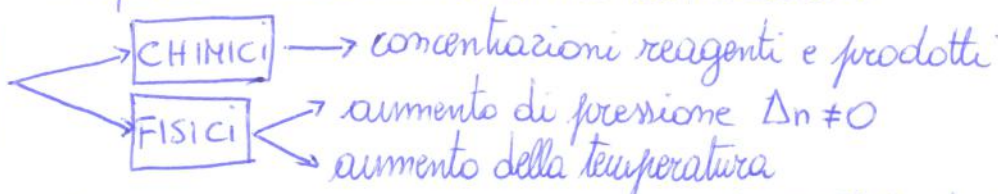
$[Ni]$ e $[NiO]$ sono COSTANTI a T costante
↳ inglobate in K_c

↳ $K_c' = \frac{[H_2O]}{[H_2]}$; $K_p' = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$

Nell'equazione compaiono sostanze solo gasose.

Nota bene: anche se non compaiono nell'espressione di K_c , gli elementi allo stato solido o liquido PARTECIPANO COMUNQUE ALLA REAZIONE

FATTORI CHE INFLUENZANO L'EQUILIBRIO



PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE → prevedere l'effetto di perturbazioni esterne sull'equilibrio.

→ Dato un sistema all'equilibrio, se si altera uno dei fattori che regolano l'equilibrio, questo tende a spostarsi in modo da opporvi al cambiamento.
↳ Le Chatelier - Braun

• VARIAZIONI DI CONCENTRAZIONE

Aumento reagenti } spostamento a destra
 Diminuzione prodotti }
 Aumento dei prodotti } spostamento a sinistra
 Diminuzione reagenti }
 } opposizione alla variazione.

- Aggiungendo una delle specie chimiche, l'equilibrio si sposta dalla parte opposta a quella in cui compare l'aggiunta.
- Sottraendo una specie chimica, l'equilibrio si sposta dalla parte della sostanza sottratta.

• VARIAZIONI DI TEMPERATURA

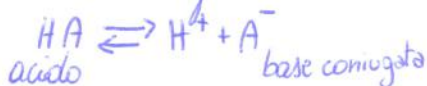
- Aumentando la temperatura all'equilibrio, esso si sposta dalla parte in cui la reazione avviene con assorbimento di calore (endotermicamente).
- Diminuendo la temperatura l'equilibrio si sposta dalla parte in cui la reazione avviene con sviluppo di calore (esotermicamente).

• VARIAZIONI DI PRESSIONE → uno o più reagenti sono allo stato gassoso

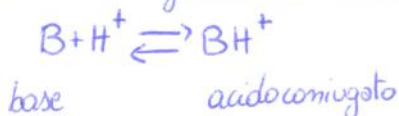
$PV = nRT$ Trasformazione dei reagenti in prodotti
 → n diminuisce
 → P diminuisce (T, V costanti)

TEORIA DI LOWRY-BRONSTED

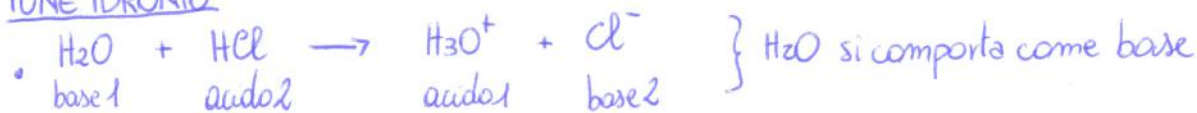
• Acido = sostanza in grado di donare uno o più protoni



• Base = sostanza in grado di accettare uno o più protoni



IONE IDRONIO



NH_3/NH_4^+ è una coppia coniugata

↳ H_2O è una sostanza ANFOTERA

DEFINIZIONE DI LEWIS

Ulteriore estensione che permette di applicare il concetto di acido e base anche alle reazioni che non avvengono in soluzione acquosa; esempio: gas

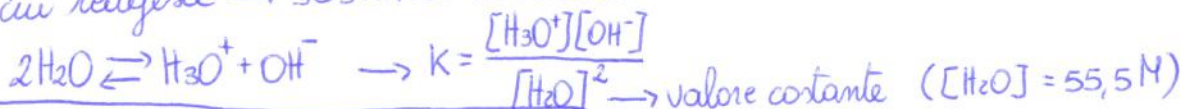
• Acido: sostanza che accetta una coppia di elettroni

• Base: sostanza che dona una coppia di elettroni

(NH_3 è una base di Lewis; BF_3 è un acido di Lewis)

PRODOTTO IONICO DELL'ACQUA: pH e pOH

L'acqua si comporta da acido o da base a seconda delle caratteristiche delle sostanze con cui reagisce → SOSTANZA ANFOTERA



$$K_w = K \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \rightarrow \text{In assenza di acidi o basi } [H_3O^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$$

$$pH = -\ln [H_3O^+]$$

• Ambiente neutro: $[H_3O^+] = 1 \cdot 10^{-7} \rightarrow pH = 7$

• Ambiente acido: $[H_3O^+] > [OH^-] \rightarrow pH < 7$

• Ambiente basico: $[H_3O^+] < [OH^-] \rightarrow pH > 7$

$$pOH = -\ln [OH^-]$$

$$pH + pOH = 14$$

a $\sim 25^\circ C$

pH SOLUZIONI ACIDI FORTI



$$[H_3O^+] = [HA] \rightarrow pH = -\ln [HA]$$

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

pH SOLUZIONI BASI FORTI



$$[OH^-] = [BOH] \rightarrow pOH = -\ln [BOH]; \quad pH = 14 - pOH$$

12 - IDROLISI

Elettrolita: sostanza (acidi, basi e molti sali) che disciolte in acqua, o in opportuni solventi, originano soluzioni capaci di condurre la corrente

Elettrolita → Dissoluzione → Formazione di ioni

- d' elettrolita:
- SI DISSOCIA se prima del passaggio in soluzione era già costituito da ioni (NaCl)
 - SI IONIZZA se prima del passaggio in soluzione era costituito da molecole con legami covalenti (HCl)

↳ Il processo si chiama DISSOCIAZIONE ELETTROLITICA o IONIZZAZIONE

→ Le soluzioni di elettroliti sono CONDUTTORI DI SECONDA SPECIE: il passaggio della corrente è legato alla migrazione di ioni → trasporto di materia

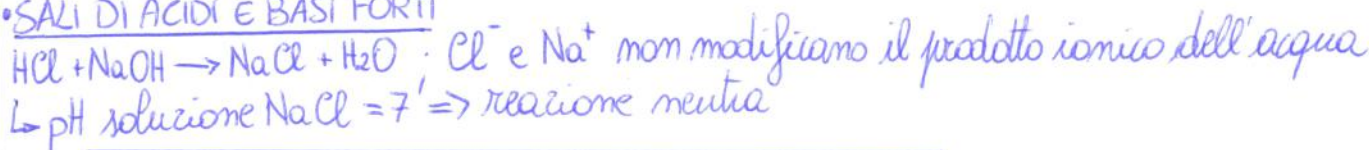
ARRHENIUS: dissociazione di un elettrolita è maggiore quanto maggiori sono:

- la diluizione
- la temperatura

I SALI: disciolti in acqua si dissociano completamente → elettroliti forti (eccezione i sali di Zn, Cd, Hg, Pb) ↳ Δ elettronegatività > 2

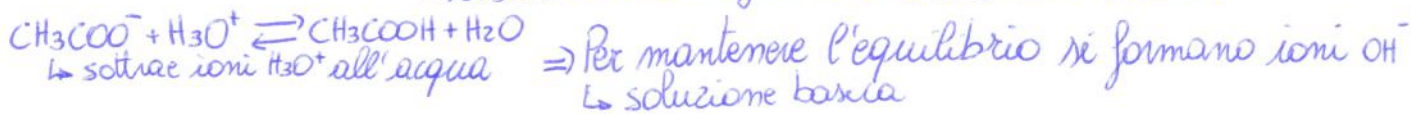
I sali in soluzione possono dare reazioni neutre, acide o basiche.

• SALI DI ACIDI E BASI FORTI



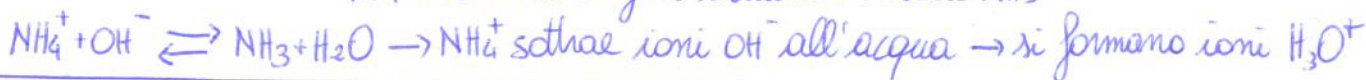
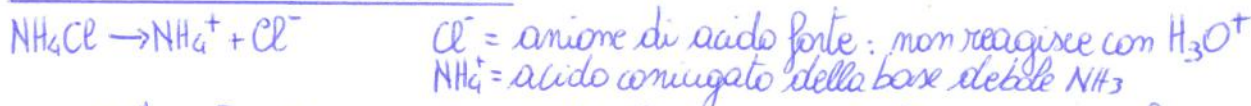
SALI DI ACIDI E BASI FORTI DANNO REAZIONI NEUTRE

• SALI DI ACIDI DEBOLI e BASI FORTI



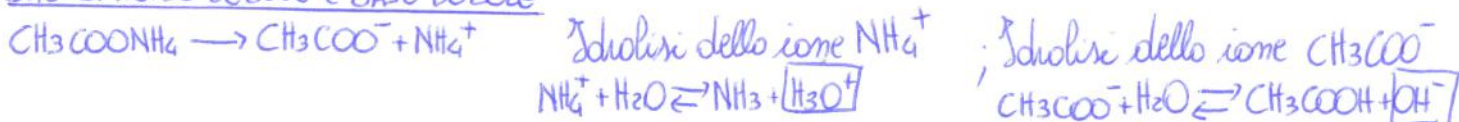
SALI DI BASE FORTE e ACIDO DEBOLE HANNO IDROLISI BASICA

• SALI DI ACIDO FORTE e BASE DEBOLE



SALI DI ACIDO FORTE e BASE DEBOLE HANNO IDROLISI ACIDA

• SALI DI ACIDO DEBOLE e BASE DEBOLE



IL PH DIPENDE DALLA COSTANTE DI IDROLISI DEL CATIONE E DELL'ANIONE

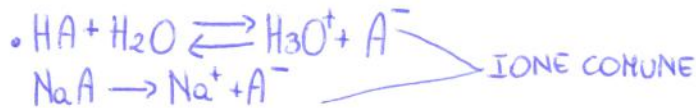
13 - SOLUZIONI TAMPONE, TITOLAZIONI

Soluzione tampone = soluzione acquosa → mantiene inalterato il suo pH in seguito ad aggiunta di acidi o basi forti.

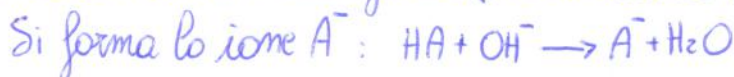
↳ Il tampone contiene due specie, in grado di reagire con H_3O^+ e OH^-

Tampone a pH acido:

(1) Acido debole + un suo sale (acido acetico + acetato di sodio)



(2) Acido debole + base forte (acido acetico + NaOH)



Tampone a pH basico:

(1) Base debole + un suo sale (ammoniaca + cloruro d'ammonio)

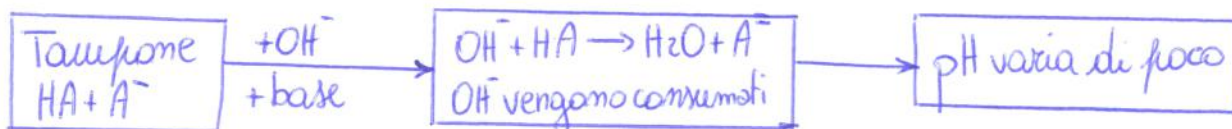
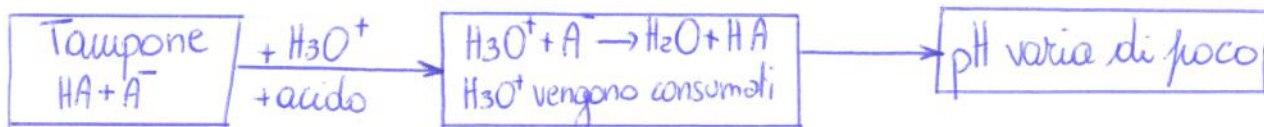


(2) Base debole e acido forte (ammoniaca e HCl)

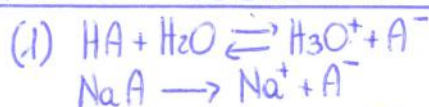
Gli ioni H_3O^+ reagiscono con NH_3 formando ione ammonio



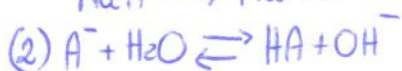
AGGIUNTA DI ACIDO/BASE FORTE AD UNA SOLUZIONE TAMPONE



PH DI UNA SOLUZIONE TAMPONE (ACIDO DEBOLE + SALE)



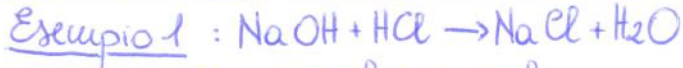
$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$ $[HA] = C_1$
 $[NaA] = C_2$



	[HA]	[A ⁻]	[H ₃ O ⁺]
Inizio	C ₁	C ₂	0
Equilib.	C ₁ -x	C ₂ +x	x

$\rightarrow K_a = \frac{(C_2+x) \cdot x}{C_1-x}$ \rightarrow se $x \ll C_1$ e $C_2 \rightarrow K_a = \frac{C_2 \cdot x}{C_1}$; $x = \frac{K_a \cdot C_1}{C_2}$

CALCOLO DELLA CONCENTRAZIONE DEL TITOLATO

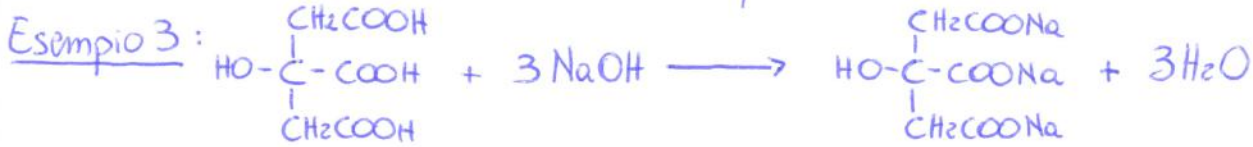


P.E. $\rightarrow \text{mol}_{\text{HCl}} = \text{mol}_{\text{NaOH}}$

$\rightarrow \boxed{M_A \cdot V_A = M_B \cdot V_B}$



2 moli di NaOH sono necessarie per neutralizzare 1 mole di H₂SO₄



3 moli di NaOH sono necessarie per neutralizzare 1 mole di acido citrico

Negli esempi (2) e (3) NON C'È UGUAGLIANZA TRA MOLE, ma tra numero di protoni scambiati = N° EQUIVALENTI

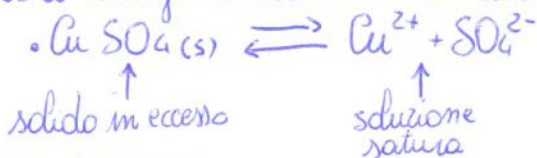
\Rightarrow Al punto equivalente $N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$

$N_x = \text{Normalità} = \frac{N^\circ \text{ equivalenti}}{\text{litro}}$ (peso equivalente = $\frac{\text{peso molare}}{\text{eq. in una mole}}$)

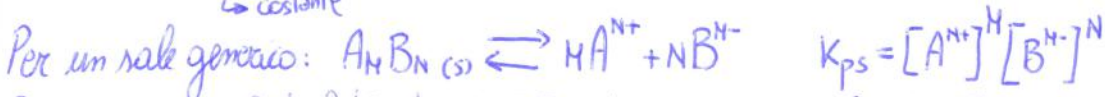
14-EQUILIBRI DI SOLUBILITÀ

SOLUBILITÀ e PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

Equilibri eterogenei: solido e soluzione satura di suoi ioni.



$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CuSO}_4]}$ $\rightarrow K_{ps} = [\text{Cu}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \rightarrow$ PRODOTTO DI SOLUBILITÀ \rightarrow costante ad una T determinata



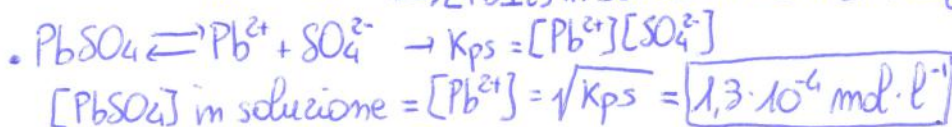
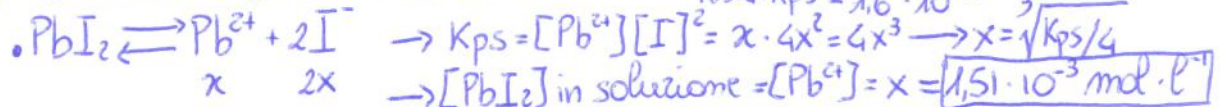
Esercizio 1: solubilità di CaCrO₄, $K_{ps} = 7,08 \cdot 10^{-4}$, T = 25°C



Concentrazione sale in soluzione = $[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_{ps}} = \boxed{2,66 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}}$

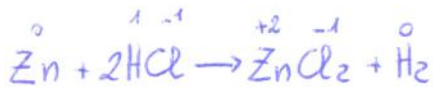
Solubilità CaCrO₄ = $2,66 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 156,10 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \boxed{4,15 \text{ g/l}}$

Esercizio 2: solubilità ($\frac{\text{mol}}{\text{l}}$) di PbI₂ e PbSO₄



15 - ELETTROCHIMICA

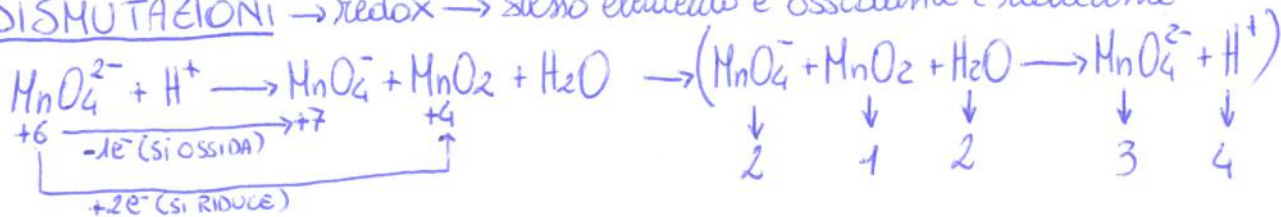
REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE → trasferimento di uno o più elettroni tra due o più elementi che cambiano il loro numero di ossidazione



- $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ cede e^- → aumenta nox → si ossida
- $2H + 2e^- \rightarrow H_2$ acquista e^- → diminuisce nox → si riduce

- Le REDOX permettono la trasformazione di energia chimica in elettrica e viceversa
- REDOX non spontanee → richiedono energia per avvenire (celle elettrolitiche)
- REDOX spontanee → producono energia elettrica (celle galvaniche)

DISMUTAZIONI → redox → stesso elemento è ossidante e riducente

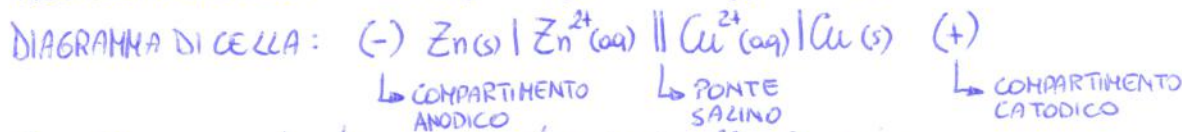
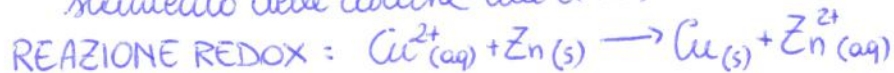


CELLE VOLTAICHE (GALVANICHE)

Una redox può avvenire anche se le specie sono in contenitori diversi ma messe in contatto elettricamente con una membrana semipermeabile o un ponte salino.

REAZIONI ELETTROCHIMICHE: reazioni in cui, mediante il passaggio di elettroni dalla specie che si ossida a quella che si riduce attraverso un conduttore di I° specie, hanno luogo ossido-riduzioni.

- Le semireazioni avvengono in zone fisicamente diverse
- Scambio di carica → conduttore di prima specie
- Il circuito è chiuso da un conduttore di II° specie (elettricità) che permette lo spostamento delle cariche alle zone di reazione.



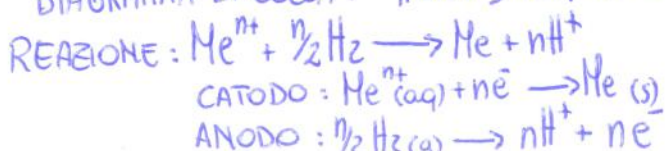
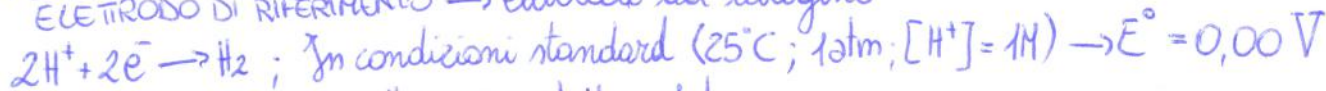
La pila è quindi divisa in due semicelle in cui:



La cella elettrolitica produce corrente continua con intensità $I = \frac{q}{t}$; $[I] = [C \cdot s^{-1}] = [A]$

ELETTRODO DI RIFERIMENTO

Non si può determinare il potenziale di un elettrodo (solo di una pila)
 → Si determina il potenziale di una cella nella quale uno degli elettrodi è un ELETTRODO DI RIFERIMENTO → elettrodo ad idrogeno



POTENZIALE CELLA = $E_{cat} - E_{anod}$

- I sistemi con $E_0 > 0$ tendono a ridursi a spese di H_2 , ossidandolo ad H^+
 → le specie con E_0 alto → FORTI OSSIDANTI
 - I sistemi con $E_0 < 0$ tendono a ossidarsi a spese di H^+ , riducendolo ad H_2
 → le specie con E_0 basso → FORTI RIDUCENTI
- ⇒ Quando abbiamo due coppie redox, la riduzione avviene per E_0 maggiore.

CELLE ELETTROLITICHE

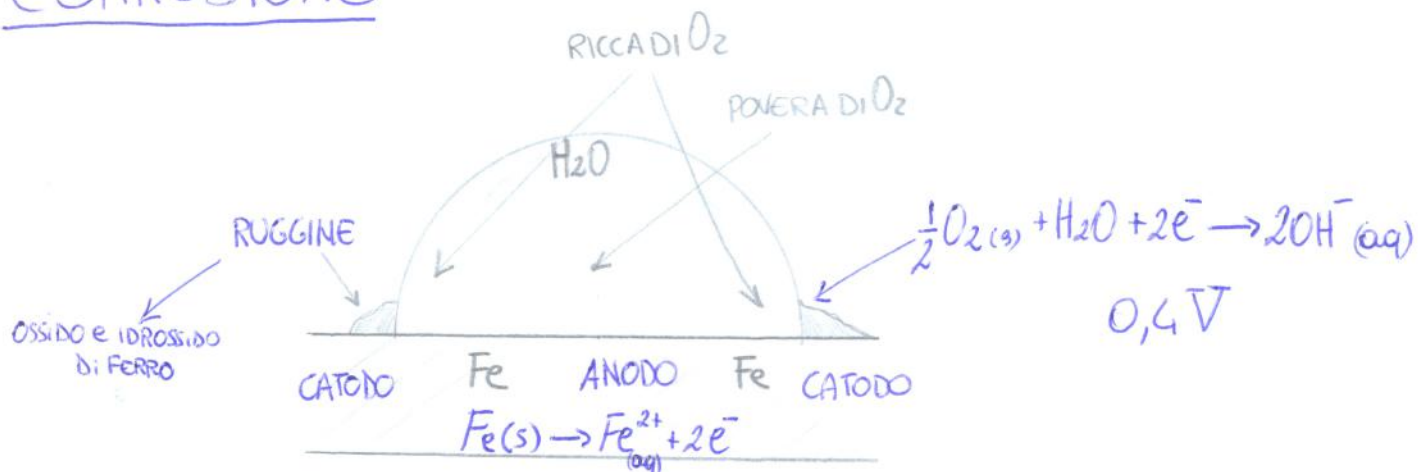
Un processo redox non spontaneo viene fatto avvenire collegando gli elettrodi ai capi di un generatore, cioè fornendo energia.
 $E_{el} \rightarrow E_{chim}$ (vedi schema p. 45)

Esempio: soluzione 2M di HCl $T = 25^\circ C$ $2H^+ + 2Cl^- \rightarrow H_2 + Cl_2$

$$E = E_c - E_a = \left[0,0 - \left(\frac{0,059}{2} \log \frac{1}{2^2} \right) \right] - \left[1,36 - \left(\frac{0,059}{2} \log \frac{2^2}{1} \right) \right] = -1,32 V$$

Il processo non è spontaneo → fornire energia.

CORROSIONE



Metalli attivi: Fe (-0,44 V)

Metalli nobili: Au (1,5 V); Ag (0,8 V)

Metalli passivi: Zn (-0,76 V); Al (-1,7 V)

ENERGIA e LAVORO

E: capacità di $\begin{cases} \leftarrow \text{compiere lavoro} \\ \leftarrow \text{fornire calore} \end{cases}$

L: forme di energia (meccanico, elettrico...)

• Lavoro meccanico (W): forza \times spostamento

$$W = F \cdot s = [N \cdot m] = [J]$$

Esempio: espansione gas; cilindro di sezione A e pressione P

$$p = \frac{F}{A} \rightarrow F = p \cdot A \quad ; \quad W = F \cdot s = p \cdot A \cdot s \quad ; \quad \boxed{W = p \Delta V}$$

Nelle trasformazioni (a \rightarrow b) lo stato iniziale può essere uguale a quello finale ma $W_a \neq W_b \Rightarrow$ DIPENDE DALLA TRASFORMAZIONE

I° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

CONSERVAZIONE ENERGIA

$$\boxed{\Delta E = Q - L}$$

- ΔE = en. INTERNA del sistema (potenziale + cinetico) (f. stato)
- Q = calore assorbito / ceduto dal sistema
- L = lavoro compiuto dal / sul sistema



"In un sistema chiuso la variazione dell'energia interna è uguale alla differenza tra quantità di energia assorbita dal sistema (calore) e la quantità di energia erogata (lavoro)"

- E dipende dallo stato interno del sistema (pressione, temperatura, composizione)
 - \hookrightarrow è funzione di stato
- Q, L non sono funzioni di stato
- Trasformazione adiabatica (no scambio di calore) $Q=0$

- Sistema isolato $E = \text{costante} \rightarrow \Delta E = 0 \rightarrow \boxed{Q=L}$
- Sistema che non compie e non subisce lavoro $L=0 \Rightarrow \boxed{\Delta E=Q}$

CONSERVAZIONE ENERGIA: l'energia interna di un gas ideale:

- non dipende dal volume né dalla pressione
- DIPENDE SOLO DALLA TEMPERATURA

$$\left. \begin{array}{l} T = \text{costante} \rightarrow Q=0 \\ V \text{ rimane invariato: } L = p \Delta V = 0 \rightarrow L=0 \end{array} \right\} \Delta E = Q - L = 0$$

• Reazione esotermica → sviluppo di calore



• Reazione endotermica → assorbimento di calore



Q = calore scambiato, calore di reazione ⇒ TONALITÀ TERMICA [Kcal/mol]

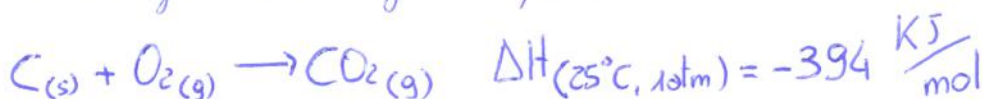
Parametri Termochimici

- Quantità di sostanze reagenti
- Temperatura a cui avviene la reazione
- Stato fisico (aggregazione, reticolo cristallino)
- Condizioni di reazione (p/V costanti)

Equazione Termochimica

È accompagnata dall'indicazione:

- Calore assorbito/sviluppato
- condizioni di T e p
- stato fisico di reagenti e prodotti



→ riferita allo stato standard:

- T = costante (25°C)
- p = costante (1 atm)
- sostanze pure nello stato di aggregazione o nel reticolo.

CALORE DI REAZIONE ED ENTALPIA

- L'entalpia (H) → contenuto termico totale del sistema (prodotti e reagenti)
- Valori assoluti non sono noti → interessa la variazione dopo la reazione
- Composti chimici → entalpia di formazione standard (H°)
- ΔH è calcolato dopo la formazione di 1 mol di composto (c. standard)

ENTALPIE STANDARD DI FORMAZIONE

↳ variazione di entalpia relativa alla reazione di formazione di una mole di composto. (c. standard)

→ H=0 ⇒ tutti gli elementi nello stato standard (O₂, C, ...)

H° = e. standard di reazione: calore assorbito/ceduto dalla reazione (c. standard)

H_f = e. di formazione: variazione per formare 1 mol di prodotto.

H_f° = e. di formazione standard: riferite allo stato standard

ENTROPIA

Se un sistema passa da uno stato A ad uno B con una trasformazione REVERSIBILE, scambiando una quantità di calore Q_{rev} alla temperatura T. Si definisce entropia S una grandezza la cui variazione è:

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{Q_{rev}}{T}$$

→ Principio dell'incremento dell'entropia

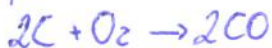
- L'entropia dell'universo è in aumento a causa delle trasformazioni IRREVERSIBILI che avvengono continuamente.

ENTROPIA e DISORDINE

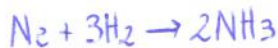
Data una reazione: $p, T = \text{costanti}$

- Se aumentano le moli gassose → aumenta il volume → disordine
↳ si prevede un aumento dell'entropia
- Se diminuiscono le moli gassose → diminuzione del volume → meno disordine
↳ si prevede una diminuzione dell'entropia
- Se il numero di moli gassose è costante si può prevedere che la variazione di entropia sia modesta.

Esempi



$$\Delta n = 2 - 1 = 1 > 0 \quad \Delta S > 0$$



$$\Delta n = 2 - 4 = -2 < 0 \quad \Delta S < 0$$



$$\Delta n = 2 - 2 = 0 \quad \text{mo} \text{ lesta variazione di } S$$

ENERGIA LIBERA DI GIBBS

$G = H - T \cdot S$ G è funzione di stato in quanto è composta da funzioni di stato quali H, T, S

A temperatura costante

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

A temperatura e pressione costanti

- $\Delta G < 0$ trasformazione spontanea
- $\Delta G = 0$ trasformazione all'equilibrio
- $\Delta G > 0$ trasformazione non avviene spontaneamente.

* Se per la trasformazione $A \rightarrow B$ $\Delta G < 0$ per $B \rightarrow A$ $\Delta G > 0$

17 - POLIMERI

POLIMERO: termine dovuto a Jons Jacob Berzelius.

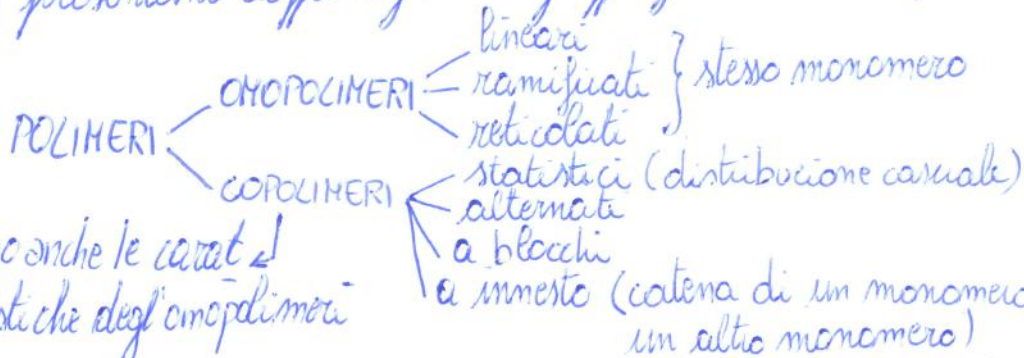
↳ Molecola con struttura costituita da un insieme di gruppi chimici uguali, legati tra di loro da legami covalenti

MACROMOLECOLA: composto ad altissimo peso molecolare

I polimeri sono composti principalmente da:

- Carbonio (C)
- Idrogeno (H)
- Anche: Ossigeno, Azoto, Cloro

Si ottengono dall'unione di molecole a basso peso molecolare → MONOMERI che presentano doppi legami o gruppi funzionali capaci di legarli assieme



• MONOMERO: sostanza a basso peso molecolare da cui si ottiene la macromolecola tramite un processo di sintesi

• UNITÀ RIPETITIVA: gruppo che si ripete in sequenza, uguale a se stesso; determina la struttura della macromolecola

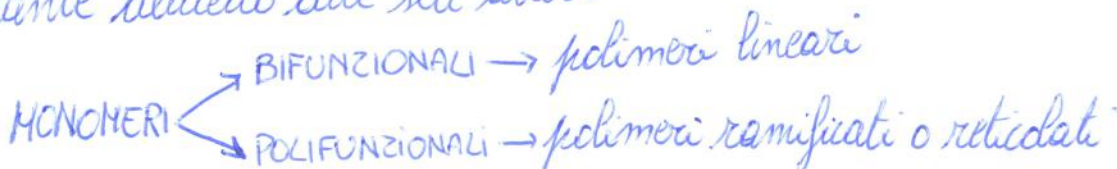
• UNITÀ MONOMERICA: struttura definita dal monomero dopo il processo di sintesi per formare la macromolecola

REAZIONI DI POLIMERIZZAZIONE

Classificazione in base al PROCESSO di polimerizzazione

• A STADI: successione di processi di addizione: dimero → trimero ... → polimero
 ↳ il peso molecolare aumenta con il tempo

Questo processo coinvolge all'inizio uno o più monomeri, ciascuno recante almeno due siti attivi



GRADO DI POLIMERIZZAZIONE

Grado di polimerizzazione medio x_n è il numero di unità ripetitive in ogni molecola di polimero.

$$x_n = \frac{M_n}{M_0} \quad M_0 = P.M. \text{ unità di ripetizione}$$

$$x_w = \frac{M_w}{M_0}$$

Polimeri reticolati: non si può definire un peso molecolare in quanto la struttura si estende in tutto il materiale e costituisce una sola molecola di peso infinito.

POLIMERI $\left\{ \begin{array}{l} \text{Amorfi: compenetrazione e disposizione casuale di macromolecole} \\ \text{Semicristallini: monocristalli in forma di lamelle} \end{array} \right.$