



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO : 136

DATA : 22/09/2011

# A P P U N T I

STUDENTE : Simonetti

MATERIA : Chimica

Prof. Rosalbino

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.**

## Metodo Scientifico

1

osservazione → ipotesi → esperimento → modello (teoria) → nuovo esperimento

Gruppo 1: alcalini

" 2: alcalini terrosi

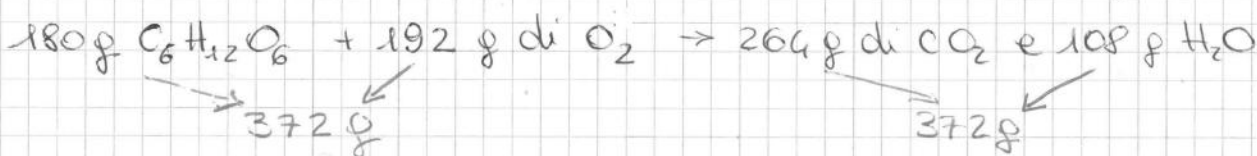
1 Å

$= 10^{-10} m$

Legge di conservazione della massa

1) Nulla si crea, nulla si distrugge tutto si trasforma,   
 Lavoisier

La somma delle masse dei reagenti (g)  $\xrightarrow{=}$  la somma delle masse dei prodotti (g)



2) Indipendentemente dalle fonti, lo stesso composto è costituito dagli stessi elementi nelle stesse proporzioni in massa (Proust)

Massa Elemento / Massa Composto · 100 = % in massa dell'elemento

Esempio 20 g di  $CaCO_3$

Elemento	Calcolo	%
Ca	8 g / 20 g = 0,4	40%
C	2,4 g / 20 g = 0,12	12%
O	9,6 g / 20 = 0,48	48%

Summa 1 per le quantità in massa 100%

3) Proporzioni multiple: (unità di massa atomica è il Dalton)  
Abbiamo 3 elementi A e B, che reagiscono per formare  $AB$  e  $AB_2$   
La diversa massa di B che si combinano con una massa fissa di A possono essere espressi come rapporti di numeri interi piccoli Dalton

e<sup>-</sup> particelle subatomiche con carica negativa

H. Alcalini = sono estremamente REATTIVI  
 Me Alcalini Terrosi  
 Calcogeni  
 Alogeni = Gruppo Alogeni (F, Cl) ...  
 Gas Nobili = Gas Inerti = Gas Rari

1° Gruppo  
 2° gruppo  
 16° Gruppo  
 17° Gruppo  
 18°

Gli elementi dal 3° al 12° gruppo sono Me con proprietà particolari chiamati Me di TRANSIZIONE. Le eccezioni sono dovute alle configurazioni elettroniche come nel caso dei Gas Nobili

Dei metalli di Transizione fanno parte anche i Lantanidi o Terre Rare, chiamati così perché il primo elemento è il Lantanio (La) e la serie degli Attinidi (primo elemento Ac).

Gli elementi dal n° 93 al 118 Elemento si chiamano Transuratici e sono tutti artificiali e radioattivi

Un ELEMENTO chimico a livello macroscopico è la sostanza più semplice che si conosca.

Se unisco con una reazione chimica 2 o più elementi si forma un composto a livello macroscopico

Gli elementi chimici sono formati da Molecole (O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) o Atomi. La Molecola è l'insieme di 2 o più atomi uguali

I composti chimici possono essere formati di 2 o più atomi, ioni o molecole

Tutti i metalli ad eccezione di O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> tutti gli altri sono formati da atomi. (He, nHe, gas nobili)

Schema di modello atomico (Rutherford)

Nel nucleo si sono protoni<sup>+</sup> e NEUTRONI con dimensioni molto piccole, a cui attorno ruota attorno e<sup>-</sup> nel nucleo c'è la quasi totalità della massa dell'atomo  
 e<sup>-</sup> carico negativamente con massa trascurabile  
 $9,108 \cdot 10^{-31}$

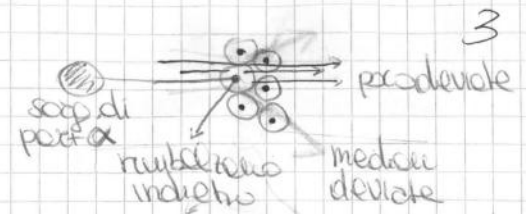
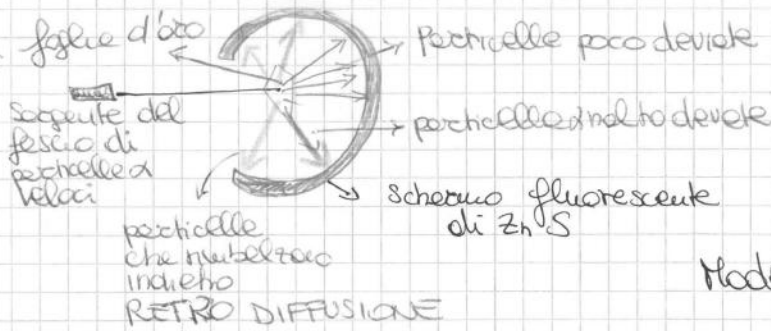


Protoni<sup>+</sup> è carico elettricamente positivamente? la loro massa è simile e maggiore (centocinque) molto più grande di quella del ... e<sup>-</sup>

La carica elettrica di p<sup>+</sup> e e<sup>-</sup> è la stessa e con segno opposto.  
 Il n° di p<sup>+</sup> e<sup>-</sup> = al n° di e<sup>-</sup> e l'atomo è NEUTRO  
 Carica elementare =  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$



59:25  
registraz



### Modello di Rutherford sotto

Regione centrale chiamata Nucleo dove all'interno ci sono  $p^+$  e  $e^-$  si muovono in sfere circolari attorno al NUCLEO

$\alpha \rightarrow e^-$  deflette i elettroni esterni dell'atomo con massa trascurabile  
 la radiazione non è alterata

$\alpha \rightarrow$  nucleo interazione con le particelle elettrostatiche repulsive

Se una particella si muove su un'orbita circolare è soggetta ad

Accelerazione centripeta secondo la fisica classica, irradiando

secondo Elettromagnetismo classico e' energia sotto forma di onde elettromagnetiche e cade a spirale sul nucleo distruggendo il nucleo stesso, quindi non doveva esistere l'atomo

3) quindi fu esposto dal Modello di Bohr Stati stazionari

In un atomo gli elettroni esistono solo in stati di energie costanti, stati stazionari, e quando sono in questi stati non irradiano energia

Stato stazionario:  $mvr = nh / 2\pi$

$h$  = costante di Planck  
 $m$  = m elettrone  
 $v$  = velocità  
 $r$  = raggio dell'orbita  
 $n$  = numero quantico principale ( $1, 2, 3, \dots$ )

$n=1$  Stato fondamentale

Cresce  $n$ , cresce  $E$  → relazione all'energia

Se noi forniamo energia all'atomo può esistere parte dell'energia

e passa dallo stato eccitato e ci muove per  $10^{-8}$  secondi, e nel 2° passaggio cede energia evelato dello spettro atomico (spetti di emissioni)

In ogniuno degli stati stazionari gli  $e^-$  si muovono in orbite circolari intorno al nucleo

gli  $e^-$  passano variare la loro energia solo in seguito ad una transizione da uno stato stazionario ad un altro.

Gli spetti di emissioni dell'idrogeno è a righe e ciascuna corrisponde ad una determinata energia:  $\lambda, \nu$  e  $\nu$  è una determinata transizione di energia maggiore allo stato fondamentale [spetto continuo relativo a un solido] \* →

Modello di Rutherford: Lo spettro di particelle  $\alpha$  nella "particella"

J. di Polonio  $^{210}$  isotopo radioattivo che emette particelle  $\alpha$  formate da 2 protoni e 2 neutroni. Suo monoenergetiche (stessa energia) e si focalizza il caso detto fascio collimato (velocità stessa).

p.  $\alpha$  vanno a collidere su una fogliolina d'oro molto piccola, in modo che il numero di atomi della fogliolina d'oro siano pochi (monostato). Dietro la fogliolina c'è un cilindro di particelle  $\alpha$  che circola in una lamina di vetro rivestita con ZnS. Il ZnS colpito dalle particelle  $\alpha$  emette luce, chiamato scintillatore. Il rivelatore era costituito su una spirale di slitte fissate su un pannello ruotando da  $0^\circ$  a  $180^\circ$ .

S. introduce  $\Psi =$  <sup>psi</sup> FUNZIONE D'ONDA <sup>per l'eccezione delle particelle, r</sup> che <sup>4</sup> elevata al quadrato ha un sig. fisico e significa  $|\Psi|^2 =$  densità di probabilità di trovare l'elettrone <sup>od</sup> in un determinato istante in un volume infinitesimo di spazio attorno al nucleo.

Questa d. di probab. è soggetta a una CONDIZIONE di NORMALIZZAZIONE

$$\int_V |\Psi|^2 dV = 1$$

Cioè se estendiamo l'ov. probabilità che l'e<sup>-</sup> si trovi attorno al nucleo l'ov. probabilità è 1.

Gli orbitali sono le soluzioni alle equazioni di Schrödinger e  $\Psi$  sono funzioni analitiche.

Essi delimitano le aree attorno al nucleo nelle quali si ha il 90% delle probabilità di trovare l'e<sup>-</sup>,

Gli orbitali sono chiamati anche SUPERFICI LIMITE e danno una definizione geometrica

Essi non sono illimitati perché gli e<sup>-</sup> sono limitati.

I numeri quantici indicano gli orbitali in modo univoco:

Schr a) Numero quantico PRINCIPALE,  $n \quad n=1,2,3,\dots \infty$

b) Numero quantico SECONDARIO  $l \quad l=0,1,2,3,\dots,(n-1)$   
o ANGOLARE o AZIMUTALE  $\rightarrow$  fu introdotto da Sauerfeld

c) Numero quantico MAGNETICO  $m$   
 $m = +l, +(l-1), +(l-2), \dots, 0, \dots, -(l-2), -(l-1), -l$  introdotto perché e<sup>-</sup> che si muove attorno al nucleo e carico viene assimilato a una spirale piana di corrente elettrica e quindi genera un campo magnetico secondo le tre equazioni classiche

2)  $n$  è in relazione con le dimensioni e l'energia dell'orbitale all'aumentare di  $n$  aumentano dimensioni ed energia

b)  $l$  è in relazione con la forma dell'orbitale (per  $l=0$ , orbitali di forma sferica, per  $l=1$  orbitali con forma di otto)

c)  $m$  è in relazione con l'orientazione dell'orbitale

per  $l=0$ ,  $m=0$  (nessuna orientazione)  $\rightarrow$  sferico  
per  $l=1$ ,  $m=+1, 0, -1$  (3 orbitali degeneri in 3 direzioni)

$l$ , per i sistemi atomici conosciuti è sempre solo 4 valori, dalle 4 tipologie di orbitali

Se fornisco energia all'atomo di H, l'elettrone può assorbire energia ma, dopo  $10^{-8}$  s torna allo stato fondamentale

Gli orbitali diversi con energie uguali si dicono degeneri e isenergetici

Questa teoria va in facciami per gli atomi poli-elettronici

Metodo delle APPROSSIMAZIONI SUCCESSIVE formulato da Arthur e

Pop. In cui la meccanica newtoniana è applicata ad  $n$  <sup>nel H</sup> <sub>elettroni</sub>. In un atomo a più elettroni ci sono dei fenomeni che non si riscontrano nel H

- si formano CARICHE ELETTROSTATICHE REPULSIVE, causate dagli  $e^-$
- effetto schermo esercitato dagli  $e^-$  degli orbitali più interni

sul nucleo, in particolare sull'attrazione che il nucleo esercita sugli  $e^-$  più esterni dell'atomo.

Si parla per gli  $e^-$  degli orbitali più esterni una CARICA NUCLEARE EFFETTIVA  $Z^* = Z - S$   $Z^*$  è un numero che dipende dall'occupazione

$Z =$  Numero Atomico degli  $p^+$  nel nucleo  $S$  è un numero che dipende dal numero di  $e^-$  negli orbitali più interni

$S =$  Costante di schermo dipende dal n° di  $e^-$  negli orbitali più interni

Così gli  $e^-$  attenuano le forze di attrazione tra Nucleo e orbitali più esterni di una quantità  $S$

Tutto questo causa delle CONSEGUENZE: (distribuzione energetica degli orbitali)

- l'energia degli orbitali non dipende solo più da  $n$ , ma anche da  $l$

Se aumenta il valore di  $l$  aumenta l'energia.

- Quando il n° di  $e^-$  diventa relativamente elevato si riscontrano delle anomalie nella distribuzione energetica degli orbitali, le differenze energetiche tra  $n$  e orbitali diminuiscono così tanto che

si può avere la così detta inversione <sup>5300</sup> <sub>hanno  $E >$  rispetto a orbit con  $>$  val di  $n$  e  $<$  di  $l$</sub>  <sup>purché</sup> orbitali con min valore di  $n$  e max val di  $l$

Principio dell'Aufbau: gli  $e^-$  iniziano ad occupare gli orbitali di energia più bassa, e una volta saturato, gli  $e^-$  vanno ad occupare gli orbitali di energia immediatamente superiore

Quindi da orbitale a energia più bassa si arriva via via ad occupare orbitali

di energia progressivamente crescente. Conoscendo la sequenza di riempimento che segue il principio dell'Aufbau e il numero atomico si può costruire la sua configurazione elettronica

Simbologia di Lewis

Na  $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$   $\uparrow$  configurazione elettronica  
1s 2s 2p 3s

L'elettrone indicato con una  $\uparrow$  <sup>freccia</sup> è l'elettrone <sup>libero</sup> che si muove su se stesso e genera un  $\vec{B}$  supplementare.

$\vec{B}$  campo magnetico

Introducendo il numero quantico  $m_s$  di spin per l'elettrone ed è una grandezza vettoriale



Per formare il legame INTERATOMICI è necessario per energia rispetto a quella utile a spezzare legami INTERMOLECOLARE

LEGAME IONICO: Esso si manifesta tra ioni ed è di natura elettrostatica tra ioni di segno opposto

ione +: è quello che ha ceduto gli  $e^-$  degli orbitali più esterni. I protoni scoperti sono responsabili della carica +

ione -: acquista  $e^-$  che si posizionano negli orbitali + esterni e i protoni sono responsabili della carica -

Generalmente gli elementi chimici coinvolti sono METALLO e NON METALLO:

I METALLI possono solo cedere elettroni e formare solo ioni +

I NON METALLI possono cedere o acquistare  $e^-$  a seconda dell'elemento con cui si lega:  $Me \rightarrow$  il non metallo diventa ione -

Gli elementi del I° gruppo generano Ioni mono carichi  $M^+$

- II° gruppo genera Ioni  $M^{2+}$  dell'orbitale  $s$  più esterno

- III° gruppo formano Ioni  $M^{3+}$

- I Metalli di Transizioni possono formare Ioni diversi

ad esempio  $F^{2+}$  o  $F^{3+}$

quelli che non hanno particolari configurazioni atomiche come  $Zn$  formano  $Zn^{2+}$  (Co, ...)

- Calcogeni (O, S, Se) possono acquistare  $2e^-$  e formare Ioni  $X^{2-}$

- Alogeni (Cl, F) possono acquistare  $1e^-$  e formare  $X^{1-}$

Altre i Metalli danno origine a Ioni + devono possedere bassa energia di IONIZZAZIONE.  $E$  (Kj/mole)

Energia che devi fornire a un atomo neutro allo stato fisico per strappargli un  $e^-$  e portare  $e^-$  a una distanza infinita dal nucleo.

$E_1$  = energia di prima ionizzazione ossia da neutro



Si fornisce altra energia a  $M^+$  per passare a  $M^{2+}$  con l'energia  $E_2$

L'energia di prima, seconda, ionizzazione è una di quelle chiamate

Proprietà periodiche degli elementi chimici

Distanze di legame → distanze costanti tra 2 elementi

distanze interatomiche → dist tra 2 nuclei

Gli e<sup>-</sup> dell'atomo 1 interagiscono elettrostaticamente con il nucleo dell'atomo 2 aumentando la stabilità e l'energia potenziale diminuisce.

Questo avviene fino a quando l'elettrone dell'atomo 1 viene strappato dall'atomo 2 e in questo momento hanno raggiunto la massima stabilità. E<sub>min</sub> → distanza di legame

Se proviamo ad avvicinare i 2 ion e si formano delle forze elastiche repulsive tra i nuclei diminuendo la stabilità

∴ la distanza di legame

è fissa per ciascun composto

Che Bon Haden? cercalo nei libri di chimica inorganica

Lo stato di aggregazione dei composti ionici è quello

SOLIDO → I sali

Gli ossidi dei M. Alcalini e M. Alcalino terrosi.

**COVALENTE** non c'è cessione acquisto di e<sup>-</sup> come nel leg. ionico ma c'è una **CONDIVISIONE** degli e<sup>-</sup> spinti dagli orbitali + esterni. da parte degli atomi che perdono parte al legame.

Si possono mettere in condivisione dai 1 ai 3 e<sup>-</sup>

Il legame covalente può avvenire tra un Non Metallo e 1 semi metallo o tra 2 Non Metalli

Qualifica lo presenza delle **MOLECOLE** e possono essere di stato di aggreg. solido, liquido, ... → GAS

Il 1. caso può essere spiegato con la **TEORIA del LEGAME di VALENZA** ipotizzata da Lewis, e della **TEORIA dell'orbitale molecolare** entrambe basate sulla meccanica quantistica

Metodo di formazione delle molecole H<sub>2</sub>

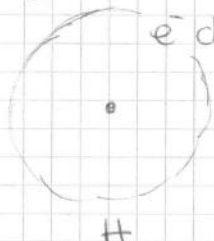
Simbologia di Lewis



e<sup>-</sup> che possiede e<sup>-</sup>H

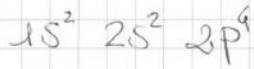
Avviene una parziale sovrapposizione dei 2 orbitali 1s degli idrogeni, massima regione di INTENSITÀ ELETTRONICA

r = raggio di Bohr



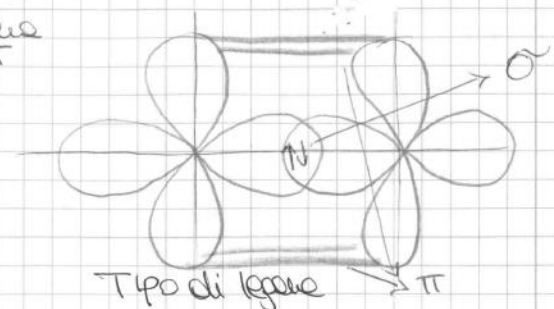
# OSSIGENO

configurazione



representazione bidimensionale

1 sigma  
2 pi



Molecole di  $N_2 \rightarrow$  2 di tipo  $\pi$   
e 1  $\sigma$

NUMERO di LEGAMI

Singolo legame covalente  $H_2 \rightarrow$  Tipo  $\sigma$

Legame Doppio  $O_2 \rightarrow$  Tipo  $(1) \sigma$  e  $(1) \pi$

Tripla legame  $N_2 \rightarrow$  Tipo  $(1) \sigma$  e  $(2) \pi$

Sovrapposizioni di tipo

$\left. \begin{matrix} p-p \\ d-p \\ d-d \end{matrix} \right\}$  generano orbitali di tipo  $\pi$

Molecole	lunghezza di legame (pm)	E di legame kJ/mole
$H_2$	74 <small>piccolo atomo</small>	-436 singolo
$O_2$	121	-498 doppio
$N_2$	110	-941 triplo

• La lunghezza o distanza di legame viene perché dipende dalle dimensioni degli atomi

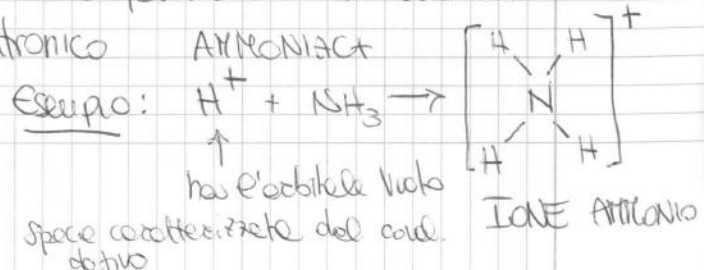
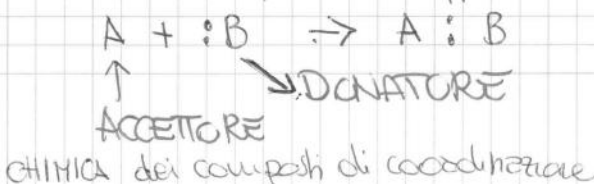
• L'energia di legame:  
 $E_{\text{singolo legame}} < E_{\text{doppio legame}} < E_{\text{triplo legame}}$   
 + difficile spezzare il legame doppio rispetto al singolo

Si definiscono molecole **OMONUCLEARI** formate da atomi identici es.  $H_2, O_2$ . E il legame **COVALENTE** si chiama **PURO**, **NONPOLARE** o **APOLARE**.

secondo la teoria del legame di Maggiore è l'ampiezza della regione di massima densità elettronica di intersezione tra gli orbitali maggiore energia e necessaria per rompere il legame. La regione di intersezione è maggiormente presente nell'orbitale  $\sigma$  piuttosto che  $\pi$  quindi legame  $\sigma$  è più

forte rispetto a  $\pi$  e l'energia utile a spezzare il legame è  $>$  rispetto  $\pi$  e questo avviene per il fatto che il legame  $\pi$  è più debole rispetto al  $\sigma$ .

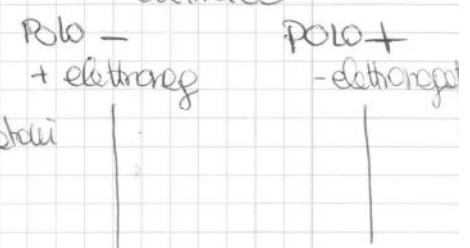
legame **COVALENTE DATIVO**  $\rightarrow$  di **COORDINAZIONE** uno dei 2 orbitali mette a disposizione una doppietta elettronica che mette a disposizione e un orbitale vuoto che ospita il doppietto elettronico



L'elettonegatività si manifesta solo al momento di formazione del legame tra i 2 atomi che interagiscono tra loro altrimenti no.  
 Se consideriamo una molecola biatomica formata da due elementi A e B, **ETERONUCLEARE** ossia da 2 atomi appartenenti a elementi diversi  $\neq$ , se si forma un legame tra i 2 che hanno diversa elettonegatività gli atomi hanno diversa tendenza ad attrarre gli elettroni e il leg è **COVALENTE POLARE** → molecola polare asimmetrica di DIP. ELETTRICO

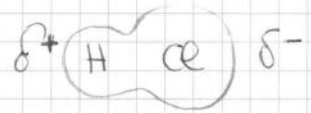
$$\begin{matrix} \delta^+ & \delta^- \\ A & - B \\ \mu = \delta l(D) \\ \hline \mu \\ A-B \end{matrix}$$

$\mu$  (momento di dipolo)  
 $\delta$  (eccesso di carica)  
 $l$  (distanza tra i nuclei)  $1 D = 3,33 \cdot 10^{-30} C \cdot m$   
 Deby

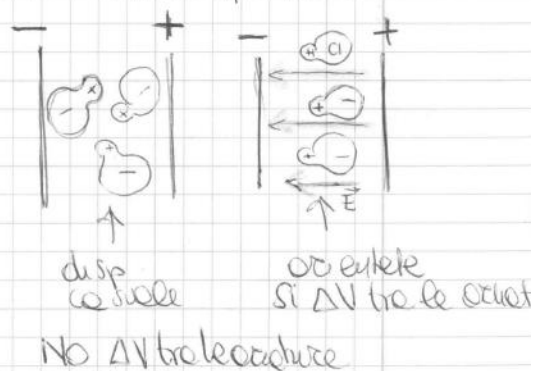


$\mu$  è il momento di dipolo ed è una grandezza vettoriale con direzione dal polo + al polo - (HF dell' H al fluoro l'orientazione)  
 $\delta$  è la carica complessiva del dipolo elettrico  
 si può calcolare e verificato sperimentalmente

Molecole polari possono risentire la presenza di un campo elettrico delle molecole stesse e quindi generare  $\vec{E}$



Se poniamo le molecole all'interno di un condensatore a facce piane e raccolte con cariche opposte, le molecole si orientano rispetto al campo  $\vec{E}$  generato e la carica



$\delta^+$  si orienta verso il polo - e  $\delta^-$  si orienta verso polo +.  
 Considero due atomi A e B  
 Differenza di elettonegatività  $\Delta$  nella scala di PAULING

$$\Delta = |X_A - X_B| \approx \mu_{AB} \text{ associato}$$

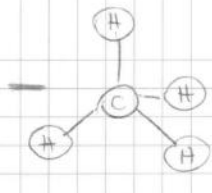
$\mu_{AB}$  è in parte opp. diretta proporzionale alla differenza di elettonegatività  $\Delta$

Proprietà è la differenza di elettoneg. tra i 2 atomi, tanto più ALTO è

$\mu_{AB}$  (tanto + Polare) si dice la molecola questo vale x le molecole BIATOMICHE

Il legame covalente polare è un legame di tipo MISTO, ci sarà anche un'interazione di natura elettrostatica attrattiva e il legame covalente quindi un legame COVALENTE POLARE è un misto tra il legame ionico e



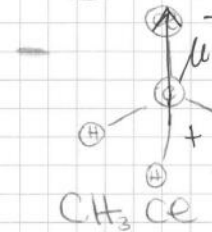


H è meno  $E_n$  dell'atomo di C, ci sarebbe quindi dei momenti di dipolo associati.

ma il  $\mu$  risultante è  $\neq \emptyset$ , idolo **APOLARE**

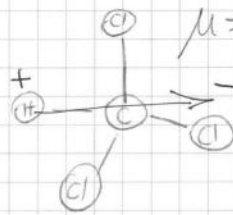
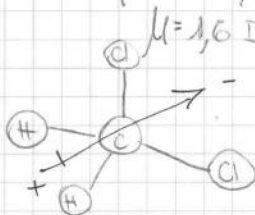
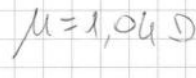
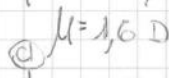
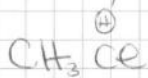
Analogamente avviene con il  $CCl_4 \Rightarrow \mu_{CCl_4} = \emptyset$

Casi intermedi sono molecole polari



Momento associato C-Cl è maggiore a quello

C-H quindi  $\mu_{risultante} = 1,92$  s.u.



Nel legame covalente che è di tipo **DIREZIONALE** e quindi

**ANISOTROPO** (si sviluppa più in certe direzioni del piano) ossia si sviluppa lungo le direzioni di legame, facendo angoli di legame e giustificando l'esistenza delle molecole e della sua geometria.

Per spiegare la geometria molecolare: ci sono 2 teorie

**VSEPR**

teoria della repulsione delle coppie elettroniche del guscio di valenza: quindi doppie e solitarie o di legame.

È una teoria empirica ma che ha un difetto perché qualche non esiste

**Teoria della IBRIDAZIONE o IBRIZZAZIONE degli orbitali**

atomi, è basata sulla meccanica quantistica che spiega precisamente la geometria degli atomi nelle molecole.

$n = e \neq$

Procedimento di combinazione di un certo numero di orbitali atomici di tipo diverso (orbitali s, p, d) e con contenuto energetico più diverso dallo stesso atomo. orbitali  $\neq$  anche se con geometrie diverse. Si prendono le funzioni d'onda di  $n$  orbitali atomici e si fa una combinazione lineare

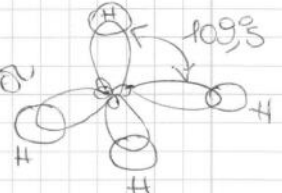
I nuovi orbitali ibridi equivalenti (isone energetici) con i lobi orientati lungo le direzioni dei legami che partono dall'atomo stesso

Il numero di orbitali ibridi ottenuti è uguale al numero di quelli che vengono combinati nell'ibridazione

n° orb ibridi = n° orb at combinati nelle procedure

La conf B ha 6 e<sup>-</sup> ma non raggiunge l'ottetto così come il Be eppure è stabile  
 $sp^3$   $CH_4$  C ha 6 e<sup>-</sup> i cui più esterni si trovano 7 e<sup>-</sup> no  
 il C fa di solito 4 legami, gli orbitali sp e 2s formano  
 4 gli orbitali  $sp^3$  con geometria tetraedrica con angolo  
 di legame teorico e sperimentale  $109,5^\circ$

gli atomi di H si legano agli orb ibridi  $\rightarrow$  4 legami



$sp^3d$



P di solito forma 5 legami ricevendo 3e<sup>-</sup> nel p<sup>3</sup>

Dopo la prom. elettronica gli orbitali  $sp^3d$  si combinano  
 tra loro a formare orbitali  $sp^3d$  che ha geometria  
 compresse TRIGONALE BIPIRAMIDALE con angoli  $120^\circ, 90^\circ$

Anche il P non obbedisce all'ottetto  
 perché interagendo con Cl che crea  
 10 e<sup>-</sup> per espansione dell'ottetto  
 Anche lo zolfo (12) e il cloro (14)  
 si comportano in questo modo.



Ci sono molecole in cui il processo di ibridazione non è preceduto  
 da promozione elettronica come nel caso dell'  $NH_3$  e  $H_2O$

Nella molecola di  $NH_3$  angolo di legame  $107,5^\circ \approx 109,5^\circ$

e si presume sia approssimabile a  $sp^3$  ma pre da

Promozione elett che precedono  
 2 orbitali di orbita, ma semplicemente N orb 2s

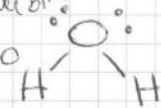
che ospita 2s e si combina con 3 orbitali 2p che ospitano

ciascuno un elettrone  $\rightarrow$  4 orbitali  $sp^3$   $\rightarrow$  di cui uno ospita il doppietto e<sup>-</sup>  
 gli altri 3 ospitano 1 e<sup>-</sup> ciascuno

La geometria delle molecole di ammoniaca è detta TRIGONALE PIRAMIDALE  
 ed è dovuta alla presenza del doppietto solitario. Interazione di tras che  
 repulsive che provoca la

Nel caso della molecola di  $H_2O$  c'è un angolo di legame  $104,5^\circ$  contorno delle  
a due legami  
 vicino ai  $109,5^\circ$  teorici  $\approx$  ibridazione  $sp^3$ ; orbitale 2s si combina

con i 3 orbitali 2p  $\rightarrow$  4 orbitali  $\rightarrow$  2 doppietti elettronici  
 solitari appaiono



La geometria dell' $H_2O$  è di tipo ANGOLARE perché i doppietti elettronici

# Chimica Organica o del Carbonio 28 ottobre 10

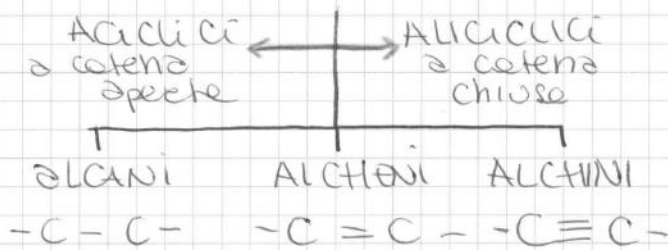
(Idrocarburi e gli 8 derivati) elemento principe

Il carbonio si lega H, O, N, P, S, alogeni da i composti organici e il carbonio da 4 legami spendendo 4 e<sup>-</sup>, a diff. CO 1e carbonio ha 2 e<sup>-</sup> spaiati

I comp. organici sono caratterizzati dal fenomeno dell'ISOMERIA ed esistono milioni di composti organici escludendo i BIOCHIMICI (miliardi)

gli IDROCARBURI sono alla base dei comp. organici e si dividono in ALIFATICI e AROMATICI:

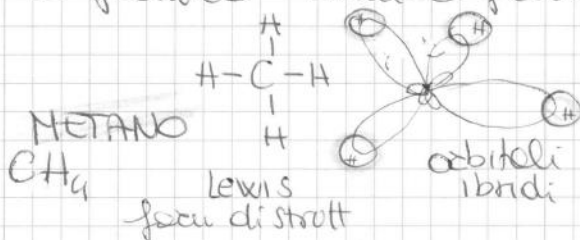
ALIFATICI ← Idrocarburi → AROMATICI  
anello benzenico



ALCANI idrocarburi SATURI dovuto ai legami semplici e vengono chiamati anche PARAFFINE

Il legame C-C e H-C sono semplici (σ) con ibridazione sp<sup>3</sup>

la formula chimica generale • C<sub>n</sub> H<sub>2n+2</sub> (n=1,2,3...

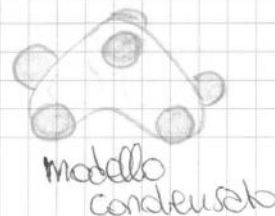
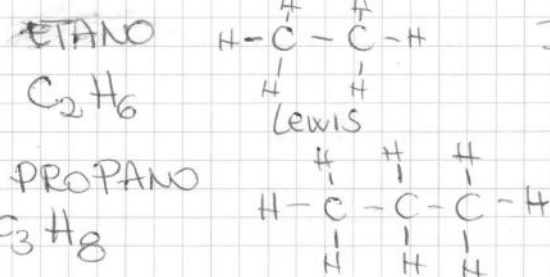


- C<sub>n</sub> H<sub>2n+2</sub> per aciclici
- C<sub>n</sub> H<sub>2n</sub> per ciclici

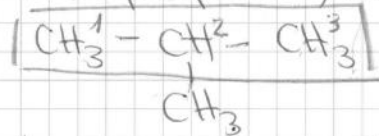
Modello condensato →

FIG. TETRAEDRICA

109,5° angolo di legame  
Sperimentalmente attraverso  
esperimenti spettroscopici



3-metilpropano, isomero del n-aleo butano

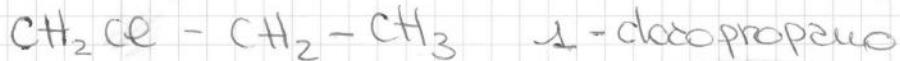


Formula  $C_4H_{10}$

• Si chiama così perché si inizia a contare il numero di carbonio da SIX verso DX e si prende la catena più lunga.

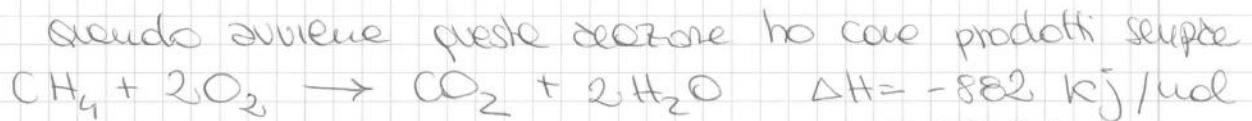
• di posizione (per alicani, alcheni, alchini)

Prendiamo un atomo di idrogeno nella catena e lo sostituiamo con un altro elemento o radicale e si riferisce alla posiz. che il nuovo elemento occupa.



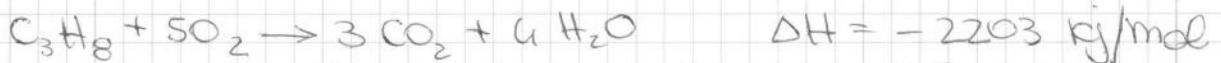
in alcheni e alchini si parte dalla posiz. del 2° o 3° leg.

Reazioni di Combustione



ENTALPIA

Questa reazione genera calore ed è detta ESOTERMICA

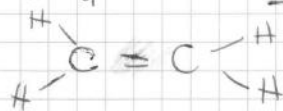
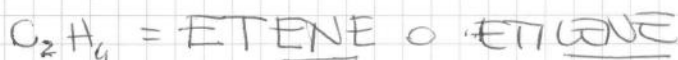


L'energia sviluppata cresce al crescere del numero di carboni presenti nella molecola.

ALCHENI idrocarburi INSATURATI o OLEFININE e sono caratterizzati da legami semplici ( $\sigma$ ) e doppi ( $\pi$ ) e hanno ibridazioni  $sp^2$

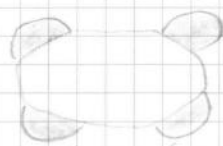
la formula chimica generale è  $C_nH_{2n}$  ( $n \geq 2$ )

nome = alcano con desinenza -ene

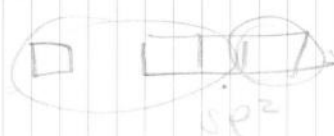
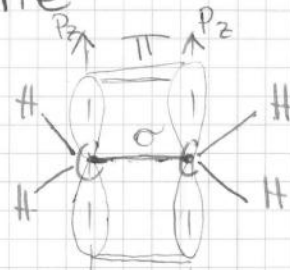


lewis

$sp^2$



orb. condensato



$sp^2$



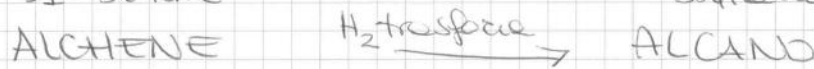
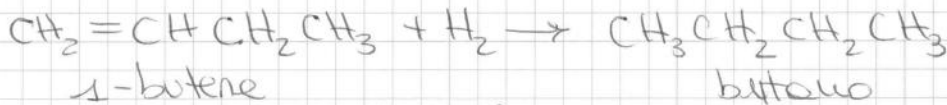
Alcuni alcheni possono dare origine alla rottura del 2° legame

· Addizione di acidi alogenidrici

Il doppio legame caratterizzato da  $\pi$  è più debole e si può ottenere:



Addizione di H



Addizione di H<sub>2</sub>O

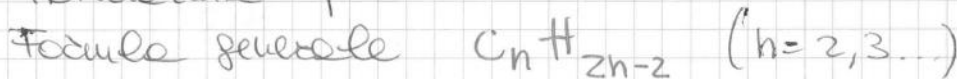


Alcuni alcheni danno origine ai polimeri con la addizione

ALCHINI sono chiamati idrocarburi insaturi o OLFINI

e hanno 3° legame e semplice ( $\therefore \sigma + 2\pi$ )

ibridazione sp



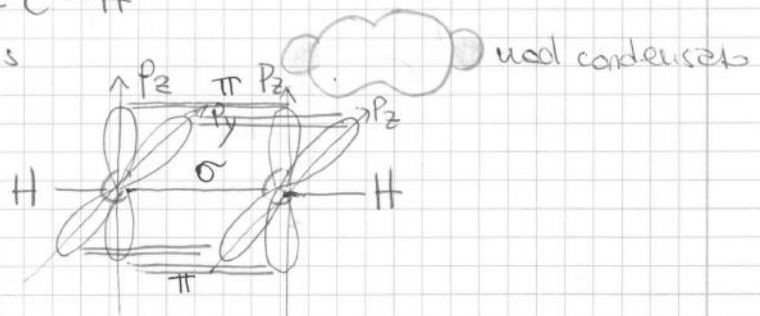
naftalene con desinenza -ino

20 ottobre 10



o ETINO

Lewis



Proprietà

- molecole non polari
- legami tra molecole sono le interazioni di Van der Waals
- all'aumentare delle dimensioni aumentano l'intensità delle forze del legame

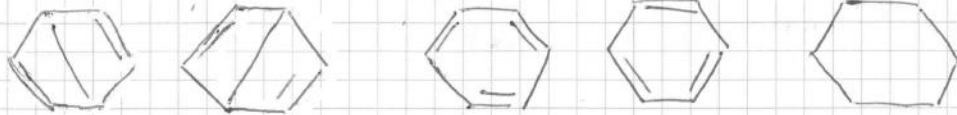
$\text{C}_2 \div \text{C}_4$  Gasoso

$\text{C}_5 \div \text{C}_{10}$  Liquidi

$\text{C}_{10} \div \text{C}_{\dots}$  Solido

Si de origine e  $\pi$  delocalizzati e  $e^-$  delocalizzati

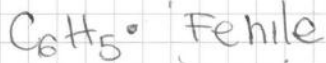
Forze di Risonanze tutte equivalenti per rappresentare il benzene



oppure  $\rightarrow$  La nube elettronica  
Struttura del Benzene

Radicali:

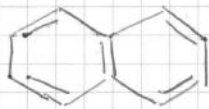
I radicali ARILICI sono dati dagli idr. Aromatici



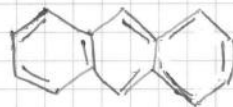
sono estremamente reattivi  
e cause dell' $e^-$  spinto  
che si accoppia con nuove

specie chimiche

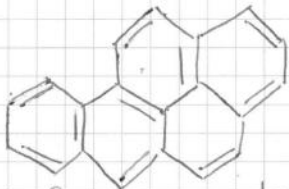
I Aromatici ad Anelli CONDENSATI



NAFTALENE 2 an. cond



ANTRACENE

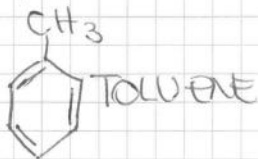


BENZO (a)PIRENE

Altamente CANGEROUSO

Il legame  $\pi$  delocalizzato conferisce agli Id. Aromatici molta STABILITÀ MOLECOLARE

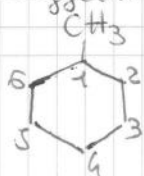
Id. Aromo, non da origine a reazioni di addizione e causa della forza di legame, ma può dare origine facilmente a SOSTITUZIONE, con oppure una sostituzione di un atomo di H con radicale o altri elementi chimici (Alogeni)



Alogenazione dell'  
Idrocarburo



Essi sono soggetti a **ISOSTERIA** di Posizione!  
Esempio  
e. numerati in senso orario



+ un radicale  $CH_3$  che sostituisce un'altro atomo di H.  
I nomi cambiano a seconda di quale H'ne o sostituisce

in qualunque proporzione

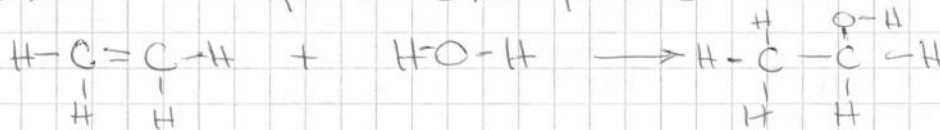
presentano complete solubilità in una sostanza polare

◀ METANOLO, ETANOLO, PROPANOLO → dovuto all'ALTA POLARITÀ

Gli acidi hanno comportamento AMFOTERO  $\begin{matrix} \nearrow \text{base} \\ \searrow \text{acido} \end{matrix}$

All'aumentare dell'n° di C presenti la solubilità diminuisce drasticamente

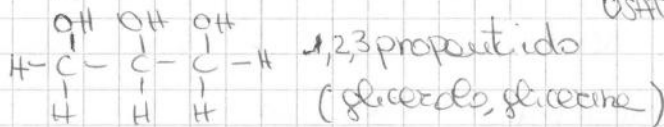
ETANOLO si ottiene per Addizione di  $H_2O + ALCHENI$   
 e' usato nei liquori ma non quello di sintesi



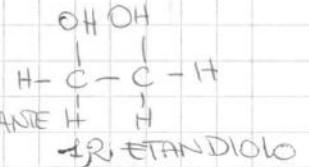
alcol in sintesi

Alcoli POLIFUNZIONALI o GLICOLI

ossia ci sono più di un gruppo funzionale nelle molecole



USATO come ANTICONGELANTE



Glicerolo + Acido Nitrico = NITROGLICERINA sono instabili  
 fac. esplodibile

Faccili da acidi aromatici

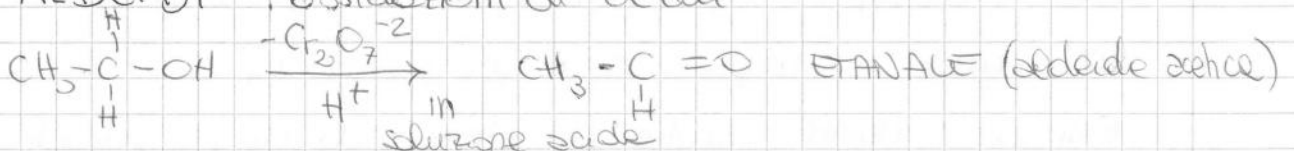
Essi composti debolmente acidi  $\approx K_a \approx 10^{-10}$

$C_6H_5OH$  fenolo ed è utilizzato per la sintesi di materiali plastici  
 ↳ e' cancerogeno



Se sottopongo un Alcol ad ossidazione ottengo → aldeidi

ALDEIDI : ossidazioni di acidi



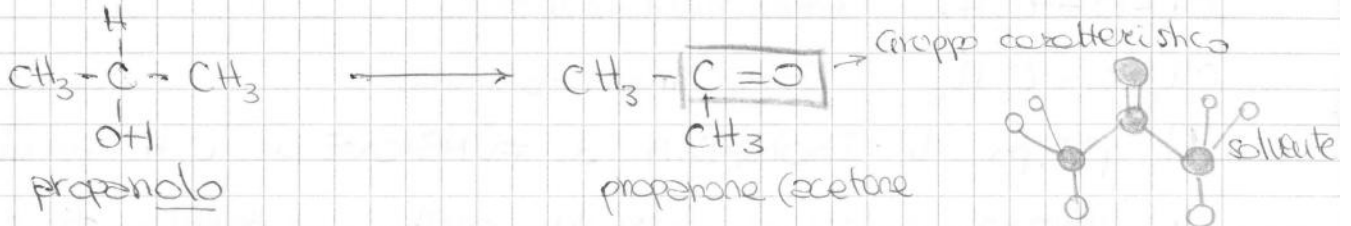
Gruppi funzionali - CHO (carbonilico aldeidico)  
 nome Idrocarburo con desinenza -ALE

HCHO METANOALDEIDE o aldeide formica

40% HCHO + 60% di  $H_2O$  → FORMALDEIDE utilizzato in basso peso molecolare

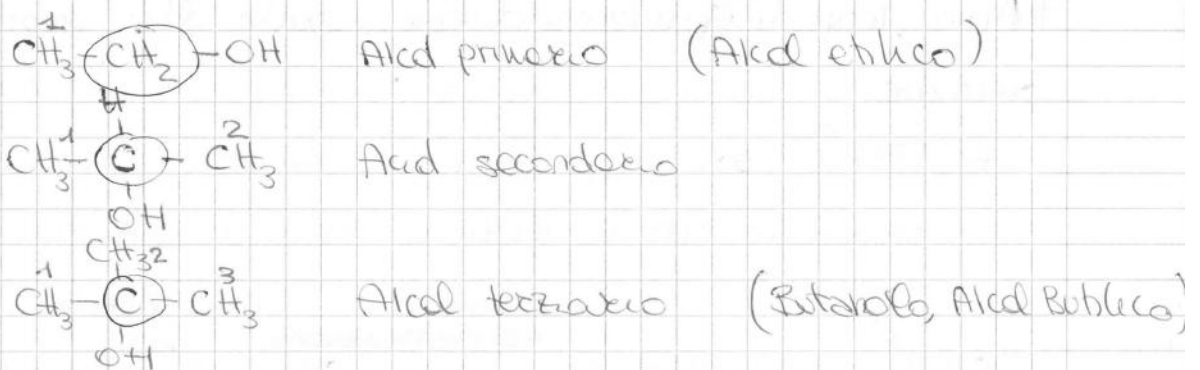


**CHETONI** ottenuti per ossidazioni di alcoli secondari

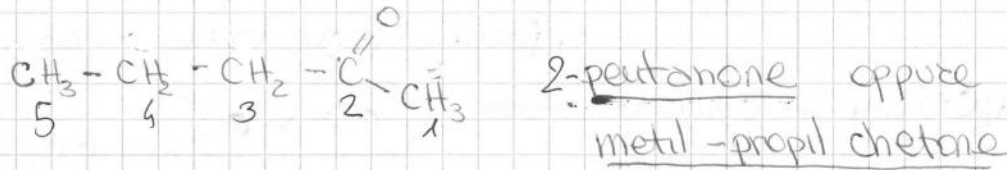


Gruppo funzionale  $-\text{CO}$  e viene chiamato con il nome dell'idrocarburo con desinenza -ONE

A seconda dei RADICALI CARBANONICI  $\rightarrow$  dimetil chetone



La reattività cambia. Gli Alcol infatti per ossidazione:

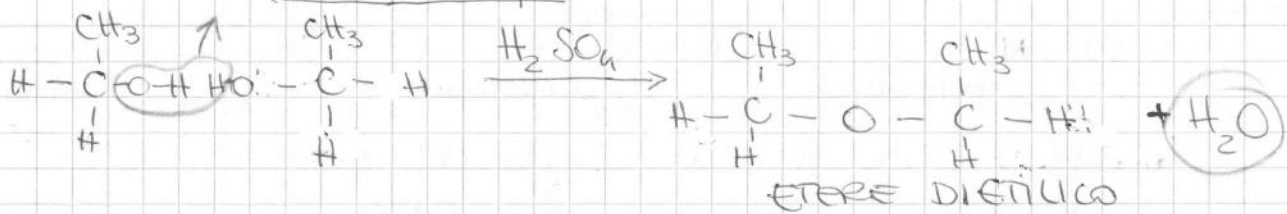


Rad. ALCHILICI

Possono anche avere radicali ARILICI

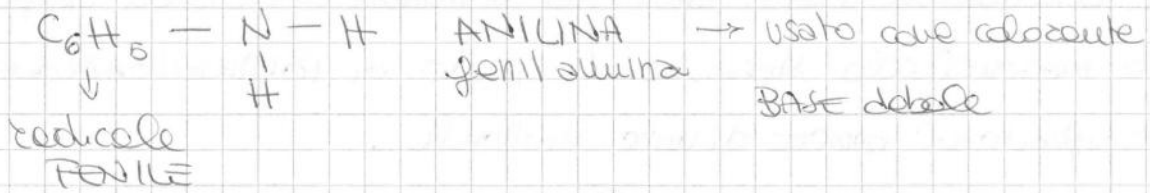
come il  $\text{C}_6\text{H}_5$  chiamato Fenile  $\rightarrow$  chetone aromatico

ETERI si ottengono per disidratazione di alcoli, quindi come prodotto acqua



Uso: Anestetico

Ammine aromatiche con radicale Aromatico

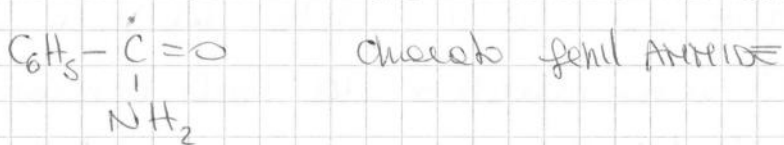


AMMIDI caratterizzate dal gruppo funzionale -CONH<sub>2</sub>

Due esempi di amidi ALIFATICHE



Possiamo avere anche amidi ... aromatiche



POLIMERI hanno origini dalle amidi e hanno forme

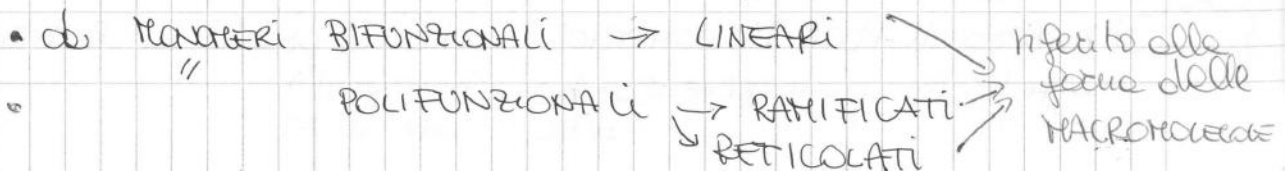
molto complesse, e sono molto usate nel campo tecnologico

Esistono chiamati anche composti MACROMOLECOLARI (e hanno enormi dimensioni) o CATENE POLIMERICHE

Costituiti da NUMEROSE unità funzionali: funz. o elementi strutturali diversi aggregati.

MONOMERI: sostanze la cui molecola relativamente semplice hanno la possibilità di reagire in modo da concatenarsi tra loro con legami privati COVALENTI o produrre delle macromolecole BIFUNZIONALI vengono in grado di legarsi con altre 2 molecole di uguale tipo

POLIFUNZIONALI monomero con capacità di concatenarsi con + molecole



Con la reazione di POLIMERIZZAZIONE si formano le macromolecole. - ci sono 2 tipi di polimerizzazione

Poli CONDENSAZIONE (poliimmidi, poliesteri, poliacetati, ecc...)

Poli ADDIZIONE polietilene, elastomeri, poliacrilati, ecc...

• CONDENSAZIONE  
A seconda della conformazione delle catene ci sono proprietà diverse

• 2 molecole  $\neq$ , in opportune condizioni, danno origine alla molecola principale (MACROMOLECOLA) + prodotto di scarto ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $HCl$ ...)

CONDENSAZIONE  
• Molecole di partenza sono BIFUNZIONALI  $\rightarrow$  LINEARI

• Almeno 1 è POLIFUNZIONALE  $\rightarrow$  P. RETICOLATI

P. reticolati hanno proprietà superiori a quelli di add. e lineari

I monomeri BIFUNZIONALI sono caratterizzati da gruppi funzionali

FORTEMENTE POLARI ( $-C-O-O-$ ;  $CO-NH-$ ) con elementi fortemente elettronegativi; le macromolecole sono anche esse caratterizzate da queste molecole.

Infatti i legami intermolecolari saranno molto forti = legami H e = Legami Dipolo-Dipolo (inter. di Van der Waals)

Legami di Van der Waals +

- int. Dipolo-Dipolo (tra molecole polari)
- int. Dipolo-Dipolo indotti (tra polari e non polari)
- int. Dipolo Istantaneo-Dipolo istantaneo (non polari)

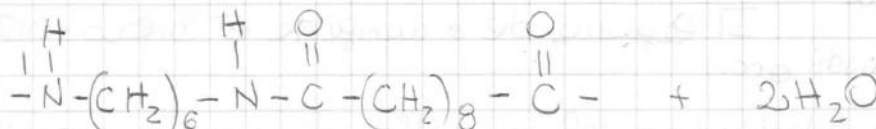
Le proprietà chimico-fisiche e meccaniche di questi polimeri lineari sono superiori a quelle di POLIADDIZIONE.

Sintesi di POLIAMMIDI (g.f.  $-CO-NH-$ )



esametilendiammina  
(1-6 diammino esano)

acido sebacico  
acido 1,10 decandioico



NYLON 6-10

Il legame H conferisce al Nylon proprietà meccaniche simili all'acciaio

A seconda del comportamento che hanno quando sono portati a temperature sono chiamati

20

**Termoplastici** • ramificati o lineari x cord

**Termoindurenti** • reticolati con proprietà fisiche-chimiche variabili con la reazione di **POLICONDENSAZIONE**

→ Sono riciclabili a differenza dei **Termoindurenti**

Il polimero termoplastico è a temperature alte si comporta come il vetro e dopo che si è raffreddato mantiene la forma che gli viene data. Successivamente si può **riplasticare**

Essi possono essere sottoposti a un gran numero di cicli senza perdere in modo significativo le proprietà

Polim. **Termo plastico** → riscaldato ramollisce e si evitano delle reazioni di reticolazioni → formazione di legami tra **MACROMOLECOLE**. Mantiene la forma imprecisa anche da caldo

→ raffreddando il **SUPER DURO** non fonde più

Molti polimeri sono degli isolanti, nei condensatori come isolanti, semiconduttori come i **LED**, conduttori. → **Corpo Elettrico**



# GAS

Il GAS PERFETTO ideato per studiare a livello macroscopico e microscopico il GAS e a esso

5 Novembre 2021



sono attribuite delle LEGGI e rispecchiano queste caratteristiche:

- 1 Le MOLECOLE sono in continuo e caotico movimento
- 2 Le MOLECOLE hanno volume proprio trascurabile rispetto al volume a disposizione del gas (G. Perf)
- 3 Tra le molecole non esistono interazioni (G. Perf)
- 4 Gli urti fra le molecole sono elastici ossia si conserva prima e dopo l'urto  $E_c$  e  $p$  (quantità di moto)

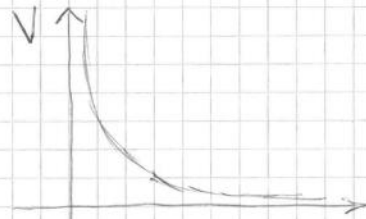
lo stato di un gas è caratterizzato da temperatura, pressione, Volume, n° di moli

Queste 4 grandezze chimico fisiche si rinvengono nelle leggi.

1) legge di Boyle se la  $T = \text{costante}$  e le  $n^\circ \text{ di mol} = \text{cost}$  esiste una proporzionalità inversa tra il Volume e la Pressione

$$P \cdot V = \text{COSTANTE}$$

È un IPERBOLE EQUILATERA riferita agli Assi.



Queste curve si chiamano ISOTERMA

Se aumento la  $T$  l'andamento è lo stesso ma  $P$  le curve si allontanano rispetto agli assi

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \rightarrow \text{il prodotto rimane costante}$$

cond. iniziale      finale

Pressione Forza che agisce sull'unità di superficie  $\frac{F}{A}$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ torr}$$

$$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa} = 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$

Nel sistema internazionale è Pa ma si usa ATM

Volume si usano i litri invece che  $\text{m}^3$

$$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ kg}$$

2, legge di Gay-Lussac se  $n = \text{costante}$  e  $P = \text{costante}$  esiste una proporzionalità diretta Tra Volume e Temp.

$$\frac{V}{T} = \text{costante}$$

Temperatura Assoluta  $\rightarrow T$  assolute in Kelvin non parte dall'origine perché  $(0,0)$  è  $\neq$  ASSOLUTO



Queste rette si chiamano ISOBARA

$$\text{inizio } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = \text{costante}$$

Gay-Lussac l'ha esposto in  $^\circ\text{C}$   $V = V_0(1 + \alpha t)$

Per raggruppare le leggi 1) 2) 3) → Equazione di STATO dei GAS IDEALI → contempla le 3 espressioni analitiche

$$pV = nRT$$

il prodotto della pressione e del volume occupato  $pV$  = il prodotto del numero di moli, per una costante  $R$  per  $T(K)$   
 $R$  assume valori diversi a seconda delle unità di misura  $\begin{matrix} p \\ V \end{matrix}$   
 Ci sono 3 VALORI di  $R$  → COSTANTE UNIVERSALE dei GAS

- $R_{SI} = 8,3145 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  → Termodinamica
- $R_{p(atm)} = 8,2053 \cdot 10^{-2} \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$  contemplando  $p = 1 \text{ atm}$  → Per i GAS
- Contempla le vecchie unità di misura usate

DENSITA' dei GAS (sempre IDEALI)

Partendo da  $pV = nRT$  ricordando che

$$n = \frac{m}{M} \rightarrow \text{quantità dei gas espressi in g}$$

$$M \rightarrow \text{massa molecolare del GAS}$$

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

La densità è  $d = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$  → Espressione per i GAS  
 → solidi e liquidi

### • Legge di Dalton

I GAS sono MISIBILI in TUTTE le Proporzioni  
 la pressione esercitata da una miscela gassosa a  $T$  e Volume costante è uguale alla somma delle pressioni dei 2 GAS



$$P_{tot} = P_A + P_B + P_C + \dots = (n_A + n_B + n_C + \dots) \frac{RT}{V} \quad T, V \text{ costanti}$$

$V$  volume occupato dalla miscela gassosa

$T$  = temperatura in  $K$

$n_A$  = moli di ciascun componente che compone la miscela

$$P_{tot} = n_{tot} \frac{RT}{V} \quad n_{tot} = n_A + n_B + n_C + \dots$$

La FRAZIONE MOLARE  $X_A$  di ciascun componente è il rapporto

tra il numero di moli del GAS A e  $n_{tot}$

$$X_A = \frac{n_A}{n_{tot}}$$

La pressione PARZIALE esercitata da 1 componente

$P_A = X_A \cdot P_{tot}$  → Definisco  $P_A$  di ogni comp. la pressione che il comp. esercite ebbe se occupasse da solo tutto il volume occupato dalla miscela

• Se aumenta la temperatura, l'energia cinetica media delle molecole è maggiore rispetto a quella a Temp. più bassa. 23

- C'è una relazione tra  $v$  e  $E_c$

La VELOCITÀ + PROBABILE =  $v_{max} = \left(2kT/m\right)^{\frac{1}{2}}$

T = temperatura assoluta

m = massa della molecola

k = costante di Boltzmann

Importante è anche la VELOCITÀ MEDIA =  $\bar{v} = \left(8kT/m\right)^{\frac{1}{2}}$

La  $\bar{v}_m = 1,28 v_{max} \rightarrow$  c'è una relazione tra  $\bar{v}$  e  $v_{max}$

Possiamo inoltre fare una FREQENZA di collisione

$Z = 4 \left( \frac{N}{V} \right) d^2 \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$

$\downarrow$  n. di molecole      $\downarrow$  volume      $\downarrow$  diametro della molecola supposta sferica

ed è la pressione

... esercitata da un gas a livello microscopico

Il LIBERO CAMMINO MEDIO è la distanza medio di percorrenza da una molecola fra 2 collisioni successive

$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} d^2 (N/V)}$

Per l' $E_c$  medio prendo in considerazione la  $v_{media} = \bar{v}$

La Relazione Tra  $E_c$  e Temperatura è

$N \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} PV$

$\hookrightarrow$  Numero di Avogadro

$E_c \text{ media di 1 mole di molecole di gas} \leftarrow \bar{E}_m = N \frac{1}{2} m \bar{v}^2$

Riscriviamo la formula x una mole di Gas

Ideale  $PV = RT$

$\bar{E}_m = \frac{3}{2} RT$

$N \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} RT$

L'energia cinetica di una SINGOLA MOLECOLA di GAS è

$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$  dove

$E_c$  media di 1 mole di gas è legata a quest'espressione

$k = \frac{R}{N} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = \text{costante di Boltzmann}$

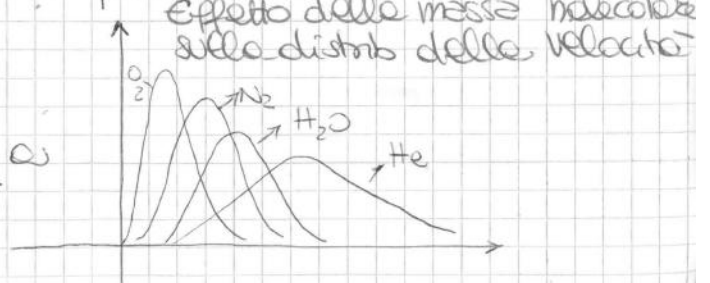
La teoria cinetica dei gas è legata a quell'espressione

L' $O_2$  la velocità + probabile, ha

basse velocità, ne se

La massa molecolare diminuisce a

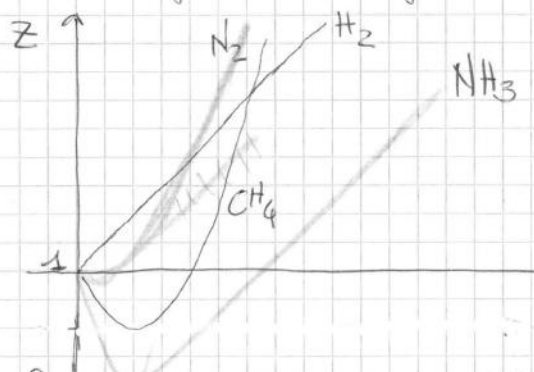
Per  $T$ , l' $E_c$  cresce, e cresce la  $\bar{v}$





per comportamento elettronico, → usato poi come reagenti nucleare  
 Da Gas IDEALI a Gas REALI

Entrano in gioco nuovi fattori: - Il volume e proprio x ogni molecola



- moto di AGITAZIONE TERMICA
- le collisioni sono ELASTICHE  $E_c, p, \text{tot}$  e costante prima e dopo urto
- ESISTO INTERAZIONI ATTRATTIVE tra molecole

$Z = \text{fattore di comprimibilità} = PV / nRT$  per gas IDEALI

Gas Ideale  $\Rightarrow Z$  vale 1  $y=x$

- Gas reali  $NH_3 \rightarrow$  tratto discendente all'aumentare della pressione
- Le INTERAZIONI ATTRATTIVE entrano in gioco quando le molecole sono sufficientemente vicine
  - Un gas reale si comprime di + che non un gas IDEALE

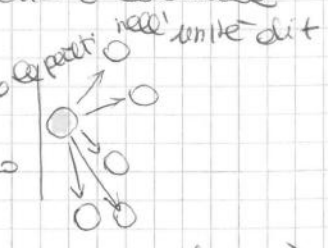
- Val min e poi comincia il tratto ASCENDENTE all'aum di p
- Entra in gioco il volume proprio delle molecole e si crea un'interazione REPULSIVA dovuta alle vicinanze delle molecole.

- Se nel gas ideale applico  $p \rightarrow \infty$  lo volume  $\rightarrow 0$
- lo stesso discorso è uguale per  $N_2$  e  $CH_4$  ma il minimo varia perché varia il tipo di legame.  $\rightarrow NH_3$  - legame H
- Volume minore -  $N_2$  - legame doppio istantaneo - dp istant
- Volume maggiore -  $CH_4$  - " " dp istant di struttura

È opportuno modificare l'equazione di stato del gas perfetto e adattarla ai gas reali.

Pressione  $\Rightarrow$  n° di collisioni a livello microscopico, contro ogni molecola è attratta dalle molecole che la circondano e quindi tendono a frenarla e diminuisce il n° di collisioni quindi diminuisce la pressione (aumentando la durata delle collisioni)

La pressione esercitata da un gas reale è minore rispetto alla pressione esercitata del gas ideale a parità di T e V.



Volume Tutte hanno volume proprio e il loro volume non è trascurabile.

rispetto al volume occupato nel recipiente, a parità di T e P, n il volume che le molecole del gas reale non è trascurabile, mentre il volume del gas ideale è trascurabile rispetto al V occupato dal



Tra le molecole di He, con stomo molto piccolo, le interazioni sono deboli

H<sub>2</sub> e Ne si trovano a

Temperature ambiente come

Gas ideali a diff del CH<sub>4</sub>

Gas	T <sub>B</sub> (K)
He	4
H <sub>2</sub>	106
Ne	134
CH <sub>4</sub>	473

Che a causa della grandezza delle molecole, le interazioni sono molto più forti risp a quelle di piccola dimensione.

Se le molecole sono polari, anche se per le molecole sono piccole i legami sono forti e T<sub>B</sub> elevate

Un gas può comportarsi come un gas ideale a ~~Temperature~~ Temperature entro un buon range di pressioni se è un gas rarefatto perché se è formato da un numero limitato di molecole il volume diventa trascurabile

## FORZE di LEGAMI INTERMOLECOLARI

Se non consideriamo il legame IONE-DIPOLo il + forte

★ il legame a Idrogeno

★ Interazione di van der Waals

- int. DIPOLo - DIPOLo (forze di orientazione) molecole polari

- int DIPOLo - DIPOLo INDOTTO (forze di induzioni o di Debye)

tra una molecola polare e una apolare

- int DIPOLo ISTANTANEO - DIPOLo ISTANTANEO (forze di London o di dispersione)

tra molecole apolari

La molecola apolare risente del  $\vec{E}$  e questo causa una <sup>della distrib</sup> defor. della distrib. degli elettroni e diventa una molecola .. POLARE

e si crea un DIPOLLO INDOTTO (solo se ha interagito con molecole polari)

Il Dipolo indotto genererà a sua volta  $\vec{E}$  influenzando le 2 molecole e disperandoli in modo da creare forze attrattive.

Il momento dipolo associato al dip. indotto chiamato

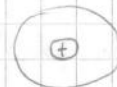
MOMENTO di DIPOLLO INDOTTO =  $\mu_i$ , ossia  $\mu_i$  è associato alla

molecola non polare diventata polare per effetto di  $\vec{E}$  generata dalla molecola polare

$\alpha$  la polarizzabilità e la misura di def. di distrib. degli  $e^-$  e  $\alpha$  ci da una misura attendibile di quanto la distribuzione degli  $e^-$

non si può determinare sperimentalmente:

1) Molecola di Gas Nobile



2) Pila molecole tra le armature cariche di un condensatore a forze piene e parallele



3) Gli  $e^-$  risentono di  $\vec{E}$  e si orientano verso l'armatura + ( $e^-$  e il nucleo verso - (nucleo

La molecola vede defor. verso la pos. def.  $e^-$  si può determinare elettr. di questo defor. e deteru.  $\alpha$  dipende dalle dimensioni e del numero di  $e^-$



• la defor. di He e Molecola  $\alpha = (a^3 \cdot 10^{-24})$

limitata perché risentono +

He 0,20

attrazione del nucleo che non

Ar 1,63

di  $\vec{E}$

Co 1,99

Xe 4,0

Xe invece gli  $e^-$  risentono più il  $\vec{E}$  che non il nucleo

Questo tipo di interazione dipende dalla molecola apolare

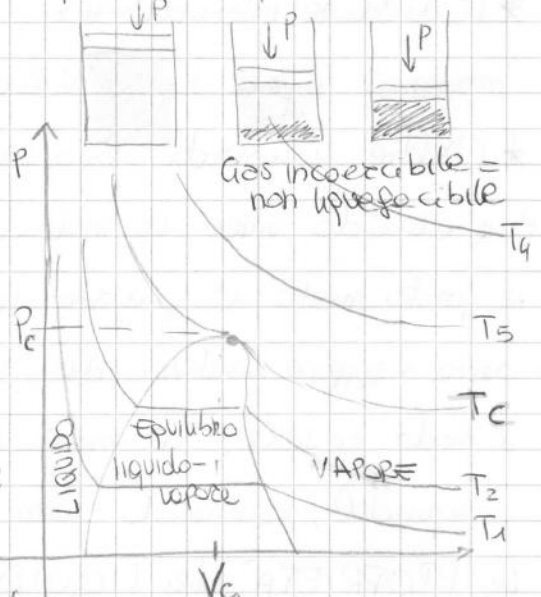
+ grande è la molecola, + grande è  $\alpha$   $\rightarrow$  maggiore è interazione

$$E = -2\alpha \mu^2 / r^6$$

Si possono studiare sperimentalmente e dipendono dalla densità e l'intensità fra le interaz.   
 E cres. Crescendo le dimensioni molecolari (He, Metalli) il minimo si abbassa   
 A distanze piccole → se sono più in contatto si generano repuls. tra i nuclei   
 ↳ Oppure a distanze suff. piccole le inter. attrattive permettono il passaggio di   
 stato: La liquefazione è stata studiata da Andrews e fece dei Diagrammi (P, V)

se in un cilindro poniamo del vapore acqueo e comprimiamo   
 il pistone, aumentiamo la pressione, e   
 diminuendo le distanze intermolecolari   
 si formano del liquido, ... dato   
 che interviengono le forze attrattive.

Una volta immersato il passaggio   
 di stato non è più necessario cum. la   
 Pressione perché procede spontaneamente   
 Il volume diminuisce perché aumenta   
 in n° di molecole che passa allo stato liquido   
 e la dist. mol in un liquido è < che nel gas.



$$P_c = a / 27b^2$$

$$V_c = 3b$$

$$T_c = 8a / 27bR$$

- Quando ho solo LIQUIDO per un dim.   
 le dist. molec. ulteriormente devo applicare   
 P molto elevata, siamo nel tratto <sup>fact.</sup> ascendente delle curve.

- Il tratto rettilineo (compreso nelle comp.)

la P = cost e diminuisce al V. e

la regione di equi liquid-vapore. L'ampiezza

del tratto diminuisce all'aumento di T fino

ad arrivare alle T critiche in cui l'ampiezza si riduce a un punto (p. flesso   
 delle curve istee). Il punto di flesso è Vcritico e Pcritico

Al di sopra delle T critiche siamo parlando di GAS IDEALI non liquefacibile

Nel gas incoercibile se ↑ P le T sono tali che le forze attrattive tra molecole   
 che le molecole vincano le energie attrattive che si manifestano tra queste.

Tcritico, Vcritico, Pcritico sono correlate a a e b de comp. nell'eq di   
 Van der Waals \*

Gas	Tc (K)	Pc atm
He	5,2	2,3
H <sub>2</sub>	33,2	12,8
CO <sub>2</sub>	31,2	73,0
Cl <sub>2</sub>	417,1	76,1



d'acqua si manifestano forti interazioni attrattive, e quindi la viscosità è alta  $\eta \left( \frac{N \cdot s}{m^2} \right) = 10,1 \cdot 10^{-4}$

acetone  $\leftarrow$  CH3COCH3 i legami sono deboli Van der Waals infatti il  $\eta$  è minore dell' $H_2O$   $\eta = 3,29 \cdot 10^{-4} \frac{N \cdot s}{m^2}$

la viscosità  $\eta$  diminuisce all'aumentare di T perché il moto è + caotico e i legami diventano sempre più deboli e quindi è più minore la resistenza delle molecole

$$\eta = A \left( \frac{B}{RT} \right) \quad A, B \text{ costanti.}$$

### TESSIONE di VAPORE

Un recipiente riempito con un liquido qualunque

- A all'interno della massa del liquido
- B alla superficie



A è circondata da molecole che esercitano su di essa pressione e interazioni attrattive. Esse potrà muoversi all'interno del liquido

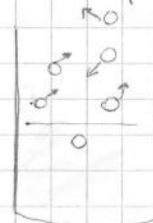
B non è totalmente circondata da molecole del liquido e ed è soggetta a inter. Attrattive meno intense quindi se ha

Ec sufficientemente elevata, la molecola potrà vincere le inter. Attratt. e abbandonare la sup e diventare vapore.

Si ha il fenomeno di EVAPORAZIONE se il recipiente è aperto

Ec minore dipende del - TIPO DI LIQUIDO

- TEMPERATURA
- PRESSIONE



- la pressione agisce  $\downarrow$  alla sup del liquido ostacolando il passaggio di stato, maggiore è la p. minore è il n° di molecole che cambiano di stato

L'area sotto alle prof. alle alte velocità è la velocità di fuga  
 ossia la velocità minima <sup>di eq.</sup> che le molecole sulle sup. del liquido  
 devono possedere per sfuggire dal liquido.

Quindi a basse Temperature l'area sotto è piccola, ma se  
 aumento T l'area sotto alla coda delle curve aumenta <sup>(+cupio)</sup> e  
 la velocità + probabile si sposta verso dx.

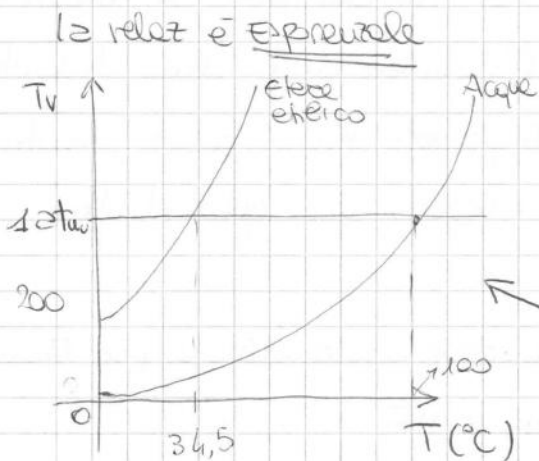
Quindi Aumentando T, aumentano il n° di molecole che può fare il passaggio  
 e aumento Tv all'aumentare di T e la loro relazione è

$$P = A \left( \frac{-\Delta H_{ev}}{RT^2} \right)$$

A = costante, R = cost. uni del Gas

$\Delta H_{ev}$  = entalpia molare di evaporazione.

e rappresenta la quantità di calore necessari  
 a portare in fase vapore 1mol di liquido  
 a T<sub>cost.</sub>



Per le molecole di H<sub>2</sub>O è + difficile  
 passare allo stato vapore perché legami  
 sono + forti

Se la Tv = P<sub>atm</sub> sul liquido il passaggio dal liquido al vapore  
 l'evaporazione va ad interessare tutta la massa del liquido e  
 si dice che il liquido Boile

Se la P = 1 atm si hanno I VALORI NORMALI di EBOLLIZIONE

legame a H vede manifestamente coinvolte H e Atomi fortemente

En e questi sono 3, F, O, N e Sono atomi piccoli

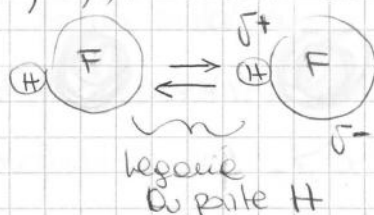
- HF acido fluoridrico

- H<sub>2</sub>O acqua

- CH<sub>3</sub>COOH acido acetico

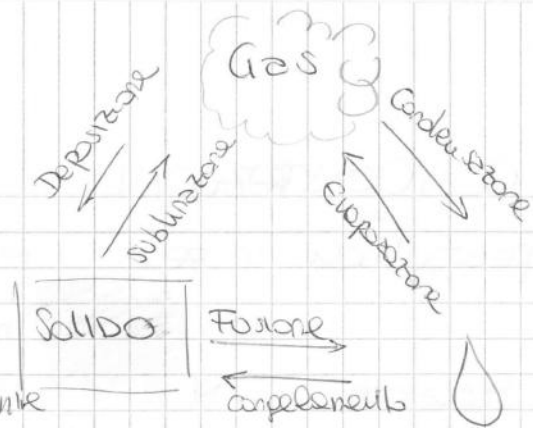
- H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

- NH<sub>3</sub>



Il doppietto e fortemente  
 spinto verso F

Le POSSIBILI TRANSIZIONI  
TRA GLI STATI di AGGREGAZIONE



Con i diagrammi di stato si può definire

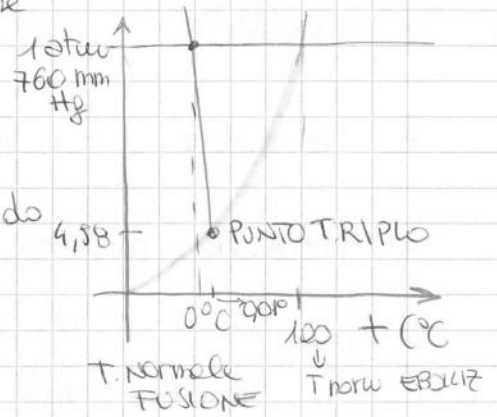
i campi di esistenza degli stati di aggregazione

- le linee delimitano i campi di esistenza degli stati di aggregazione

- se noi ci muoviamo opportunamente mantenendo la T e o p costante

punto di coesistenza

dei 3 stati di aggregazione



Zolfo,  $CO_2$  → ricerca di diagrammi di stato

16 Novembre 10

Esistono i diagrammi di stato dei sistemi di composti omogenei chimicamente e fisicamente

le SOLUZIONI = omogeneo costituito da 2 o + sostanze

SOLUZIONE (cont.)

Le 2 sostanze in soluzione non sono distinguibili → chimicamente omogenee

" " " " " hanno proprietà fisiche =, diverse talvolta

dalle p. fisiche dei singoli elementi → p. fisiche omogenee

Ci sono soluzioni Liquide, gassose, solide

Se le 2 sostanze hanno lo stesso tipo di aggregazione

si parla di SOLVENTE la 1<sup>a</sup> sostanza in concentrazione maggiore

SOLUTO " " " " minore

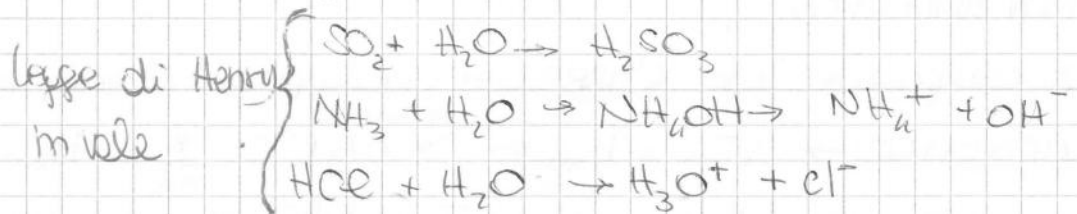
Se lo stato di agg. è ≠ a 2 molecole : il

solvente è l'elemento che dà lo stato di aggregazione

alla soluzione



La legge di Henry vale se la molecola non reagisce con le molecole del solvente, ma per il Biossido di Carbonio -  $H_2O$  può essere considerata valida perché solo una piccola parte di  $H_2O$  reagisce.

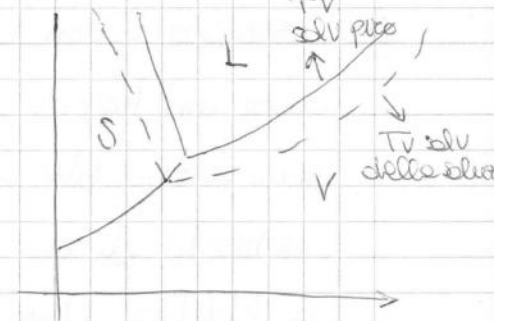


Avvengono le reazioni dirette tra molecole e  $H_2O$

- le soluzioni hanno proprietà colligative ossia dipendono dal numero di particelle presenti in soluzione ma non dal tipo di particelle

Se aggiungo del  $H_2O$  in un dato, il cambiamento di stato dell' $H_2O$  subisce rilevanti modifiche:

modificando le curve dei 3 stati in questo caso si riducono lo stato solido e gassoso. Si ha una modifica dei punti naturali di ebollizione, fusione.



- Si ha una diminuzione della tensione di vapore,
- Si ha una diminuzione di fusione e Aumento di ebollizione  
Abbassamento crioscopico                      Innalzamento ebullioscopico

Alcune particelle del solvente in sol possono cosciare il liquido ma la quantità di queste particelle dipende dalla densità quindi se aggiungo il soluto diminuisce la densità del solvente quindi il no di p.  $H_2O$  per il volume e quindi diminuisce la  $T_v$ . se quello il soluto diminuisce  $T_v$

Se quello la densità, aumento la  $T_v$

## SOLUZIONI ELETTROLITICHE

solvente = H<sub>2</sub>O e il solvente apparecchio degli ELETTROLITI ossia una sostanza in un apparecchio solvente fa una dissociazione elettrolitica

I SALI: sono elettroliti e prendiamo il caso del NaCl  
 ClNa e un solido cristallino → distribuzione ordinata delle particelle che lo costituiscono e questa distrib. è chiamato

RETICOLO CRISTALLINO

Interazione elettrostatica forte regolata dalle leggi di Coulomb leg. costante

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \rightarrow \text{distanze al quadrato}$$

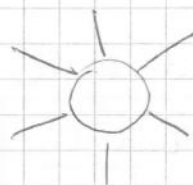
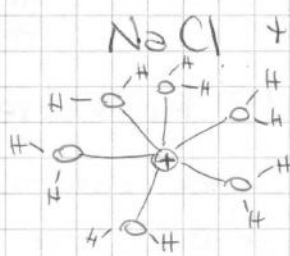
$\epsilon_0 \rightarrow$  costante dielettrica nel vuoto  $8,85 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{Nm^2}$

$\epsilon \rightarrow$  " " " relative ed è la

caratteristica intrinseca del mezzo nelle quale le cariche interagiscono.  $\epsilon_{vac} \approx 1$  è una grandezza ADIMENSIONALE

$\epsilon_{Acque} \approx 80$

Se le cariche sono in acqua l'intensità dell'inter. è 80 volte minore rispetto all'aria, e si distrugge il reticolo cristallino con una dissociazione ionica



le molecole d'acqua si orientano come un dipolo elettrico adeguando

### interazioni DIPOLO

la cui  $E_p$  di interazione:

$$E = \frac{-q^2 \mu^2}{3r^4 kT} \rightarrow \begin{array}{l} \text{momento di dipolo} \\ \text{cost. di Boltzmann} \end{array}$$

$\downarrow$  distanze ioni dipolo     $\downarrow$  cost. di Boltzmann

Soluz. Elettrolitiche valgono le proprietà colligative 5.19 33

Se facciamo un confronto di S. Elettrolitica e Soluz. non elettrolitiche ci saranno valori più alti  $\times$  soluz. elettrolitiche perché (Cau. Temp., Pressione esterna) a parità di concentrazione del soluto il n° di partic. di elettrolite presente in soluzione sarà maggiore risp. al n° di partic. del non e. presente in soluz. Dobbiamo tenere conto della  $K$  di dissociazione.

Proprietà colligative

- legge di Raoult  $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{i \cdot n}{n + N}$ 
  - $P_0$  pressione di vap. solvente puro
  - $n$  = n° nel soluto
  - $N$  = n° moli soluz.

$i$  tiene conto del fenomeno di dissociazione ionica degli elettroliti  $\rightarrow$  co

A parità di concentrazione di soluto, l'abbassamento relativo della T<sub>v</sub> di un soluz. elettrolitica è  $>$  di un fattore  $i$  rispetto all'abb. dell. T<sub>v</sub> di un non e.

$i$  = coefficiente di Van't Hoff =  $1 + \alpha(z-1)$   $\rightarrow$  n° ioni + e- che si originano da un elettrolito un'unità-formale di un elettrolite (sale)

• innalzamento ebullioscopico

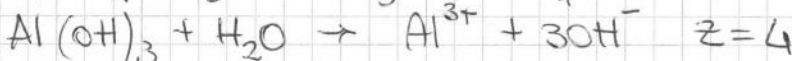
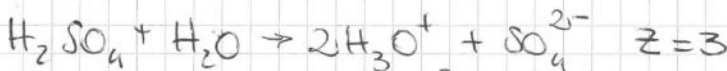
a parità di condizioni sarà maggiore per un elettrolite  $\Delta T_{eb} = i K_{eb} m$

• Abbassamento crioscopico a parità di condizioni sarà di temp.

inferiori per l'elettrolita  $\Delta T_{cr} = i K_{cr} m$

• Pressione Osmotica a parità di cond. sarà superiore sempre di un fattore  $i$   $\Pi = i C R T$

$Z$  e... spere ad esempio  $NaCl + H_2O \rightarrow Na^+ + Cl^-$   
 $Z = 2$



• Le soluzioni elettrolitiche sono buoni CONDUTTORI ELETTRICI

legge di Ohm  $V = R \cdot I$   $\rightarrow$   $R$  è la costante di proporzionalità  
 $\rightarrow$  Resistenze legate alle cor. geometriche  
 $R = \rho \frac{l}{S}$   $\rightarrow$   $\rho$  (rho) = lung. conduttore metallico  
 $\rightarrow$  caratteristica intrinseca del M.  
 $k = \text{conduttività} = \frac{1}{\rho} = \left[ \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}} \right]$   $k = \frac{1}{\rho}$   
 $\rightarrow$   $S$  sezione

Per tutti i materiali si può trovare  $k = \text{conduttività}$   
 Si crea una cella di CONDUZIONE ossia un circuito di v. con 2 elettrodi (2 conduttori metallici) posti ad una distanza  $d$ .  
 Il circuito viene riempito delle resistenze di cui si vuole misurare la conduttività. Ai capi degli elettrodi viene applicata una tensione  $V$ .



Avvicinano così le distanze tra gli ioni, quindi le distanze ioniche che si creano nel  $V_d$  di  $H_2O$ , con il cui scuo e distanze; le forze elettrostatiche attrattive diminuiscono

Se crescono le distanze interioniche diminuisce il n° di coppie ioniche che in passato facevano, querelando  $\Lambda_m$  cresce il n° di ioni liberi x la conducibilità

$\Lambda_m$  Il valore massimo si raggiunge quando aggiungendo ulteriore solvente la dimensione del guscio di idratazione saranno con grandi da rendere le dist interioniche che portano un'induzione delle int elettrostatiche, tra ione + e ione -

Le interazioni elettrostatiche attrattive diventano trascurabili, non si hanno + coppie

ioniche, quindi tutti gli ioni +, e - derivati dalla dissociazione saranno liberi e  $\Lambda_m \rightarrow$  valore se creato ancora il valore  $\Lambda_m$  massimo viene costante, perché tutti gli ioni deriv dalla dissociazione elettrolitica sono per tutti liberi x la cond elettrica. (metto  $H_2O$ )

**DEBOLI**: Conduttività molare cresce e si avvicina a un  $V_{max}$  asintoticamente. se aggiunge solvente, create  $V_{max}$  valore, la concentrazione di elettrolita viene costante, quindi diminuisce la conc molare, ossia DILUISCO LA CONCENTRAZIONE.

Abbiamo visto che x la legge di diluizione di Ostwald,  $\alpha$  cresce al crescere della diluizione, ossia create in n° di molecole di elettrolite che si dissocia in ioni e create

se diluisco la soluzione all'infinito, e l'elettrolite debole si comporta come e l'elettrolite forte. (Il valore limite è raggiunto in modo asintotico)

Valori  $\Lambda_m$  per qualche elettrolita espresse con:

$\Lambda_m^0$  = CONDUTTIVITÀ MOLARE LIMITE, che è data dall'espressione  
 $\Lambda_m^0 = \lambda_m^0(+) + \lambda_m^0(-)$  (S cm<sup>2</sup>/mol)   
 prendendo le  $\lambda$  minuscole e quindi i numeri di trasporto degli ioni, sommandoli ho la cond. mol limite globale. Esprimiamo ora  $\Lambda_m$  in funzione della mobilità

la MOBILITÀ: consideriamo di avere uno ione specifico che si muove all'interno di una cella conduttimetrica; ogni elettrodo applico  $\Delta V$  e si crea  $E$  nella soluzione; la forza che agisce sullo ione è  $F = z e E$  (z n° valenze ione)   
 quindi  $E \rightarrow$  campo elettrico

e sottoposto a un'accelerazione costante e si muoverà con una velocità crescente nel tempo. Esso si muove all'interno di una soluzione.

Le molecole d'acqua decelerano il movimento esercitando la forza d'ATTRITO  $R = -6\pi\eta r v$  (viscosità del solvente)   
 dove  $v$  è la velocità

guscio di idratazione. Se  $v$  aumenta la  $F_{att}$  aumenta, e la  $v$  tende a decrescere fino a quando si raggiunge una posizione di equilibrio  $F_E = F_{att}$ .

Se sullo ione non agisce nessuna forza, esso si muoverà a  $v$  costante chiamata VELOCITÀ di DERIVA

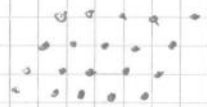
$z e E = -6\pi\eta r v_d$   
 $v_d = \frac{z e E}{6\pi\eta r} = \mu E$    
 $\mu$  (m<sup>2</sup>/V s) è la mobilità dello ione che rapp. la velocità cost. con cui si muove lo ione all'interno



Il silice cristallina ~~peccata~~ a  $T_f \rightarrow$  stato liquido e ~~soggette~~ al moto di agitazione termica, se si raffredda velocemente, le molecole di  $SiO_2$  non si posizionano in modo ordinato  $\rightarrow$  S. AMORFO  
 Esempio il VETRO, i vetri METALLICI

I solidi cristallini RETICOLO CRISTALLINO  $\rightarrow$  si dimostra che esso è generato dalle traslazioni e ripetizioni lungo  $x, y, z$  dell'UNITÀ COSTITUTIVA FONDAMENTALE, ossia la + piccola parte del reticolo cristallino, che possiede tutte le caratteristiche del reticolo cristallino  $\rightarrow$  CELLE ELEMENTARI (cubiche, ortor., ecc...)

Possiamo rapp. il ret. cristallino in 3 dimensioni  
 Visto come un insieme di PIANI PARALLELI ed EQUIDISTANTI tra loro chiamati PIANI reticolari formato da elevato no. di particelle. Le posizioni di EQUILIBRIO sono CHIAMATE NODI o posizioni reticolari  
 la DISTANZA reticolare è la distanza tra ogni particella misurabile con i raggi X



Ci sono 14 TIPI  $\neq$  di reticoli CRISTALLINI (di BRAVAIS) raggruppati in 7 sistemi cristallografici fondamentali.  
 Ogni classe è caratterizzata da alcuni parametri reticolari quali  $a, b, c$  che si riferiscono alle celle elementari

$a, b, c$  = lunghezza spigoli delle celle  $\Rightarrow$  costanti di CELLA  
 $(\alpha, \beta, \gamma)$  angoli " " "

$\rightarrow$  determinati sperimentalmente con la diffrazione dei raggi X

Possiamo suddividere 4 CATEGORIE:

- SOLIDI IONICI  $\rightarrow$  legame ionico e sono IONI
- " COVALENTI  $\rightarrow$  atomi con leg. COVALENTE
- " MOLECOLARI  $\rightarrow$  molecole con leg. intermolecolare (H, Van der Waals)
- " METALLICI  $\rightarrow$  atomi con leg. metallica

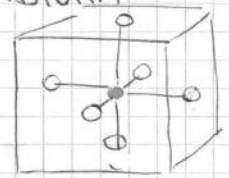
SOLIDI IONICI sono caratterizzati da IONI  $+$  e  $-$ , legati dal legame IONICO. La maggior parte di essi cristallizza nel sistema cubico:

- 8 pos. ret. - SEMPLICE  $\rightarrow$  solo ai vertici ci sono le particelle.
- 14 pos. " - A FACCE CENTRATE  $\rightarrow$  8 ai vertici + i centri delle 6 facce della cella.
- 9 pos. " - A CORPO CENTRATO  $\rightarrow$  8 vertici + particella al centro della cella

Vale a dire una cella elementare ISOLATA ne esiste e funziona al reticolo dove celle elem. sono a stretto contatto con altre particelle. quindi  $\rightarrow$  consideralo come 1 RETICOLO

Interazioni elettrostatiche repulsive sono TRASCURATE = STABILITÀ

NaCl ha struttura CUBICO A FACCE CENTRATE  
 Gli ioni occupano gli spigoli e le facce  
 Lo stesso uno spazio vuoto al centro dove si  
 colloca "catione Na<sup>+</sup>"



CATTI O SITO OTTAEDRICO

In questo modo si ammettono le interazioni attrattive e trascurab. quelle repulsive

Ossido di Litio e cubico a facce centrate. → disegno Le 6 slide 13  
 Li è lo ione più piccolo e l'ossigeno per mantenere la neutralità deve collocarsi nei centri

Ogni Li<sup>+</sup> è circondato da 4 O<sup>-</sup> per considerazione pedu. S' dualità che prendo il rapporto tra 2 raggi ionici e compreso tra 0,155-0,225 il sito ha cavità tetraedrica; x gli altri =

Dimostrare che si ha una cavità Δ prendo: numero di coordinazione

numero di coordinazione	raggio catione	r <sup>+</sup> / r <sup>-</sup>	geometria di coord.
3		0,155 - 0,225	trigonalare
4		0,225 - 0,414	tetraedrica
6		0,414 - 0,732	ottaedrica
8		0,732 - 1,000	cubica

Nei problemi si dà r<sup>+</sup>/r<sup>-</sup> e si deve considerare la geometria del sito ENERGI A RETICOLARE considerano quelle e

E<sub>p</sub> elettrostatica di una coppia di ioni di segno opposto (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) che si trovano a dist. infinita iniziale e poi vedono a forza un legame ionico.

$$E = \int_{\infty}^{R} F dR = \int_{\infty}^{R} (z_1 z_2 e^2 / 4\pi \epsilon_0 r^2) dr = - (z_1 z_2 e^2 / 4\pi \epsilon_0 R)$$

L'energia di int è data dall'integrale tra R e ∞, (r = dist di legame; ∞ = dist infin)  
 z<sub>1</sub><sup>+</sup>, z<sub>2</sub><sup>-</sup> sono le valenze dei 2 ioni. r è la dist tra i nuclei dei 2 ioni.  
 ε<sub>0</sub> = cost dielettrica del vuoto. F di interazione è data da quest'esp.

Secondo caso 1 mole di ioni di segno opposto, posti a d = ∞; E<sub>p</sub> = 0.

Gli ioni raggiungono la massima stabilità quando vanno a formare il retico cristallino del sale ionico e E<sub>p</sub> è negativa, perché si sono formati questi

ioni diff di E trattato isolato e nel retico cristallino è l'ENERGI A RETICOLARE  
 Per 1 mole di IONI E<sub>r</sub> = -N<sub>A</sub> (z<sub>1</sub> z<sub>2</sub> e<sup>2</sup> / 4π ε<sub>0</sub> R) M ←

Na → n° opposito E<sub>r</sub> reticolare è l'energia che viene liberata a d = ∞ di ioni + e- in retico cristallino o sta in retico cristallino a forza un retico cristallino del  
 M = COSTANTE di Madelung → dipende dalle topologie di retico cristallino del sale ionico

E<sub>r</sub> reticolare dipende dalle cariche dello IONE, maggiore è la carica dello

Perché l'elemento dello T → aumento difetti reticolari e danno origine  
 a un movimento di ioni chiamato MOVIMENTO di DIFFUSIONE  
 che <sup>una ad occupare le vacanze ioniche.</sup>

Tuttavia rimane inferiore a quella dei metalli → Isolanti  
 Se fondiamo il solido → si rompe il reticolo e posso confrontare  
 la conducibilità dei solidi ionici con i metalli  
 Essi sono buoni conduttori anche in soluzione → sono sali che  
 hanno la dissociazione ionica.

La Temperatura di fusione medio alte, e dipendono dall'energia reticolare  
 e carica ioni. Più è alta la carica degli ioni, + e - e che T di fusione  
 I solidi ionici sono DURI e FRAGILI.



Il reticolo cristallino è un insieme di  
 piani ciascuno con un gran n° di ioni + e -

Se deformato un cristallo di questo tipo, i piani ret. scivolano l'uno  
 sull'altro, e ioni dello stesso segno, su piani ≠ si trovano  
 ADIACENTI tra loro e si formano forze di repulsione.

I S. Ionici sono i MATERIALI CERAMICI che comprendono anche  
 i solidi COVALENTI  
 ↓  
 Porzione di materia usata nelle tecnologie

SOLIDI COVALENTI formati da Atomi

Allotropia e la caratt. per cui è possibile avere origine a  
 solidi con strutture cristalline ≠, ma proprietà chimico fisiche ≠

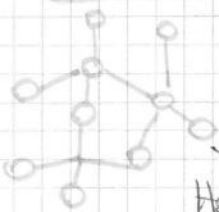
Esempio Il CARBONIO → METASTABILE = Diamante

FULLERENI <sup>ipertubi, grafiti, cluster</sup> STABILE = Grafite

Metastabile → può trasformarsi spontaneamente in grafite

FULLERENI - cluster con 60 atomi con reticolo simile al pallone da  
 calcio e possono essere <sup>conduttori</sup>

DIAMANTE CUBICA A FORCE CONTRATE, il carbonio fa 4 legami



con legame covalente,  $sp^3$ ,  
 l'angolo di legame  $109.5^\circ$  e distanze tra 2 atomi 154 pm  
 → assimilabile ad una macromolecola.

Ha T<sub>f</sub> altissima, ed è il solido cristallino + duro che si  
 conosce grazie ai legami. (risultato dell'ibridazione non a sp<sup>3</sup> e lett. liberi)

CATTIVO CONDUTTORE ma elevata conducibilità TERMICA dovuto  
 alle vibrazioni reticolari che producono onde elastiche chiamate FONONI.

Il calore si propaga attraverso questi fononi, e la propagazione è elevata; ricordarsi  
 che la conduc. termica non è dovuta agli elett. liberi.



# SOLIDI METALLICI → classe + numerose di elementi chimici 75%

- Elevata Conducibilità TERMICA ed ELETTRICA
- deformabili DUTTILI e MALLEABILI
- Struttura Compatta (cristallina)
- Opacità →

38

• lucentezza caratteristica (back scattering) → Argento opaco  
 Cu → rosso lucente  
 Oro → giallo lucente

Ci sono proprietà che non dipende dal legame e sono ≠ da metallo a metallo. Esistono invece alcune al legame metallico

- T<sub>Fusione</sub> = dovuto alle config. elettroniche periodici = 

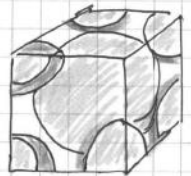
Metalli	T <sub>f</sub> (°C)
Hg	-38,8
W	3410

(soprattutto Met. Transizione) Ci sono metalli refrattari con T<sub>f</sub> molto alte

- Magneticità: solo Fe, Ni, Co sono ferromagnetici

Le strutture cristalline tipiche sono:

- CUBICO → (semplice) → e' probabile non esistano  
 → su corpo cubico  
 → su face centrale → sulle slide i disegni →
- ESAGONALE compatto



E' possibile calcolare la densità del solido ionico e anche per il solido metallico nel sistema cubico

massa atomica  
 cella  
 vet.  $\rho = n_c M / (N_A V_c)$  → volume delle celle unitarie (cubo e<sup>3</sup>)  
 n<sub>c</sub> → numero effettivo di atomi della cella unitaria  
 N<sub>A</sub> = N° Avogadro

Problema: Sodio reticolo crist. cubico corpo centrato con parametro reticolare a = 4,2856 Å. Densità?

$$\rho = n_c M / (N_A V_c)$$

$$\rho = 2 \cdot 22,9898 \text{ (g/mol)} / [6,022 \cdot 10^{23} \cdot a^3] = 0,97 \text{ g/cm}^3$$

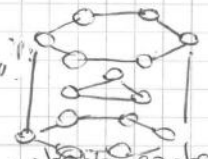
$$\rho = \dots / [ \dots \cdot (4,2856 \cdot 10^{-8} \text{ cm})^3 ]$$

$$\rho = 0,97 \text{ g/cm}^3$$

25-11-2010

Nella struttura esagonale c'è a=b, c che sono 2 diverse costanti di celle base cubate.

Una caratteristica dei metalli e delle loro leghe è la loro struttura a elevata densità di IMPACCAIMENTO: si possono def. spaz. con la def. dei "n<sup>o</sup> next"



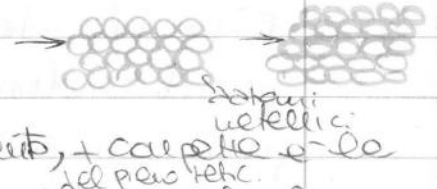
ossia ogni atomo all'interno del reticolo cristallino sarà a stretto contatto con un n° di ATOMI PRIMI VICINI

Il n° di ATOMI PRIMI VICINI e il n° di COORDINAZIONE e dipende da vet. cristallino del metallo



La densità di impaccamento va ad incidere sulle capacità di deformarsi quindi DUTTILITÀ e MALLEABILITÀ saranno tanto maggiori quanto più è alta la densità di impaccamento tanto maggiore è la capacità di deform. del metallo stesso

Se applico una forza sui piani reticolari del metallo, questi scorrono gli uni sugli altri; maggiore è la densità di impaccamento, + capote e - la struttura cristallina, maggiore è il numero di atomi, e più facile è lo scorrimento dei piani l'uno sugli altri e + alta è la DUTTILITÀ



Per un corpo elettronico è molto usato, o anche il celti:

La laminazione mi permette di raggiungere spesso i valori di (Alluminio → cubico a facce centrate; Cu)

Il ferro a differenza cristallizza in struttura cubica a corpo centrato, e se spingesi la laminazione come pelle dell'ore oltre lo rottura.

I reticoli cristallini reali possiedono però **DIFETTI RETICOLARI** che caratterizzano i metalli

- **VACANZA reticolare** = posizione reticolare che dovrebbe essere occupata da un atomo Me, ma è vuota

- **Atomo interstiziale** = un atomo metallico che si colloca nello spazio interstiziale

La concentrazione di V. Reticolari è data da

$$N_v = N \exp(-Q_v/kT)$$

↓ ↙ ↘

Energie di attivazione per formazione di una vacanza ?

Cresce esponenzialmente al crescere di T vacanze (minime necessarie)

- **Atomi di impurezza** → atomo di una diversa sott. chimica

- **Sostituzionale**: l'atomo di impurezza sostituisce in una posizione reticolare l'atomo metallico, di un simili

- **INTERSTIZIALE**: lo spazio detto dell'atomo è minore dell'atomo Me

può soluzione solida, ma in COMPOSTO INTERMETALLICO che può essere deleterio per alcune proprietà della soluzione solida.

Bronzo e ottone sono esempi di PARZIOLE miscelabile

Ottone si può sostituire fino al 37% di Rame con Zinco (Me-off)

Bronzo può solo sostituire nel reticolo cristallino del

Rame solo il 10% degli atomi di stagno, oltre a ciò che lo concubatore si formano i Comp. INTERMETALLICI

Leghe INTERSTITIZIALE un elemento solvente un Me; il soluto può essere un Me ma spesso è un Non Met.

Quindi parliamo di ELEMENTO AGGIUNTO, che occupa l'INTERSTIZI tra gli atomi del Me nel reticolo cristallino, le dim. degli atomi devono essere piccoli per si inseriscano negli interstizi ma i principali sono

H, C, B, N, O. Esempio carbonio in ferro: ○ carbonio

Il carbonio ha dimensioni molto piccole e ○ ferro

posso collocare le molecole di C negli interstizi

se la concentrazione è  $< 2\%$  del C nel ferro  $\rightarrow$  ACCIAIO

$> 2\%$  del C nel ferro  $\rightarrow$  GHISA

Acciaio ha proprietà migliori del ferro puro, che è più duttile e malleabile; inoltre essendo il metallo soggetto a corrosione in presenza di aria, con l'aggiunta del

C si riduce il danneggiamento della corrosione aumentando la resistenza a corrosione  $\rightarrow$  ACCIAIO INOX

Legami metallici secondo il modello a 'elettroni liberi'

(Drude-Lorentz-Sommerfeld)

Il Me ha un reticolo cristallino formato da ioni positivi; sono atomi del Me che hanno per

il lato  $e^-$  di valenza (di leg), gli  $e^-$  non sono + vincolati ma sono liberi di muoversi all'int.

del reticolo cristallino del metallo. elettroni mobili  
Essi sono soggetti a un modo di Agitazione termica del tutto casuale e possiedono Ec di Agitazione TERMICA in funzione della T.

La resistenza è quella che offre il metallo al passaggio delle cariche di suo interno, a livello MACROSCOPICO

$\rho$  è la resistenza che offre il Me al passaggio delle  $I$  al suo interno a livello MICROSCOPICO, quindi è + IMPORTANTE. Esso è dovuto alle collisioni degli  $e^-$  durante il MOTO ORIENTATO nelle dir di  $\vec{E}$  subiscono con il retic. cristallino del Me (ioni+). È durante le collisioni per la componente ORIENTATA delle velocità perché modifica la traiettoria, mantenendo solo la comp. trasv. Mag. è il NUMERO di collisioni, meglio  $\rho = \text{freq delle collisioni}$

Gli ioni+ esercitano una forza di attrito che...

si oppone al campo  $\vec{E}$  e provoca il moto ordinato degli  $e^-$  liberi. Dopo la collisione la componente orientata delle velocità si annulla.

Resta solo la componente trasversale, ed un opportuno SV di  $\vec{E}$  e  $\vec{v}$  produce un moto circolare. In termini di  $\rho$  rimane costante nel tempo, chiama TA VELOCITA' di DERIVA, è la velocità costante per cui l' $e^-$  si muove sotto l'azione di un  $\vec{E}$  nell'interno del ret. del met. Se  $\rho$  è la componente orientata di  $V$  nella dir di  $\vec{E}$ , ed  $e^-$  cost.  $\rightarrow I$  costante e cost. La  $\rho$  è il numero di collisioni che gli  $e^-$  subiscono con gli ioni+ nell'unità di tempo. Si è studiato che all'aumentare di  $T$  parte - cresce il moto di agitazione termica, è quindi la componente trasv. e sarà più di 88,4% perché  $\rho$  del  $\vec{E}$  - aumenta la  $V$  frequenza... (cresce collisioni nell'unità)

e quindi  $\rho$  cresce linearmente, la relazione che lega  $\rho$  e  $T$

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha T) \text{ Tra } 100 \text{ e } 1000 \text{ K, è valida.}$$

$\rho_0$  = resistività a 273 K

$\alpha$  = coefficiente di temperatura della resistività

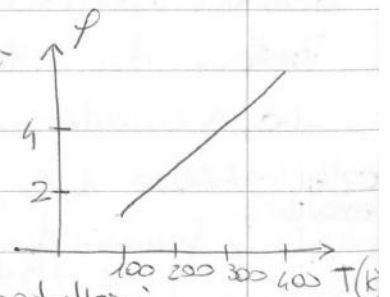
$T$  = temperatura Assoluta

$\rho$  si determina sperimentalmente, ed è una caratteristica intrinseca del metallico considerato.

$\rho_0$  tabulate sono basso perché i metalli sono ottimi conduttori

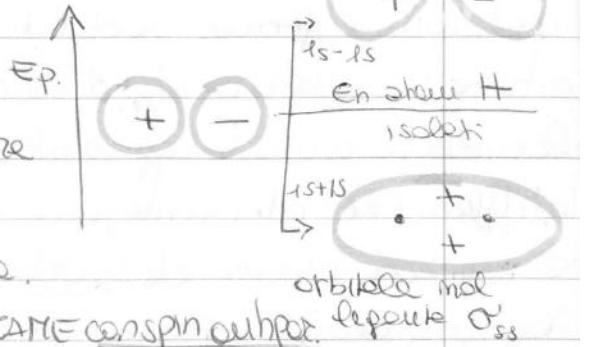
- Ag, Rame, Oro, hanno reticolo cubico  $\rightarrow$  resistività molto bassa a forze centrate

Fe cubico a corp. centrato  $\rightarrow$  resistività + alta



la sua energia è inferiore di una quantità  $\beta$  rispetto ai due orbitali s di partenza.

- L'ANTILEGAME  $\rightarrow$  la funz. d'onda risultante è la differenza delle funz. d'onda dei 2 orbitali s di partenza  
 la sua energia è di una quantità  $\beta$  superiore rispetto all'energia di s dei 2 orb. di partenza.

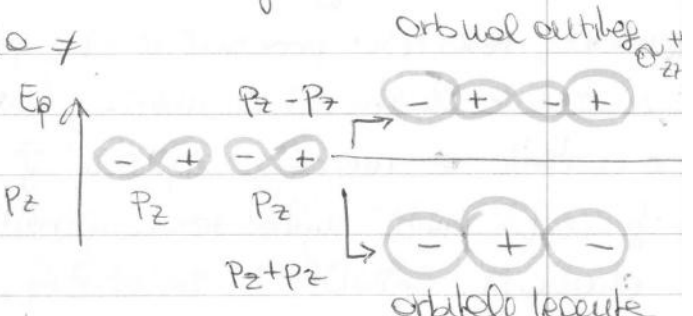


I due e<sup>-</sup> di H<sub>2</sub> si trovano nell'orbitale di LEGAME con spin opposti.  
 La molecola è paramagnetica  $\rightarrow$  di leg.  $\rightarrow$  di leg. Molecola H<sub>2</sub>

- o di ANTI LEGAME  $\rightarrow$  ha spin  $\neq$  Gli orbitali sono indicati con  $\sigma$  e  $\sigma^*$  perché si hanno nodi del legame di VALENZA  $\rightarrow$  comb. lung. e basse interorb.  $\sigma_{ss} \rightarrow$  orb. di tipo s  
 $\rightarrow$  comb. " " " ANTI LEG.  $\rightarrow \sigma_{ss}^*$   
 A seconda quindi OR. LEG. tipo  $\sigma$  e ANTI LEGAME  $\sigma^*$

Gli orbitali atomici di tipo p possono dare origine ad orbitali di legame o anti legame con parità  $\neq$

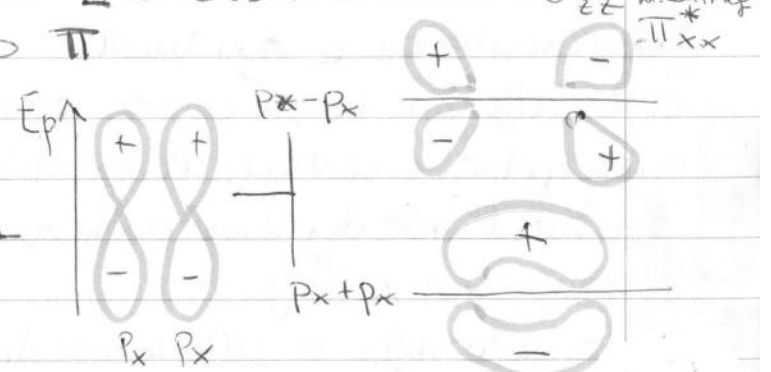
• Abbiamo due orbitali p la comb. avviene nell'asse internucleare e si ottengono  $\rightarrow$  o di LEG.  $\sigma_{zz}$   $\rightarrow$  Pz  $\rightarrow$  Pz  
 $\rightarrow$  o di ANTI LEG.  $\sigma_{zz}^*$



• 2 orbitali di tipo p si combinano  $\perp$  all'asse internucleare e gli orbitali sono di tipo  $\pi$

o LEGAME  $\rightarrow \pi_{xx}$   
 o ANTI LEGAME  $\rightarrow \pi_{xx}^*$

perché la combinazione avviene  $\perp$  all'asse.

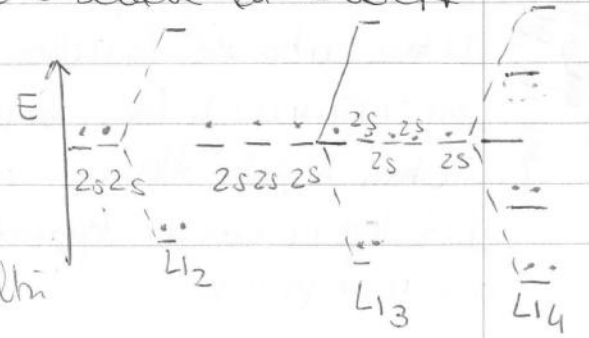


con la teoria dell'ORBITALE molecolare si può spiegare

legame metallico secondo il modello a bande di Bloch

si spiega con Esempio:

LITIO  $\rightarrow$  metallo + semplice che si condensa, se vogliamo costruire un cristallo di Litio a partire da due atomi di Litio e aggiungere prop. altri atomi

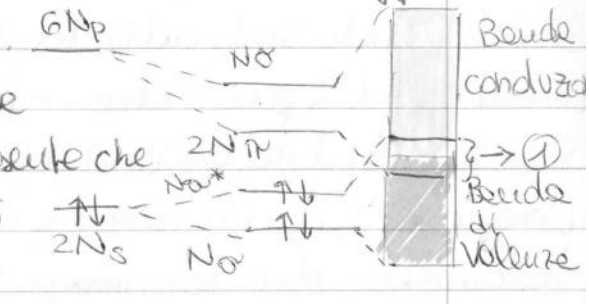




nel litio  $e^-$  B di val  $e^- \frac{1}{2}$  piena 43

Se aggiungiamo 2 atomi di Berillio si occupano di 2 orbitali atomici che si estendono a tutte le molecole  $Be_2$  e anche che ospitano il doppietto dell'orbitale del Berillio con 2N atomi di Be e otteniamo dalle combinazioni lineari  $\rightarrow$  2N orb. molecolari N di legame con il doppietto e N di ANTI LEGAME con il doppietto.

Visto il numero molto elevato di orb. atomici estesi alle molecole crist. si fanno anche più le bande di valenze formate da N orbitali molecolari di ANTI LEGAME SATURI e N di legame SATURI e la diff. in

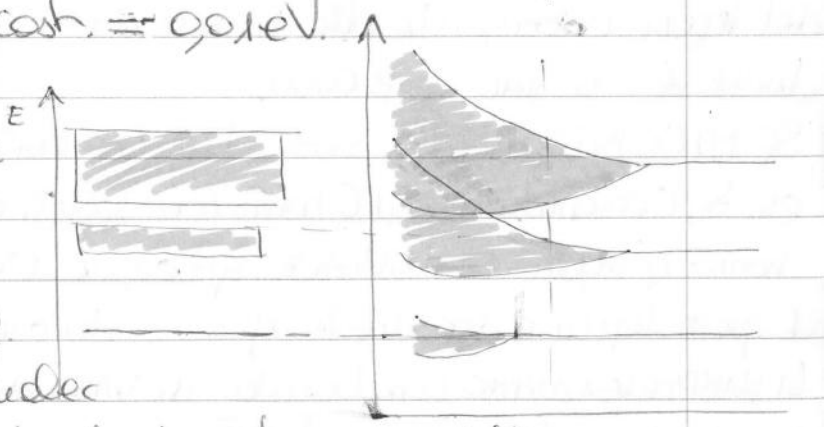
tra i livelli energetici di 2 orb. atom.  $e^-$  0,02 eV.  $\frac{6Np}{N_0}$  

Come fa il Berillio a condurre energia se non ci sono  $e^-$  liberi. Bisogna tenere presente che negli orbitali  $2p$  ci sono anche orbitali vuoti in questo caso abbiamo il 2P.

Ogni atomo di Be ha 3 orbitali 2p; ci sono 3N orbitali di Be nel cristallo metallico e si hanno p vuoti con la banda 2p.  $E_n$  orbitali atomici  $\rightarrow$  delle loro combinazioni  $1 eV = 1,6 \cdot 10^{-19} J$

lineare si ottengono 6N orbitali molecolari; di questi 3N sono di legame e 3N di ANTI LEGAME tutti vuoti. Essendo N vuol dire di N di sup. e la differenza in termini energetici molto piccole e cost.  $\approx 0,02 eV$ .

Si crea una BANDA di CONDUZIONE, parzialmente sovrapposta alla BANDA di VALENZA.



Nelle BAN. di VALENZA la diff. in termini energetici ha 2 orb. atomici e  $e^-$  0,02 eV = nella banda di conduzione.

A Temp. Ambiente l'energia termica associata vale 0,025 eV  $\approx$  0,025 eV e per 0,02 eV  $e^-$  sono l'energia con cui gli elettroni di valenza del Berillio sono vincolati ai rispettivi atomi di appartenenza.  $T_{0,025 eV}$  è sup. e può spezzare questi legami e gli  $e^-$  passano liberamente nel reticolo cristallino, ossia lo orizzonte della B. di VALENZA alla B. di cond. (vuota) le bande sono sovrapposte solo per i metalli, non nei solidi IONICI, non avviene, ed  $e^-$  a questo che essi sono ottimi isolanti elettrici.

Il Si ha 4 e<sup>-</sup> spelti, e forma 4 legami covalenti.  $sp^3$  con altrettanti atomi di silicio in una combinazione di tipo tetraedico

Se però la temperatura è di sopra dei 500 K, l'energia termica assorbita è sufficiente per rompere uno di questi legami covalenti che vedono coinvolti gli e<sup>-</sup> di valenza del silicio. L'elettrone scosso libero e si potrà muovere nel reticolo cristallino del semiconduttore

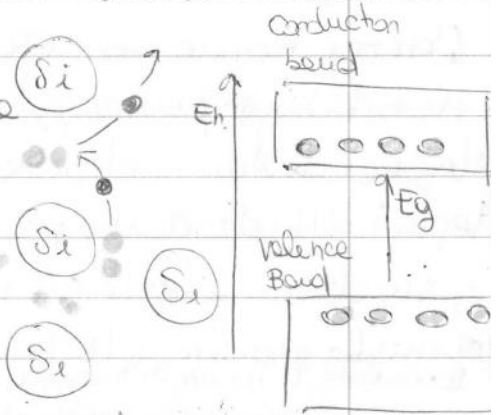
L'elettrone libero lascia però un orbitale vuoto, vincolato dall'atomo di appartenenza per rottura del seguente legame, viene <sup>identificato</sup> come un'entità carica elettricamente e positivamente e viene chiamata LACUNA. Quindi la rottura di un legame covalente porta alla formazione di 2 portatori di carica: lacuna e sempre positivo

- e<sup>-</sup> libero e la lacuna.  $\circ \circ \circ + \circ \circ \circ + \circ \circ \circ + \circ \circ \circ$

Se applichiamo una ΔV ai capi del semiconduttore l'e<sup>-</sup> libero risentirà del  $\vec{E}$  che si genera all'interno del semiconduttore e tenderà a muoversi nella dir di  $\vec{E}$  usand verso opposto, e ci sarà un vuoto orientato della

lacuna. Infatti un atomo di silicio che si trovi vicino alle lacune può cedere uno dei suoi 4 e<sup>-</sup> di valenza e la lacuna si sposta dal punto al 2° atomo di Si e così via.

C'è un meccanismo di spostamento di e<sup>-</sup> che equivale a un movimento di lacune orientato. NOTA DI LACUNE ORIENTATE se è presente  $\vec{E}$  e le lacune si muovono nella stessa dir e verso di  $\vec{E}$  perché sono cariche positivamente.



In un semiconduttore è differente del Met ci sono 2 portatori di carica secondo il modello a bande. Lo zattore di un legame covalente che vede

condurre un legame di atomo di Si equivale alla transizione diretta da VAL → COND. E nelle bande di valenza si crea un moto di lacuna.  $\leftarrow$  la conducibilità elettrica cresce esponenzialmente al crescere della temp.

perché occorre il no di leg covalenti che possono rompersi e in più cresce x la cond elettrica, quindi la resistività del semiconduttore diminuisce al crescere della temp.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_g/kT)$$

$E_g$  = altezza delle bande proibite ed

$\sigma$  conduttività alla T assoluta T

$\sigma_0$  = costante indep. dalla temp. conduttività elettrica a 0 K

$E_g$  = altezza di bande

I semiconduttori al crescere di T la conduttività elettrica  $\sigma$  aumenta in modo exp.

dove  $E_g$  è il semiconduttore

intrinseco (non drogato). Dalle calcoli del legame covalente si fa che  $s$  è libero e una lo cuna, quindi a  $T$  ambiente si mette che ci sono una lo cuna e un  $e^-$  ogni  $\approx 10^{12}$  atomi in  $m^3$  (drogato)

vediamo che nel semiconduttore estrinseco ci sono  $10^{16}$  atomi di impurezza per  $m^3$  di materiale quindi, la concentrazione di lacune  $e^-$  è  $10^6$  in  $cm^{-3}$  del semiconduttore

INTRINSECO: Quindi ci aspetteremo che il semiconduttore drogato a

$T$  ambiente abbia una conducibilità sensibilmente maggiore di quella del S. INTRINSECO. Se applichiamo una  $\Delta V$  si genera un campo  $E$

Un atomo di Si che si trova vicino a un'impurezza cede un  $e^-$  elettrone all'impurezza che non ha più la

lacuna (ACCETTRICE) e la lacuna si sposta dall'atomo di impurezza  $\rightarrow$  le lacune sono quindi le responsabili della

corrente elettrica del semiconduttore estrinseco di tipo p. perché le lacune sono cariche POSITIVAMENTE. [atomi di impurezza trivalenti]

### Rappresentazione grafica

• L'introduzione delle impurezze di tipo trivalente, in modo da creare dei livelli accettori per i suoi elettroni, nelle bande proibite

che sono molto vicini all'estremità superiore della banda di valenze, la differenza in livelli energetici è di circa 0,45 eV molto minore dell'

1,1 eV di potenziale. In questo modo è come se

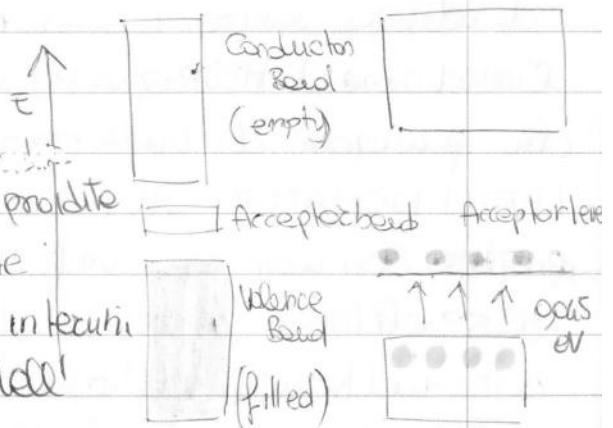
si aprisse un piccolo "cuneo" nella Banda Proibita. se applico una  $\Delta V$  prodotta dal campo  $E$  debole del materiale del semiconduttore e l'energia associata a questo campo  $E$

è sufficiente per consentire la transizione di  $e^-$  di valenze degli atomi di silicio delle bande di valenze direttamente in questi livelli accettori

ossia la transizione equivale all'eccitazione degli atomi di impurezza trivalente di una  $e^-$  dal S.

- Drogare con impurezze POSITIVANTI o DONATRICI ossia con elementi del 15° gruppo ossia P, As, Sb, Bi con 5  $e^-$  di valenze, formano 5 legami

Se introducessimo queste impurezze pentavalenti, implegno 4  $e^-$  di valenze, per fare 4 legami covalenti con il Si. Il 5° elettrone non è impegnato



- Arseniuro di Gallio (con caratteristiche migliori del Si) è utilizzato nell'elettronica veloce, del nano-secondo

la **TERMODINAMICA** studia i trasferimenti di E che si verificano durante una reazione chimica o una transf. fisica di un sistema MACROSCOPICO

un SISTEMA è una qualunque parte finita del mondo fisico e può essere soggetto a sperimentazione e misurazione  
 → Porzione di MATERIA: una o più sostanze chimiche



Un sistema è costituito da un gran numero di particelle (Atomi, Ioni...) con ordine di grandezza almeno del numero di AVOG.

L'AMBIENTE è tutto ciò che circonda il sistema

L'universo è SISTEMA + AMBIENTE

Il sistema può scambiare Energia e materia con l'ambiente

- Sistema ISOLATO se non c'è né trasferimento di E né di materia in uno o in entrambi i versi
- Sistema CHIUSO scambia solo di E ma non di MATERIA
- Sistema APERTO scambia di E e di materia

LO STATO di un sistema viene descritto da una serie di grandezze CHIMICO-FISICHE chiamate VARIABILI di STATO che lo descrivono.

Lo Stato Iniziale e Stato finale di un sistema: gli stati nei quali il sistema si trova prima e dopo la trasformazione chimica

Il processo è il processo dallo stato iniziale a finale

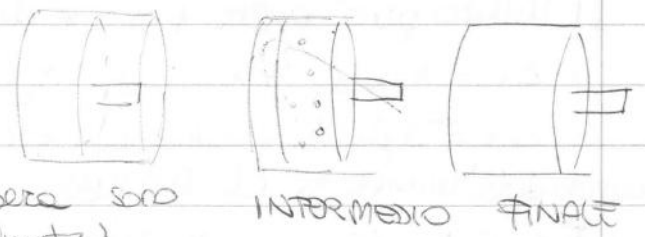
le FUNZIONI DI STATO di un sistema: tutte le grandezze fisiche le cui variazioni dipendono esclusivamente dalle caratteristiche dello stato iniziale e finale, perché a volte

lo stato intermedio può accadere

fenomeni di turbolenza, erano possibile det. il vel. dello stato int.

E interna, Entalpia, entropia, E libera sono

le Funzioni di Stato (Energia di Helmholtz)





Il lavoro meccanico è considerato **POSITIVO** se compiuto dal sistema all'ambiente e considerato **NEGATIVO** se è compiuto dall'ambiente sul sistema.

Sulla superficie del pistone può agire la Pressione atmosferica

$$L_0 \quad P = \frac{F}{A} \Rightarrow F = P \cdot A$$

La forza applicata al pistone con mezzo delle formule della pressione, e per vederla sostituire sulla formula del LAVORO

$$L = F \cdot \Delta x = P \cdot A \cdot \Delta x = P \Delta V$$

Quindi si ha un espansione del volume :  $\Delta V > 0, L > 0$

una compressione del volume  $\Delta V < 0, L < 0$

per una variazione infinitesimale del volume

$$dL = PdV$$

Se  $T = \text{costante}$   $P \neq \text{costante}$  :

$$L = \int_{V_1}^{V_2} dL = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad \text{differenziale}$$

Per un gas ideale  $P = \frac{nRT}{V}$  allora sostituisco

$$L = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = nRT \cdot \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$$

joule lavoro meccanico e calore.  
L'unità di calore si misura in calorie  $\text{cal} = 4,184 \text{ J}$

Calore - transf di energia

possibile se c'è una differenza di temp tra il sistema e l'ambiente, la  $T$  va da  $t_{\text{maggiore}} \rightarrow t_{\text{minore}}$

Se  $T_{\text{sis}} > T_{\text{ambiente}}$  il sist cede calore

Se  $T_{\text{ambiente}} > T_{\text{ sistema}}$  il sistema assorbe calore

Calore è **POSITIVO** se il sistema acquista calore  $\rightarrow$  ENDOTERMICA

**NEGATIVO** se il sistema cede calore  $\rightarrow$  ESOTERMICA

I° principio della termodinamica

$$\Delta U = U_{\text{finale}} - U_{\text{iniziale}} = Q - L$$

$U$  energia int. stata finale iniziale

la variazione energia interna che subisce un sistema durante una

trasformazione fisica o chimica è uguale alla differenza tra

la quantità  $Q$  di calore scambiato dal sistema con l'ambiente, meno

il lavoro che accompagna questo scambio di calore tra sistema e ambiente

$\Delta U$  è una funzione di stato e non possiamo determinarla in valore assoluto

## ENTALPIA è indicata con H

$$H = U + PV \quad P = \text{pressione} \quad V = \text{volume} \quad \Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

è un'equazione di stato e dipende solo dallo stato iniziale e finale

Non posso determinare in modo assoluto il suo valore sperimentalm.

$$\Delta H = H_f - H_i = U_f - U_i + P_f V_f - P_i V_i$$

$\downarrow$  finale                       $\downarrow$  iniziale

Se considero il lavoro meccanico

T. ISOBARA  $[P_f = P_i = P]$  → costante

$$\Delta H = \Delta U + P(V_f - V_i) = \Delta U + P \Delta V$$

$$\Delta U = Q - P \Delta V$$

$$\Delta H = Q - P \Delta V + P \Delta V = Q_p \quad \text{ossia la variazione di}$$

calore di un sistema si identifica con la quantità di calore scambiata dal sistema con l'ambiente in una transf. ISOBARA

$Q > 0 \quad \Delta H > 0$  trasformazione endotermica → assorbe calore

$Q < 0 \quad \Delta H < 0$  trasformazione esotermica → cede calore

Entalpia è la grandezza fondamentale per la termochimica

energia che esiste sotto forma

- **TERMOCHIMICA** studia i trasferimenti di calore, si può identificare con una variazione  $\Delta U$  se si tratta di una trasformazione ISOBARA o con  $\Delta H$  se la <sup>trasformazione è a</sup> pressione è costante.

Per i sistemi chiusi le trasformazioni sono a  $P = \text{cost}$

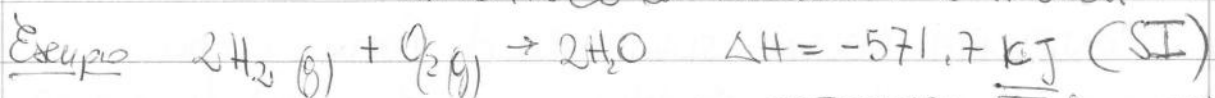
Entalpia di reazione:

Possiamo definire un'entalpia di reazione che è proprio:

la quantità di calore scambiata dal sist con l'amb. in un transf. a  $T_{\text{cost}}$  e  $P_{\text{cost}}$  ed è definita come  $\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$

Essa dipende da - QUANTITÀ di REAGENTE che si trasformano in PRODOTTO

- STATO FISICO di REAGENTI e PRODOTTI



reazione ESOTERMICA (si espone calore) <sup>dal sist</sup>

Entalpia di reazione: quantità di calore scambiata con l'ambiente

in una trasformazione chimica ISOBARA e ISOTERMA in cui si ha  $P, T = \text{cost}$