



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO : 214

DATA : 23/02/2012

# A P P U N T I

STUDENTE : Mascolo

MATERIA : Chimica I, teoria con mappe concettuali

Prof. Grassini

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.**

MATERIA

## Chimica

3.10.2011

La **chimica** è la scienza che si occupa della composizione e delle proprietà delle varie forme di materia e studia le sostanze, la loro struttura, le loro proprietà e le reazioni con cui una sostanza si trasforma in un'altra.

La **MATERIA** è tutto ciò che possiede massa ed occupa spazio, è composta da numerose **SOSTANZE** distinte, che sono forme uniche e pure di materia.

Le sostanze possono presentarsi in differenti **STATI DI AGGREGAZIONE**:

- stato **SOLIDO**, forma rigida della materia;
- stato **LIQUIDO**, forma fluida della materia con superficie definita e con forma geometrica simile allo spazio del recipiente occupato;
- stato **GASSOSO**, forma fluida della materia che occupa l'intero spazio a disposizione.
- il **VAPORE** identifica la forma aeriforme di una sostanza comunemente solida o liquida.

Le **PROPRIETÀ FISICHE** della materia sono quelle caratteristiche osservabili al mutare dello stato fisico senza la perdita delle proprietà chimiche della sostanza. Le **PROPRIETÀ CHIMICHE** sono quelle caratteristiche osservabili al mutare della composizione della sostanza, inclusa la sua identità.



Inoltre esistono le proprietà **INTENSIVE** della materia, intese come caratteristiche indipendenti dalla massa del campione (vd temperatura), e le proprietà **ESTENSIVE**, intese come caratteristiche che dipendono dalla massa del campione (vd volume).

Ogni misurazione comporta la precisione e l'accuratezza della misurazione stessa: la **PRECISIONE** indica quanto le misure sono prossime le une alle altre, la **ACCURATEZZA** indica quanto il valore medio delle misure si avvicina al valore vero (o accettato come tale).

**N.B.** esiste anche un ulteriore stato di aggregazione, lo stato di **PLASMA**, un gas altamente ionizzato, caldo (sole) o freddo (arcare toroidali), ricco di ioni ed elettroni. La materia in questo stato forma difficilmente legami e le particelle subatomiche sono staccate fra loro. Esso è elettricamente neutro, viene elettrizzato tramite il passaggio rapido fra due elettrodi ed è usato per modificare le superfici dei materiali (es. contro la corrosione).

Inoltre, lo stato solido è caratterizzato da due stati: l'**AMORFO** e il **CRISTALLINO**; la caratteristica di questo ultimo è la struttura interna **ORDINATA**, grazie al graduale raffreddamento del materiale e alla possibilità, di conseguenza, di permettere agli atomi di ordinarsi secondo la loro **STRUTTURA OLOCISTALLINA IN CELLE ELEMENTARI**; lo stato amorfo, invece, è difficoltoso da raggiungere ma permette una maggiore plasticità e resistenza alla corrosione, a seguito di un repentino raffreddamento del materiale.



**MOSELEY** fu il primo a determinare inequivocabilmente il numero atomico, sapendo che il tipo di RAGGI X emessi dal raggio catodico di Thomson ha proprietà variabili in base al suo numero atomico.

Alcuni calcoli di massa sugli atomi mostravano una parte di massa "mancante". Si suppose, allora, agli inizi del XX Sec., che esistesse un quid eos altro all'interno dell'atomo. La scoperta dello **SPETTROMETRO DI MASSA** aiutò nella ricerca: se in un tubo sottovuoto viene introdotto gas o vapore successivamente esposto ad elettroni veloci in una camera ad alta differenza di potenziale, nel momento in cui un elettrone accelerato collide con un atomo rompe il legame di un elettrone interno; l'atomo sarà quindi carico positivamente, sarà un **IONE POSITIVO**, e verrà espulso dalla camera elettronegativa tanto velocemente tanto più esso sarà leggero. Passando attraverso un **ELETTROMAGNETE**, lo ione viene deviato in una misura proporzionale alla sua massa, velocità ed **INTENSITÀ DEL CAMPO MAGNETICO** STESSO. Giunto infine ad un **RIVELATORE DI IONI**, lo ione viene proiettato su un grafico in uno **SPETTRO DI MASSA**, in funzione del suo campo magnetico. Sull'asse delle ascisse venivano proiettate le varie masse degli ioni, mentre sull'asse delle ordinate il numero di ioni di ugual massa. Scoprimmo che non tutti gli ioni provenienti dallo stesso elemento puro avevano ugual massa, ma vi erano piccole percentuali di ioni più pesanti, aventi però stesso numero atomico. Si definì allora la presenza di un quid che non mutasse l'elettronegatività dell'atomo, i **NEUTRONI**.

I neutroni sono estremamente simili ai protoni, prescindendo dalle loro cariche: hanno infatti massa pari a  $1,675 \cdot 10^{-27}$  kg, e vengono insieme denominati **NUCLEONI**. Quindi:

Gli atomi sono costituiti da particelle subatomiche dette elettroni, protoni e neutroni. Protoni e neutroni formano un corpo centrale piccolissimo e denso detto nucleo dell'atomo. Gli elettroni si trovano distribuiti nello spazio che circonda il nucleo.

La maggior parte della massa si trova nel nucleo, che però è solo lo 0,0001% dell'intero atomo.

La somma fra protoni e neutroni dell'atomo fornisce il **NUMERO DI MASSA**, identificato con **A**.  $A=1$  equivale al numero di massa dell'idrogeno, quindi altri nuclei sono Avolte più pesanti dell'atomo di H. Prendendo un atomo di Neon, ad esempio, sappiamo che il **NUMERO ATOMICO** è  $Z=10$ , però il numero di massa varia tra 20, 21 e 22; se ne deduce che un atomo di Ne può avere 10, 11 o 12 neutroni. Atomi con stesso numero atomico ma diverso numero di massa sono definiti **ISOTOPI**. La **DENOMINAZIONE** è **NEON 20**, **NEON 21**, **NEON 22**, il **SIMBOLO** è  ${}^{20}_{10}\text{Ne}$ ,  ${}^{21}_{10}\text{Ne}$ ,  ${}^{22}_{10}\text{Ne}$ . Gli isotopi hanno proprietà fisiche essenzialmente uguali ad eccezione dell'idrogeno, che non possiede normalmente neutroni. I suoi isotopi sono il **DEUTERIO** (D oppure  ${}^2_1\text{H}$ ) ed il **TRIZIO** (T oppure  ${}^3_1\text{H}$ ).



GLI ATOMI: IL MONDO QUANTICO

10-10-2011

Per comprendere come è fatta e come si dispone la materia nello spazio, è necessario comprendere la **CONFIGURAZIONE ELETTRONICA** degli atomi, in particolare di come gli **ELETRONI** si dispongono intorno al nucleo.

**RUTHERFORD** tentò di spiegare tramite la **MECCANICA CLASSICA NEWTONIANA** cosa accadeva se agli elettroni, ma, basandosi su delle leggi valide per corpi celesti o corpi visibili, riuscì unicamente a teorizzare un atomo destinato a vedere i propri elettroni **IMPLODERE** nel nucleo. La soluzione a tale problematica è la **MECCANICA QUANTISTICA**.

Il **PROCESSO** di **OSSERVAZIONE** della struttura interna della materia è possibile attraverso la **SPETTROSCOPIA**, branca della chimica che studia le **RADIAZIONI ELETTRONMAGNETICHE** emesse da un corpo. La radiazione è costituita dall'insieme di un **CAMPO MAGNETICO** e un **CAMPO ELETTRICO**, entrambi **OSCILLANTI** (variano nel tempo), e si muove alla **VELOCITÀ DELLA LUCE**  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$  trasferendo **ENERGIA** da una parte all'altra dello spazio. Lo studio delle radiazioni è proficuo soprattutto per l'emissione **OSCILLAZIONE** dell'elettrone quando attraversato da un **CAMPO ELETTRICO**: oscillando prima in verso e poi in un altro, cioè sia nel **VERSO** sia nell'**INTENSITÀ**, ci fornisce il numero di **CICLI** (oscillazioni complete di intensità e verso) al secondo che denunciamo **FREQUENZA**,  $\nu$ , della radiazione.

l'unità di misura della frequenza è l'**HERTZE**, che sospinge una particella in un verso e nell'altro facendola ritornare nel suo luogo d'origine in un secondo.

$$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$$

Ogni **ONDA** ha una sua **AMPIEZZA**, cioè l'altezza massima dell'onda rispetto all'asse orizzontale nel suo **PICCO**, e una **LUNGHEZZA D'ONDA**,  $\lambda$ , la distanza fra 2 picchi o 2 punti qualsiasi alla stessa altezza. Inoltre, il quadrato dell'ampiezza identifica l'**INTENSITÀ**, ossia la brillantezza della radiazione. La **LUCE VISIBILE** non è altro che una radiazione di lunghezza d'onda compresa fra **400-700 nm**.

$$\text{VELOCITÀ DELLA LUCE} = \text{LUNGHEZZA D'ONDA} \times \text{FREQUENZA}$$

$$c = \lambda \nu$$

Il colore della luce dipende dalla frequenza e dalla corrispondente lunghezza d'onda: una radiazione di  $\lambda$  maggiore presenta  $\nu$  minore, e viceversa.

RADIAZIONI



I FOTONI

La scoperta di Einstein cambiò profondamente il concetto di CAMPO ELETTROMAGNETICO: propose che ogni radiazione elettromagnetica fosse costituita da particelle, oggi definite FOTONI. Ogni fotone può essere inteso come un QUANTO, la cui energia è legata alla frequenza della radiazione ( $E = h\nu$ ).

Quindi, ogni raggio è da considerare come un FASCIO DI FOTONI, di colore differente in base alla sua energia. L'ENERGIA di un singolo fotone viene calcolata sempre con la LEGGE DI PLANCK ed il suo risultato è espresso in J.

Ritornando all'effetto fotoelettrico, l'energia necessaria ad allontanare un elettrone dalla superficie del metallo è detta FUNZIONE LAVORO del metallo stesso ( $\Phi$ ). Se  $h\nu$  è maggiore di  $\Phi$ , l'elettrone viene espulso con energia cinetica pari a  $E_k = \frac{1}{2} m_e v^2$ , la quale è pari alla differenza tra  $h\nu$  e  $\Phi$ .

ENERGIA CINETICA DELL'ELETTRONE ESPULSO = ENERGIA APPORTATA DAL FOTONE  $\times$  ENERGIA NECESSARIA A LIBERARE  $e^-$

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - \Phi$$

EINSTEIN

EFFETTO FOTOELETTRICO POSTO

Il grafico dell'energia cinetica degli elettroni espulsi dovrebbe essere andamento rettilineo con PENDENZA  $h$ , con intersezione con l'asse verticale a  $-\Phi$  e con l'asse orizzontale  $\Phi/h$ . La teoria dell'effetto fotoelettrico, dopo Einstein, è:

- 1) un elettrone può abbandonare il metallo solo a condizione di aver ricevuto energia  $\Phi$  sufficiente dalla collisione col fotone;
- 2) se il fotone ha energia sufficiente, l'espulsione dell'elettrone è istantanea dopo la collisione;
- 3) l'energia cinetica dell'elettrone espulso dal metallo aumenta linearmente con la frequenza della radiazione incidente.

NATURA ONDULATORIA: CORPUSCOLARE - INTERFERENZE

Fino ad ora tutte le dimostrazioni fanno vedere la radiazione elettromagnetica verso una NATURA CORPUSCOLARE, ma vi sono attribuite dimostrazioni che affermano la NATURA ONDULATORIA non costituita da particelle. Una di queste dimostrazioni è la DIFFRAZIONE, figura di intensità ALTE e BASSE generate da un oggetto posto lungo la traiettoria dei raggi: nel caso in cui due raggi INTERFERISCANO fra loro, cioè vedono PICCHI e VENTRI di un'onda interferire con altri, l'ampiezza (l'ALTEZZA) dell'onda può aumentare o diminuire; nel caso in cui picchi e ventri delle onde COINCIDANO, si parla di INTERFERENZA COSTRUTTIVA e l'ampiezza dell'onda aumenta; nel caso in cui picchi e ventri siano in DISCORDANZA DI FASE (anziché in CONCORDANZA DI FASE), la risultante è un'INTERFERENZA DISTRUTTIVA, con ampiezza minore.

La fisica moderna è composta da entrambe le teorie, sia di natura CORPUSCOLARE che ONDULATORIA: ci si trova obbligati ad accettare un DUALISMO ONDA-PARTICELLA, valido in entrambi gli ambiti. Nel modello ondulatorio, l'intensità della radiazione è proporzionale al QUADRATO DELL'AMPIEZZA DELL'ONDA; nel modello corpuscolare, l'intensità delle radiazioni è proporzionale al NUMERO DEI FOTONI istantanei per istante.



SPETTROSCOPIA

Un'altra analisi **QUANTITATIVA** degli elementi è data dalla **SPETTROSCOPIA**, la quale studia la lunghezza d'onda propria per ogni elemento affinché si **ATOMIZZI**. Ogni atomo ha il suo numero di elettroni che si dispongono secondo una precisa **CONFIGURAZIONE MINIMA DI ENERGIA**: per effetto dell'**ASSORBIMENTO ATOMICO**, una volta atomizzato, l'intensità del raggio **DIMINUISCE**.

Ogni **TRANSIZIONE** corrisponde all'assorbimento di una precisa e sufficiente **ENERGIA**; l'analisi dello spettro identifica **SEMPRE UNO ED UN SOLO ELEMENTO**.

HEISENBERG

Nella **MECCANICA CLASSICA** ogni particella ha una sua **TRAIETTORIA PREDEFINITA**, mentre nel dualismo **ONDA-CORPUSCOLO** è impossibile specificare con precisione la **POSIZIONE** in un dato **MOMENTO** di un'onda: o se sia noto il **MOMENTO LINEARE**, è impossibile specificare la posizione; o se sia nota la **POSIZIONE**, non si può determinare dove sia un istante dopo. Ciò è alla base della **COMPLEMENTARITÀ** della posizione e del momento: se si conosce una delle due caratteristiche, è impossibile conoscere l'altra.

Il **PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG** esprime la suddetta caratteristica in termini **QUANTITATIVI**, affermando che, qualora sia conosciuta la posizione di una particella con incertezza  $\Delta x$ , il **MOMENTO LINEARE** parallelo all'asse  $x$  si può conoscere solo con incertezza  $\Delta p$ .

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar$$

N.B.  $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ .  $(\hbar = \frac{h}{2\pi})$

PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG

La formula spiega come al variare di  $\Delta x$  vari in maniera inversa  $\Delta p$ . Ad incertezze molto piccole  $\Delta x$  equivalgono grandi incertezze  $\Delta p$ , e viceversa. Il **PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE** assume grande rilevanza, più che a livello **MACROSCOPICO**, a livello **MICROSCOPICO**.

Chiaramente, non si era più motivo di definire **ORBITE** precise, ma piuttosto dei **VOLUMI DI SPAZIO** entro i quali si sarebbero potuti trovare gli elettroni.

Si definivano quindi **ORBITALI** quelle zone ad elevata densità elettronica vicine a **NUBI ELETTRONICHE** che avvolgono il nucleo.



13-10-2011

SPETTRI

La **MECCANICA QUANTISTICA** è provata sperimentalmente dalla sua capacità di spiegare gli **SPETTRI ATOMICI**: un campione di idrogeno **RAREFATTO**, attraversato da corrente elettrica, facendo **SCINDERE** le molecole di  $H_2$ , rende gli atomi di  $H$  **ECCITATI**; questi ultimi liberano immediatamente l'energia in eccesso emettendo **LUCE** e **RADIAZIONI ELETTROMAGNETICHE**, per poi ritornare molecole. La luce emessa dall'idrogeno, fatta passare attraverso un **PRISMA**, viene **DIFFRATTA** e mostra solo alcuni componenti, o **RIGHE SPETTRALI**; la luce solare, al contrario, produce uno **SPETTRO CONTINUO**.

DIFFRAZIONE

CONDIZIONE DELLA FREQUENZA DI BOHR

La risposta al perché un atomo possa emettere soltanto particolari frequenze cedendo energia solo in certe **QUANTITÀ DISCRETE**, quindi possa esistere solamente in una **SERIE DI LIVELLI DISCRETI**, fu data da **BOHR**.

Quando un atomo subisce una **TRANSIZIONE** con eccesso di energia e passaggio ad un livello più basso, la **DIFFERENZA DI ENERGIA** si allontana come **FOTONE**, la cui energia è  $h\nu$  ( $h = \text{CONSTANTE DI PLANCK}$ ,  $\nu = \text{FREQUENZA CORRELATA CON } \Delta E$ ).

$$h\nu = E_{\text{livello superiore}} - E_{\text{livello inferiore}}$$

La suddetta formula è la **CONDIZIONE DELLA FREQUENZA DI BOHR**, la quale aiuta a costituire la scala dei livelli energetici, derivanti da specifiche transizioni, configurando il **DIAGRAMMA DEI LIVELLI ENERGETICI**.

Conseguentemente, un'altra caratteristica della **QUANTIZZAZIONE** è l'**ASSORBIMENTO**, specifico per le caratteristiche dell'atomo. Lo **SPETTRO DI ASSORBIMENTO** di un atomo è il **COMPLEMENTARE DELLO SPETTRO DI EMISIONE A RIGHE** dello stesso atomo.

LIVELLI ENERGETICI

Come in una scatola, per il principio di indeterminazione, la particella non può essere ferma ed è racchiusa, così un **ELETTRONE** è ristretto dentro l'atomo grazie all'**ATTRAZIONE DEL NUCLEO**: questi vincoli portano a considerare la **QUANTIZZAZIONE** dell'energia e l'esistenza di **LIVELLI ENERGETICI DISCRETI**. L'energia **POTENZIALE COULOMBIANA** dell'elettrone in carica  $-e$ , dal nucleo di carica  $+e$ , varia con la distanza  $r$ :

$$V(r) = \frac{(-e)(+e)}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{N.B. } V = E_p$$

Tanto maggiore è il valore di  $Z$  (**NUMERO ATOMICO**), tanto più intensamente l'elettrone è legato al proprio nucleo. **SCHRÖDINGER**, risolvendo la sua equazione, prima scoprì i **LIVELLI ENERGETICI PERMESSI PER UN ELETTRONE DI UN ATOMO DI IDROGENO**, poi generalizzò la formula estendendola all'intera tavola periodica:

$$E_n = -\frac{hR}{n^2} \quad \text{dove } R = \frac{me^4}{8h^3\epsilon_0^2} \quad \text{ed } n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{PER L'IDROGENO}$$

$$E_n = -\frac{Z^2 hR}{n^2} \quad \text{PER ALTRI IONI MONOELETRICI}$$

QUANTICO PRINCIPALE

NUMERO

Il numero  $n$  è il **NUMERO QUANTICO PRINCIPALE**, che caratterizza i livelli energetici ( $n=1$ , il più basso e più negativo). La **MINIMA ENERGIA POSSIBILE** per l'elettrone nell'atomo di idrogeno è definito **STATO FONDAMENTALE DELL'ATOMO** e coincide con  $-hR$  quando  $n=1$ . Quando  $E=0$  e quindi  $n \rightarrow \infty$ , l'elettrone **ABBANDONA** l'atomo: tale processo è detto **IONIZZAZIONE**.



LO SPIN MAGNETICO

Partendo dai risultati di **SCHRÖDINGER**, fu prima teorizzato da **SAMUEL GOUDSMIT** e **GEORGE UHLENBECK** e poi dimostrato dai fisici **OTTO STERN** e **WALTER GERLACH** che l'elettrone si comportasse come una **SFERA IN ROTAZIONE** o come un **PIANETA**. Questa rotazione è definita **SPIN**; esso ha due **STATI**,  $\uparrow$  ( $\alpha$ ) e  $\downarrow$  ( $\beta$ ), contraddistinti da un **QUARTO NUMERO QUANTICO**, il **NUMERO QUANTICO MAGNETICO DI SPIN**, il quale ha due valori:  $\pm \frac{1}{2} m_s$  ( $+\frac{1}{2} \uparrow$ ,  $-\frac{1}{2} \downarrow$ )

l'elettrone possiede la proprietà dello spin; essa è descritta dal numero quantico  $m_s$ , che può assumere uno solo dei due valori.

PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI

Nello stato fondamentale di un **ATOMO MULTIELETRONICO** gli elettroni occupano gli orbitali in modo da rendere **MINIMA L'ENERGIA TOTALE DELL'ATOMO**. Nella **CONFIGURAZIONE ELETTRONICA** la **REGOLA FONDAMENTALE** per gli elettroni e per gli orbitali fu definita nel **PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI**:

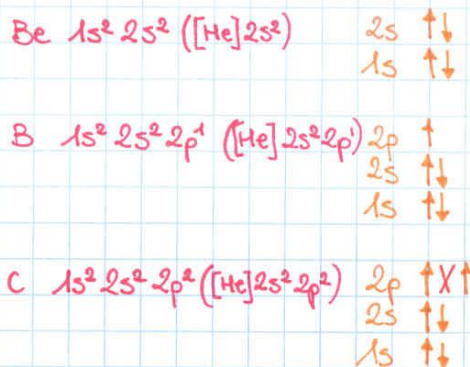
Un orbitale non può essere occupato da più di due elettroni, e se questi occupano lo stesso orbitale, gli spin devono essere opposti: per opposti si intende appaiati, quando uno è  $\uparrow$  e l'altro è  $\downarrow$ ; gli spin appaiati si identificano con  $\uparrow\downarrow$ , e gli elettroni appaiati denunciano numero quantico magnetico di segno contrario. In sintesi, nello stesso atomo non possono esistere due elettroni caratterizzati dal medesimo insieme dei numeri quantici.

AUFBAU-HUND

Viene definito **STRATO CHIUSO** lo strato che contiene il massimo numero di elettroni appaiati consentiti dal **PRINCIPIO DI ESCLUSIONE**. L'elio possiede un solo strato, il litio due, con il più esterno con un singolo elettrone: solitamente, durante le reazioni, ogni atomo cede solo i suoi **ELETRONI DI VALENZA**, cioè i suoi atomi **PIÙ ESTERNI**; di conseguenza, il litio ne cede solo uno ( $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+$ ) mentre il Berillio, che completa anche lo strato  $2s^2$ , ne cede due ( $\text{Be} \rightarrow \text{Be}^{2+}$ ). Nel momento in cui si completa l'orbitale  $2s^2$ , si giunge al  $2p$ : quando vi sono due elettroni da disporre, prima si dispongono tutti sui 3 orbitali  $2p$  con spin  $\uparrow$ , e solo quando essi saranno pieni si poneva agli elettroni con spin  $\downarrow$ . Essendo gli spin disposti  $\uparrow\uparrow$  paralleli fra loro, quindi con uguale **NUMERO QUANTICO MAGNETICO DI SPIN**, l'atomo possiede energia inferiore al normale. Questa disposizione risponde al **PRINCIPIO DI AUFBAU**:

PRINCIPIO DI

Per formulare la configurazione di stato fondamentale di un elemento a numero atomico  $Z$  bisogna associare, uno dopo l'altro,  $Z$  elettroni agli orbitali nell'ordine sotto illustrato, senza mai superare



il numero di due elettroni per ogni orbitale. Se in un sottostato si dispone di più di un orbitale, associare gli elettroni, con spin paralleli, ad orbitali distinti del sottostato anziché appaiarne subito due in uno stesso orbitale. Questa seconda parte del principio è detta **REGOLA DI HUND**, in onore dello spettroscopista che la propose, **FRIEDRICH HUND**.

Gli atomi degli elementi appartenenti agli stessi **GRUPPI** hanno uno **STRATO DI VALENZA** caratterizzato dallo stesso **NUMERO QUANTICO PRINCIPALE**. Gli atomi degli elementi dello stesso **PERIODO** contengono lo stesso **NOCCOLO** ( $[\text{He}]$ ,  $[\text{Ne}]$ ,  $[\text{Ar}]$ , ...).



## I COMPOSTI

Da un limitato numero degli elementi scaturiscono numerosi **COMPOSTI**.  
 La **ANALISI** mira al riconoscimento degli elementi di un composto, la **SINTESI** combina elementi per produrre o trasformare un composto.

I composti sono sostanze elettricamente neutre costituite da 2 o più elementi diversi i cui atomi vi figurano in proporzioni definite

COSA SONO I COMPOSTI?

Un **COMPOSTO BINARIO** contiene due soli elementi, ed un dato rapporto fra essi identifica uno ed uno solo dei composti possibili. Per due atomi di idrogeno ed uno di ossigeno può combinarsi solo acqua, ad esempio.

Ciò portò **PROUST** a formulare la **LEGGE DELLA COMPOSIZIONE COSTANTE** o **DELLE PROPORZIONI DEFINITE**:

In un dato composto chimico il rapporto di massa fra gli elementi che reagiscono rimane costante indipendentemente dal modo di preparazione

Solitamente la differenziazione generica dei composti avviene fra i composti contenenti **CARBONIO** e **IDROGENO**, detti **COMPOSTI ORGANICI**, ed i restanti, detti **COMPOSTI INORGANICI**.

Gli atomi si legano fra loro per formare **MOLECOLE** oppure si presentano nei composti sotto forma di **IONI**. La molecola, infatti, è un gruppo distinto di atomi legati insieme secondo un ordine preciso; lo ione, invece, è un atomo o una molecola carico positivamente o negativamente. Una serie di molecole forma un **COMPOSTO MOLECOLARE**, una serie di ioni, siano essi carichi positivamente (**CATIONI**) o negativamente (**ANIONI**), forma un **COMPOSTO IONICO**. Cationi e anioni possono essere **POLIATOMICI**.

Un **CATIONE POLIATOMICO** è lo ione ammonio  $\text{NH}_4^+$

Un **ANIONE POLIATOMICO** è lo ione carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$

I composti binari di due non metalli hanno solitamente carattere **MOLECOLARE** mentre i composti fra un metallo e un non metallo **IONICO**.

La **FORMULA MOLECOLARE** è la formula chimica che indica il numero di atomi di ogni tipo presenti nella molecola del composto. Alcuni elementi si presentano in natura come molecole **BIATOMICHE**, come l'idrogeno, l'ossigeno e i gas nobili ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ).

La **FORMULA DI STRUTTURA** è la rappresentazione grafica di come la formula molecolare si sviluppa su un piano. Spesso viene **CONDENSATA** per indicare i raggruppamenti atomici.

Gli atomi di **CARBONIO** si mostrano fondamentali: oltre ad potersi legare fino a quattro volte ad orientamenti vari, possono legarsi fra loro con un **DOPPIO LEGAME** ( $\text{C}=\text{C}$ ) ed un **TRIPLO LEGAME** ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

A livello molecolare - geometrico esistono diverse rappresentazioni: il **MODELLO A SPAZIO PIENO**, il **MODELLO A STECCHE E SFERE**, la **STRUTTURA TOBIFORME**, la **SUPERFICIE DI ISODENSITÀ** (o **ISOSUPERFICIE DI DENSITÀ**) e la **SUPERFICIE DI DIFFERENZIALE ELETTROSTATICO**.

LE MOLECOLE E I COMPOSTI MOLECOLARI



MOLE E MASSA MOLARE

06-10-2011

La MOLE è l'UNITÀ DI MISURA della QUANTITÀ DI MATERIA, o SOSTANZA, ed ha valore  $\approx 6,0221 \cdot 10^{23}$  OGGETTI DATI, che essi siano molecole, atomi, protoni, elettroni, ioni, ecc...

Una mole di oggetti è la quantità di sostanza che contiene un numero di particelle elementari (atomi, ioni, molecole, ecc...) pari al numero di atomi contenuti in 12 g esatti di carbonio  $^{12}$ .

Il numero di particelle fu scoperto da AVOGADRO, il quale dimostrò che la massa di un atomo di carbonio è  $1,99265 \cdot 10^{-23}$  g e, una volta messo a confronto con la massa di tutti gli atomi di carbonio  $^{12}$  in 12 g, dava come risultato LA COSTANTE DI AVOGADRO,  $6,0221 \cdot 10^{23}$ . Questa costante è utile per convertire la QUANTITÀ CHIMICA (n° di moli) in particelle e fu scoperta anche tramite lo studio di 2 GAS distinti.

$$\frac{\text{massa campione}}{\text{massa singola particella del campione}} = n^{\circ} \text{ particelle (n}^{\circ} \text{ Avogadro)}$$

Le moli sono calcolabili anche attraverso la MASSA MOLARE M, cioè la massa di una mole di particelle elementari. La MASSA MOLARE DI UN ELEMENTO è la massa di una mole dei suoi ATOMI; la MASSA MOLECOLARE (o PESO MOLECOLARE) è la massa di una mole delle sue molecole; la MASSA MOLARE DI UN COMPOSTO IONICO è la massa di una mole delle sue UNITÀ FORMULA.

$$\text{massa del campione} = \text{quantità} \times \text{Massa molare} \rightarrow m(\text{g}) = n(\text{mol}) \times M(\text{g mol}^{-1})$$

$$\therefore \text{quantità} = \frac{\text{massa del campione}}{\text{massa molare}} \rightarrow n(\text{mol}) = \frac{m(\text{g})}{M(\text{g mol}^{-1})}$$

Poiché in natura esistono ISOTOPI, per alcuni elementi si dispone della MASSA MOLARE MEDIA, ottenuta tenendo conto delle differenti masse molari degli isotopi e della loro ABBONDANZA RELATIVA in un campione.

Cloro 35,  $5,807 \cdot 10^{-23}$  g, 75,77% ; Cloro 37,  $6,139 \cdot 10^{-23}$  g, 24,23% .

$$m_{\text{ce media}} = \frac{75,77}{100} (5,807 \cdot 10^{-23} \text{ g}) + \frac{24,23}{100} (6,139 \cdot 10^{-23} \text{ g}) = 4,400 \cdot 10^{-23} \text{ g} + 1,487 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$M_{\text{ce media}} = (4,400 \cdot 10^{-23} \text{ g} + 1,487 \cdot 10^{-23} \text{ g}) \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 35,45 \text{ g mol}^{-1}$$

Per calcolare la massa dei composti IONICI e MOLECOLARI ci serviamo delle masse molari degli elementi che li costituiscono.

La massa/peso molecolare (la massa/peso formula) coincide con la somma delle masse molari degli elementi che costituiscono la molecola/unità formula.

Il termine PESO ATOMICO non è altro che il valore numerico della massa molare (la massa molare dell'idrogeno è  $1,0079 \text{ g mol}^{-1}$ , il suo peso atomico è 1,0079), così come il PESO MOLECOLARE coincide con il valore numerico della massa molare della molecola e il PESO FORMULA con il valore numerico della massa molare della unità formula. Un esempio di massa formula è un cristallo di NaCl.



## ENERGIA DI IONIZZAZIONE

La formazione di un composto ionico si deve all'allontanamento di uno o più elettroni da un atomo verso un altro, con un **CONSUMO DI ENERGIA**. In generale, questa energia è detta **ENERGIA DI IONIZZAZIONE**, definita come:

Energia richiesta per allontanare un elettrone da un atomo isolato, trasformandolo in uno ione positivo (allo stato gassoso).



L'energia di ionizzazione primaria ( $I_1$ ) è l'energia necessaria per allontanare un elettrone da un atomo neutro allo stato gassoso; l'energia di ionizzazione secondaria ( $I_2$ ) è l'energia necessaria per allontanare un elettrone da un catione allo stato gassoso. In generale,  $I_1 < I_2 < I_3 < I_4 < \dots$

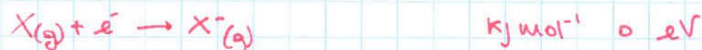
L'energia di ionizzazione è **MAGGIORE TANTO PIÙ SI SALE** nella tavola periodica, in quanto, aumentando il numero atomico  $n$ , aumentano gli strati esterni e quindi **DIMINUISCE L'ENERGIA NECESSARIA PER AUMENTARE GLI ELETTRONI**, poiché trattenuti con meno forza. Aumenta anche all'**AUMENTARE DELLA CARICA NUCLEARE EFFETTIVA**, quindi all'avvicinarsi ad un gas nobile da sinistra verso destra nella tavola periodica.

Generalmente i metalli, avendo **UN MARE DI ELETTRONI** entro il quale sono **IMMERSI I CATIONI**, hanno  $I$  bassa poiché cedono elettroni più facilmente.

## AFFINITÀ ELETTRONICA

Per comprendere come un elettrone si **LEghi AD UN ATOMO**, occorre introdurre il concetto di **AFFINITÀ ELETTRONICA, AE**, cioè

Energia scambiata quando un elettrone si lega ad un atomo neutro isolato ed al suo stato fondamentale allo stato gassoso.



Se l'energia liberata è positiva, cioè se  $X^-$  è più stabile di  $X$ , la reazione è esotermica con  $AE > 0$ ;

Se  $AE < 0$ , cioè se  $X$  era già stabile (come un gas nobile) e si viene a creare un nuovo strato instabile, la reazione è endotermica.

Generalmente, la **AE AUMENTA** da sinistra verso destra e dal basso verso l'alto. L'acquisto di un singolo elettrone è solitamente **ESOTERMICO CON AE NEGATIVA**, mentre i successivi elettroni richiederebbero energia a causa della **REPULSIONE** della carica negativa già esistente.



17-10-2011

I LEGAMI CHIMICI

gli atomi si legano gli uni con gli altri, a patto che possano **LIBERARE ENERGIA**, tramite **LEGAMI CHIMICI**, possibili solo se l'**ENERGIA RISULTANTE DALL' UNIONE DEI DUE ATOMI È MINORE DELLA SOMMA DEI SINGOLI**. Se la minore energia si può ottenere **TRASFERENDO COMPLETAMENTE UNO O PIÙ ELETTRONI** da un atomo all'altro, con la formazione di ioni il composto risulta unito dall'**ATTRAZIONE ELETTROSTATICA** definita **LEGAME IONICO**. Se l'energia minore si può ottenere con la **CONDIVISIONE DI ELETTRONI**, gli atomi si congiungono in **MOLECOLE DISTINTE** tramite **LEGAMI COVALENTI**. Se numerosi cationi sono vincolati da un mare di elettroni, si parla di **LEGAME METALLICO**.  
Questi elettroni che interagiscono sono gli **ELETTRONI DI VALENZA**, appartenenti agli strati più esterni.

I LEGAMI IONICI

La formazione dei legami ionici è **IPOTIZZATA** a fasi: un atomo cede un elettrone, un altro atomo lo riceve ed i due atomi si uniscono. Affinché l'elettrone si allontani dal suo atomo è necessario fornire molta **ENERGIA DI IONIZZAZIONE**, sufficiente a prelevare l'energia della **CARICA NUCLEARE EFFETTIVA**. Portando a termine tale operazione si ha dell'**ENERGIA LIBERATA**.  
L'interazione fra catione ed anione non è singola: **OGNI CATIONE INTERAGISCE CON OGNI ANIONE** in maniera più o meno efficace in base alla loro distanza, e viceversa.

Alla formazione di un legame ionico vi è un netto decremento di energia, a patto che l'attrazione risultante fra gli ioni sia maggiore dell'energia necessaria a produrre gli ioni stessi. Solitamente, solo gli elementi metallici hanno **I** sufficientemente bassa da rendere energeticamente fattibile la formazione di cationi monoatomici.

Questo **MODELLO IONICO** descrive chiaramente i composti binari fra **METALLI E NON METALLI**: i primi **CEDONO FACILMENTE** i loro elettroni dello stato più esterno, gli ultimi **LI ACQUISTANO ALTRETTANTO FACILMENTE**.  
Un solido ionico, cioè un conglomerato di anioni e cationi **DISPOSTI SECONDO UN ORDINE ED UN ASSETTO REGOLARE**, esemplificano i **SOLIDI CRISTALLINI**.

LE INTERAZIONI TRA IONI

Anche se cationi ed anioni si attaccano, vi è comunque una **CARICA REPULSIVA** coesistente data dalla vicinanza di **CARICHE OMOLOGHE**: il calcolo di questa energia è dato dall'**ENERGIA RETICOLARE**, che è la differenza di energia fra gli ioni nel solido e gli stessi separati in un gas. Il motivo dell'abbassamento dell'energia ultima è dato dalle continue **REPULSIONI E ATTRAZIONI**.  
Posto ciò, i legami ionici non hanno **CARATTERE DIREZIONALE** e rimangono legati grazie alla loro disposizione e alla **RECIPROCA ATTRAZIONE ELETTROSTATICA**.

INTERAZIONE CATIONE - ANIONE

REPULSIONE ELETTROSTATICA



LE STRUTTURE DI LEWIS

Quando si forma un **LEGAME COVALENTE**, gli elettroni **CONDIVISI** sono tanti quanti ne servono all'atomo per raggiungere la configurazione tipo **GAS Nobile**: Lewis identificò questa ipotesi come **REGOLA DELL'OTTETTO**:

REGOLA DELL'OTTETTO

Nella formazione di un legame covalente gli atomi tendono il più possibile a completare il loro ottetto condividendo coppie di elettroni. Il numero di legami possibili per ogni atomo coincide con la **valenza dell'atomo stesso**.

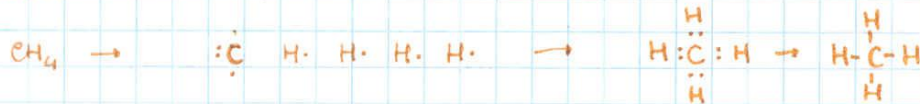
Spesso gli elementi non metallici esistono in natura come specie **BIATOMICHE** o **POLIATOMICHE**: fra queste, solo  $H_2$  non possiede **COPPIE SOLITARIE** di elettroni, poiché condividendo il suo unico elettrone forma già il doppietto necessario a raggiungere la configurazione  $[He]$ ; altre molecole biatomiche, come il famoso  $F_2$ , sono molto più **REATTIVE** e legate fra loro più **DEBOLMENTE**, poiché le coppie solitarie, **RESPINGENDOSI A VICENDA**, compensano quasi completamente con la loro repulsione le **ATTRAZIONI FAVOREVOLI** della coppia legata che tiene uniti gli atomi in  $F_2$ .

In sintesi, i non metalli condividono elettroni fino a raggiungere l'ottetto; la struttura di Lewis rappresenta la disposizione degli elettroni mediante trattini (**COPPIE LEGANTI**) e puntini (**COPPIE SOLITARIE**).



LE STRUTTURE DI LEWIS DELLE SPECIE POLIATOMICHE

Ogni atomo di una molecola poliatomiche tende a raggiungere il suo ottetto: con la struttura di Lewis, è possibile calcolare il numero di legami dagli **ELETTRONI DI VALENZA**.



ORDINI DI LEGAME

Nel caso dell'**IDROCARBONO METANO  $CH_4$**  gli elettroni di valenza sono 8, quindi si possono formare 4 legami, denominando la molecola **TETRAVALENTE**: è giusto ricordare che la formula di Lewis non esplica la disposizione nello spazio della molecola ma solo il suo schema grafico.

Una sola coppia di elettroni condivisi forma un **LEGAME SEMPLICE**, con **ORDINE DI LEGAME = 1**; due coppie di elettroni condivisi formano un **DOPPIO LEGAME**, con **ORDINE DI LEGAME = 2** ( $C=C$  o  $C::C$ ); tre coppie di elettroni condivisi formano un **TRIPLO LEGAME**, con **ORDINE DI LEGAME = 3** ( $C \equiv C$  o  $C:::C$ ).

DISPOSIZIONE GRAFICA

Nella rappresentazione grafica, un atomo **TERMINALE** si lega con un solo atomo, un atomo **CENTRALE** con almeno altri due: è buona norma scegliere come **ATOMO CENTRALE QUELLO CON ENERGIA DI IONIZZAZIONE PIÙ BASSA**, in quanto sarà più incline a cedere elettroni.



LE ECCEZIONI ALLA REGOLA DELL'OTTETTO

Carbonio, azoto, ossigeno e fluoro obbediscono rigorosamente alla **REGOLA DELL'OTTETTO**, ma elettroni dispari ed elementi del periodo 3 non sono così stabili e rigorosi.

Alcune specie possiedono **VALENZA DISPARI**, per cui nella molecola almeno un elemento è privo dell'**OTTETTO**: gli elementi i cui elettroni possiedono **SPIN SPAIATI** sono detti **RADICALI**, come  $\cdot\text{CH}_3$ , solitamente molto reattivi; gli elementi i cui elettroni possiedono spin spaiati e sono più di uno, come  $\text{C}_5\text{H}_5$ , sono detti **BIRADICALI**.

RADICALI E BIRADICALI



Anche l'ossigeno è un biradicalo, in quanto possiede la configurazione elettronica  $[\text{He}] 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1 \rightarrow \cdot\ddot{\text{O}}\cdot$ , così come l'**OSSIGENO MOLECOLARE**  $\text{O}_2$  dovrebbe essere rappresentato come biradicalo  $\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}\cdot$ .

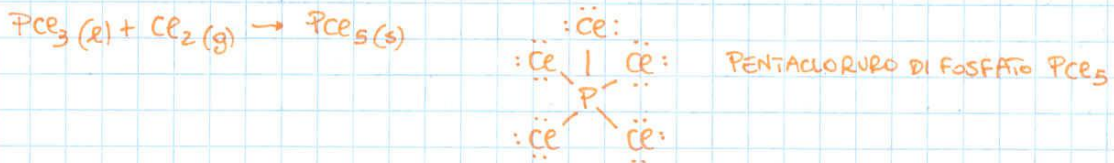
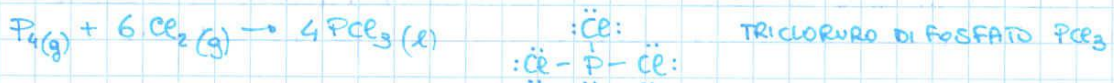
GLI STRATI DI VALENZA ESPANSI

Solitamente l'atomo acquista o cede elettroni per giungere alla configurazione esterne  $[x] ns^2 np^6$ , ma se l'atomo possiede orbitali di vuoto, esso potrà acquisirne anche 12 elettroni, che possono presentarsi come **COPPIE SOLITARIE** o come reagenti per **ULTERIORI LEGAMI**.

Solo gli elementi non metallici dal periodo 3 in poi possiedono orbitali di vuoto, e il numero di elettroni acquisibili dipende anche dalla **GRANDEZZA DELL'ATOMO**: l'atomo di P può comodamente ospitare 5 atomi di Cl, un atomo di N più piccolo, invece non può.

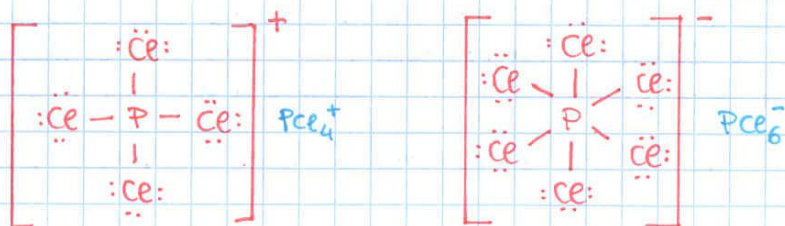
Un composto che contiene più atomi di quanti ne permette la regola dell'ottetto si chiama **COMPOSTO IPERVALENTE** ed ha una **COVALENZA VARIABILE**, cioè l'abitudine a formare vari legami covalenti in numeri diversi.

COMPOSTI IPERVALENTI E COVALENZA VARIABILE



STRATI DI VALENZA ESPANSI

$\text{Cl}_5$ , **PENTACLORURO DI FOSFATO**, è un solido ionico costituito da **CATIONI**  $\text{PCl}_4^+$  ed **ANIONI**  $\text{PCl}_6^-$ . Nell'unico P ha espanso il proprio strato di valenza a **12 ELETTRONI USANDO 2 DEI SUOI ORBITALI 3d**, in  $\text{PCl}_5$  lo ha espanso fino a **10 elettroni usando un solo orbitale 3d**.





Un metodo più semplice per la scala di **ELETTRONEGATIVITÀ**, come analisi **QUANTITATIVA**, fu dato da **MULLIKEN**:

$$\chi = \frac{1}{2} (I + E_a)$$

$E_a$  = AFFINITÀ ELETTRONICA

Se **I** è **ELEVATA**, l'atomo cederà difficilmente un elettrone; se  $E_a$  è **ELEVATA**, l'atomo acquisterà facilmente un elettrone. Un elemento **MOLTO ELETTRONEGATIVO** ha entrambi i precedenti valori elevati: avrà **ELETTRONEGATIVITÀ BASSA** qualora i suddetti valori fossero esigui.

Più è elevata la **DIFFERENZA DI ELETTRONEGATIVITÀ**, più saranno grandi le **CARICHE PARZIALI**, e viceversa: con alta differenza di elettronegatività, un atomo si comporterà da **ANIONE** avendo acquisito gran parte degli elettroni condivisi, mentre l'altro si comporterà da **CATIONE**.  
 Il legame così formato ha **CARATTERE IONICO**, o **IONICITÀ**, quindi conviene considerarlo **IONICO** più che **COVALENTE**: per convenzione:

Una differenza di elettronegatività pari o superiore a 2 conferisce tanto carattere ionico da poter considerare il legame come ionico; una differenza di elettronegatività inferiore ad 1,5 è da considerarsi a carattere covalente.

#### LA CORREZIONE DEL MODELLO COVALENTE: LA POLARIZZABILITÀ

In ogni legame ionico vi è un carattere covalente. Messa a contatto un anione  $Cl^-$  e un catione  $Na^+$ , mentre  $Na^+$  attira gli elettroni dell'anione, la nuvola elettronica dell'anione si distorce in direzione del catione, facendo tendere i **DOPPIETTI ELETTRONICI PIÙ ESTERNI DELL'ANIONE** a posizioni in uno spazio **INTERNUCLEARE FRA I DUE ATOMI**, formando un **LEGAME COVALENTE**.

Gli atomi e gli ioni che possono **DISTORCERE LA PROPRIA NUVOLETTA ELETTRONICA** sono definiti **POLARIZZABILI**, e sono sempre più polarizzabili quanto più sono grandi (e quindi quanto più gli elettroni più esterni sono distanti dal nucleo); atomi e ioni che **CAUSANO LA DISTORSIONE** hanno elevato **POTERE POLARIZZANTE**, tanto più elevato quanto più l'atomo è piccolo ed ha una carica elevata (come  $Al^{+3}$ ), in quanto potrà **AVVICINARSI MAGGIORMENTE** all'anione e farà risentire maggiormente la sua forza.

Quindi, i composti costituiti da **CATIONI FORTEMENTE POLARIZZANTI** ed **ANIONI FORTEMENTE POLARIZZABILI** presentano nel loro legame ionico un **SIGNIFICATIVO CARATTERE COVALENTE**.



20-10-2011

FORMA E STRUTTURA DELLE MOLECOLE

Le DIVERSE DISPOSIZIONI DEGLI ATOMI causano notevoli differenze al prodotto finale anche con i medesimi composti. Le teorie sviluppate per il LEGAME CHIMICO aiutano a predire le PROPRIETÀ MACROSCOPICHE delle molecole, come la polarità ed il comportamento magnetico, che a loro volta dipendono dalle proprietà MICROSCOPICHE come lunghezza ed angolo di legame.

Solitamente la forma delle molecole è DETERMINATA SPERIMENTALMENTE, ma vi sono alcune teorie che aiutano a prevedere quest'ultima.

IL MODELLO VSEPR

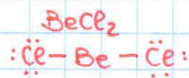
IL MODELLO DELLA REPULSIONE TRA COPPIE DI ELETTRONI DELLO STRATO DI VALENZA (VSEPR) estende la teoria di Lewis giustificando la FORMA DELLE MOLECOLE.

Difatti, alcuni ANGOLI DI LEGAME sono determinati dalla SIMMETRIA DELLA MOLECOLA; in altri casi, come  $H_2O$  ( $104,5^\circ$ ) o  $NH_3$  ( $107^\circ$ ), è necessaria un'analisi SPETTROSCOPICA. Partendo dalle molecole semplici, vengono elaborate regole per prevedere la forma di piccole molecole.

1° REGOLA

Le regioni di elevata concentrazione elettronica si respingono e tali regioni si collocano il più possibile lontano le une dalle altre, pur mantenendo inalterata la distanza dall'atomo centrale.

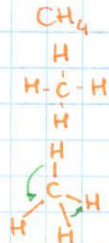
In questo modo si definisce l'ASSETTO ELETTRONICO della molecola, cioè la disposizione degli atomi il più distante possibile gli uni dagli altri. Nel caso di molecole senza COPPIE SOLITARIE, il procedimento è aritmetico:



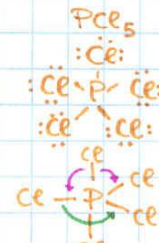
$180^\circ$



$120^\circ$



$109,28^\circ$



$120^\circ/90^\circ$

2° REGOLA

Non vi è differenza fra legami semplici e legami multipli

Nel legame multiplo vi è una più alta CONCENTRAZIONE DI ELETTRONI, ma la repulsione fra gli stessi elettroni si equilibra con la repulsione degli altri legami o di altre coppie solitarie.



$180^\circ$



$180^\circ$



## LE MOLECOLE POLARI

Un legame covalente polare ha **MOMENTO DIPOLARE NON NULLO**, quindi una **MOLECOLA È POLARE** se il **MOMENTO DIPOLARE RISULTANTE NON È NULLO**.

Tutte le molecole biatomiche sono polari, poiché i loro legami sono almeno in maniera lieve polari, ad eccezione delle **MOLECOLE BIATOMICHE OMONUCLEARI**, come  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ , che sono definite **APOLARI**.

Nelle molecole **POLIATOMICHE**, invece, non è sufficiente che i legami siano polari, perché la **RISULTANTE VETTORIALE** di tutte le cariche parziali positive e negative potrebbe annullarsi.

In generale:

Sono apolari le molecole nelle quali la somma vettoriale dei momenti dipolari di legame si annulla, a causa di una disposizione simmetrica delle cariche polari.

Una molecola poliatomicca è polare se contiene legami polari e questi sono disposti nello spazio in modo che i momenti dipolari associati ai legami non si elidono.

## LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

Il modello di Lewis tratta un modello basato su **ELETTRONI LOCALIZZATI** tra i due atomi congiunti. Come per la posizione degli elettroni in un singolo atomo, così anche nelle molecole il **DUALISMO ONDA-CORPUSCOLO** permette solo l'individuazione **PROBABILE** degli elettroni in comune. Una regola che includesse sia la teoria di Lewis sia il modello VSEPR fu data nel 1920 da quattro studiosi, primi polveremente **F. HEITLER** e **F. LONDON**, i quali descrissero quantitativamente quale fosse il valore numerico e l'angolo di legame nella **TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA**.

La molecola  $H_2$  ha, per ogni atomo di H, un solo elettrone sull'orbitale  $1s$ : quando i due atomi si avvicinano, gli elettroni si appaiono facendo fondere i **RISPETTIVI ORBITALI ATOMICI**. La risultante ridistribuzione elettronica viene definita **LEGAME  $\sigma$** , il quale non prevede alcun piano nodale lungo l'asse internucleare dove vi è l'accumulo della **DENSITÀ ELETTRONICA**. Il processo di fusione di due orbitali è detto **SORAPPOLIZIONE** o **RICOPRIMENTO**.

LEGAME  $\sigma$

Per un doppio legame, o un triplo come in  $N_2$ , ciascun atomo vede un solo elettrone in ognuno dei tre orbitali  $2p$ : solo uno dei tre è in grado di poggiarsi sullo **STESSO PIANO COME NEL LEGAME  $\sigma$** , mentre i due orbitali  $2p_x$  e  $2p_y$  sono perpendicolari all'asse internucleare e quindi, con il loro elettrone spaiato, possono formare solo una **SORAPPOLIZIONE LATERALE**.

LEGAME  $\pi$

Questa sovrapposizione è definita **LEGAME  $\pi$** , il quale forma un **PIANO NODALE** lungo l'asse internucleare. Nella molecola  $N_2$ , con due legami  $\pi$ , le loro densità elettroniche si fondono.

Gli orbitali atomici si sovrappongono testa a testa, dando legami  $\sigma$ , o lateralmente dando legami  $\pi$ .

Ogni legame semplice è un legame  $\sigma$ , ogni doppio legame ha un legame  $\sigma$  ed un legame  $\pi$  ed ogni triplo legame ha un legame  $\sigma$  e due legami  $\pi$ .



## IL LEGAME NEGLI IDROCARBURI

Il carbonio non è l'unico a poter formare quattro legami o legami multipli, ma è l'unico a saper formare facilmente **QUATTRO LEGAMI COVALENTI FORTI** o **LEGAMI MULTIPLI RECIPROCI**, a causa del raggio atomico ristretto che permette una **MAGGIORE SOVRAPPOSIZIONE DI TIPO  $\pi$** .

Per i doppi legami negli idrocarburi, come nell'etene  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ , sappiamo che attorno all'atomo C vi è un **ASSETTO ELETTRONICO TRIANGOLARE** ed una **IBRIDIZZAZIONE  $sp^2$** : vi è però un quarto elettrone di valenza che occupa l'orbitale  **$2p$  NON IBRIDO**, che dà luogo ad un **LEGAME  $\pi$  CON SOVRAPPOSIZIONE LATERALE**, mentre C-C si legano con un tipo  $\sigma$  e gli atomi di H formano legami  $\sigma$  con i due orbitali ibridi  $sp^2$  rimanenti.

Per il triplo legame, come nell'acetilene  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  si ha l'ibridizzazione  $sp$ : ogni atomo di C ha un elettrone per ognuno dei due orbitali ibridi di  $sp$  ed uno per ogni orbitale  $2p$  non ibridato. Negli orbitali ibridi  $sp$  di C gli elettroni formano un **LEGAME  $\sigma$  CARBONIO-CARBONIO**, gli orbitali  $sp$  rimanenti si uniscono con un **ELETTRONE  $1s$  di H CON DUE LEGAMI  $\sigma$  CARBONIO-IDROGENO**. Gli orbitali  $p$  non ibridati si appaiano lateralmente con due legami  $\pi$ , la cui **DENSITÀ ELETTRONICA DISEGNA UN CILINDRO ATTORNO ALL'ASSE DEL LEGAME C-C**,

---

I legami multipli si formano quando un atomo costituisce un legame  $\sigma$  utilizzando un orbitale ibrido  $sp$  o uno  $sp^2$  e uno o più legami  $\pi$  utilizzando orbitali  $p$  non ibridati.

---

## LE CARATTERISTICHE DEI DOPPI LEGAMI

Una delle ragioni per cui un legame doppio o triplo non ha ugualmente un'energia inferiore rispetto a **DUE O TRE LEGAMI SINGOLI DEGLI STESSI ELEMENTI** è data dal fatto che il legame semplice è un **LEGAME  $\sigma$** , mentre il legame doppio o triplo è dato da **UN LEGAME  $\sigma$**  e uno o due **LEGAMI  $\pi$  AGGIUNTIVI** che garantiscono il **LEGAME MULTIPLO**.

L'ossigeno, l'azoto e il carbonio formano facilmente **LEGAMI RECIPROCI**, legami fra loro stessi e, per l'ossigeno, legami con gli atomi dei **PERIODI SUCCESSIVI**.

La forza di un doppio legame, specialmente nel caso del carbonio, influenza l'**ASSETTO MOLECOLARE**, in quanto il legame  $\pi$  sull'orbitale  $2p$  non ibridato contrasta una possibile **TORSIONE DELLA MOLECOLA**.

---

La sovrapposizione laterale che genera un legame  $\pi$  rende la molecola resistente alla torsione, genera un legame  $\sigma$  più debole e rende impossibile la formazione di legami multipli per gli atomi di grande raggio.

---



La combinazione di orbitali atomici che si risolve nell'aumento risultante di energia è detta **ORBITALE ANTILEGANTE**.

$$\psi = \psi_{A1s} - \psi_{B1s}$$

Gli orbitali molecolari si formano combinando orbitali atomici: quando interferiscono costruttivamente, essi danno origine a orbitali leganti; quando interferiscono distruttivamente, danno origine a orbitali anti-leganti. L'aumento di energia dell'orbitale antilegante è approssimativamente uguale o poco superiore al valore della diminuzione di energia nell'orbitale legante.

$N$  orbitali atomici generano lo stesso numero  $N$  di orbitali molecolari.

ORBITALI ANTILEGANTI

ORBITALI

### LA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA NELLE MOLECOLE BIATOMICHE

Per costruire tutti i possibili orbitali molecolari e per descrivere le molecole **BIATOMICHE OMONUCLEARI**, si seguono diversi processi:

Si introducono gli elettroni in successione negli orbitali molecolari utilizzando di volta in volta quello di minima energia.

Per il principio di esclusione di Pauli, ogni orbitale fa posto massimo a due elettroni, i quali, se sullo stesso orbitale, devono essere appaiati.

Per la regola di Hund, se vi sono più orbitali con la stessa energia, gli elettroni li occuperanno uno dopo l'altro adottando spin paralleli.

In  $H_2$  i due orbitali atomici  $1s$  si combinano e formano due orbitali molecolari, uno **LEGANTE**  $\sigma_{1s}$  ed uno **ANTILEGANTE**  $\sigma_{1s}^*$ . Vi sono due elettroni disponibili che, sperimentalmente, si è verificato che si collocano entrambi sull'orbitale legante individuando la configurazione  $\sigma_{1s}^2$ : poiché è occupato solo l'orbitale legante, l'energia finale è diminuita, motivo per il quale  $H_2$  esiste in natura; rispetto alla teoria di Lewis e VB, la **COPPIA DI ELETTRONI NON È INDISPENSABILE SICCHÈ NE BASTEREBBE UNO SOLO**, ma si mostra quale sia il **NUMERO MASSIMO DI ELETTRONI OSPITABILI IN UN ORBITALE**, confermando il principio di Pauli.

Sapendo che gli atomi del periodo 2 hanno orbitali  $s$  e  $p$ , auremo come orbitali atomici **UN ORBITALE  $2s$  E TRE ORBITALI  $2p$**  per ogni atomo.

Sapendo che il numero totale degli orbitali molecolari deve coincidere con il numero totale degli orbitali atomici che **PARTECIPANO ALLA SUA FORMAZIONE**, uno sarà di legame ed uno di antilegame. L'idrogeno molecolare è stabile poiché possiede un unico elettrone che condivide, per un totale di 2 elettroni, nell'orbitale  $1s$ , lasciando vuoto l'orbitale  $1s^*$ . L'elio biatomico **NON PUÒ ESISTERE** poiché, per un totale di 4 elettroni (2 per atomo), si riempirebbe anche l'orbitale  $1s^*$  con una risultante energetica maggiore.



3-11-2011

LE PROPRIETÀ DEI GAS

Tutte le sostanze che a temperature ordinarie si presentano **GASSOSE** hanno struttura **MOLECOLARE**, ad eccezione dei **GAS NOBILI MONOATOMICI**.  
 In particolare modo per i gas **RAREFATTI**, molte caratteristiche risultano assai simili tanto da poter considerare un singolo gas per spiegarne molti.

L'OSSERVAZIONE DEI GAS

I gas, costituiti da molte molecole, sono un esempio di **MATERIA MICROSCOPICA** le cui proprietà emergono dal comportamento delle **SINGOLE PARTICELLE**.  
 I gas sono più **COMPRESSIBILI** dei liquidi e dei solidi poiché le loro molecole si muovono in **SPAZI PIÙ AMPI**, **ESPANDENDOSI RAPIDAMENTE** per tutto lo spazio a disposizione. Poiché la pressione di un gas in un contenitore è **OVUNQUE COSTANTE**, si può supporre che le sue molecole sono **DISTANZIATE FRA LORO E CARATTERIZZATE DA UN CONTINUO MOVIMENTO CAOTICO**.

LA PRESSIONE

La **FORZA** di un gas si oppone al tentativo di esserlo compresso.

La pressione  $P$  di un gas è data dal rapporto fra la sua forza  $F$  e l'area di superficie  $A$  sulla quale essa si esercita

$$\text{Pressione} = \frac{\text{Forza}}{\text{Area}}$$

$$P = \frac{F}{A}$$

l'unità di misura nel S.I. della pressione è il **PASCAL**,  $\text{Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$ . La pressione di un gas è data dall'**URTO DELLE MOLECOLE CONTRO LA SUPERFICIE DEL CONTENITORE**: tanto è più intenso l'urto, tanta più forza, e quindi pressione, il gas esercita.

La pressione esercitata dall'atmosfera si misura con un **MANOMETRO**, che misura la differenza di pressione tra il sistema e l'ambiente; la pressione **ATMOSFERICA**, invece, si misura con un **BAROMETRO**, strumento inventato da **EVANGELISTA TORRICELLI NEL XVII SECOLO**: riempì con del mercurio un tubo di vetro che poi capovolse all'interno di una vaschetta anch'essa piena di mercurio, notando che la pressione del liquido in discesa faceva scendere il mercurio fino ad eguagliare la pressione atmosferica.

ESPERIMENTO DI TORRICELLI

Che relazione sussiste fra l'altezza  $h$  della colonna di mercurio e la pressione atmosferica  $P$ ?

Il volume  $V$ , contenuto nel tubo, di mercurio è dato dal prodotto fra l'**AREA** e l'**ALTEZZA** del tubo cilindrico:  $V = h \cdot A$ ; la massa  $m$  del mercurio è data dal prodotto tra **DENSITÀ** e **VOLUME**:  $m = d \cdot V \rightarrow m = d \cdot h \cdot A$ ; il mercurio è spinto verso il fondo dalla **FORZA DI GRAVITÀ**, la cui forza totale è data dalla sua massa per l'accelerazione di gravità  $g$ :  $F = mg$ . Sostituendo i valori ottenuti nella formula della pressione, si ottiene:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot g}{A} = \frac{d \cdot h \cdot A \cdot g}{A} = dhg$$

$$dhg = (\text{kg m}^{-3}) \cdot (\text{m}) \cdot (\text{m s}^{-2}) = \text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = \text{Pa}$$

La pressione, quindi, è proporzionale all'altezza della colonna stessa. Il mercurio si abbassa fino a quando la **PRESSIONE DELLA COLONNA INTERNA** compensa quella atmosferica.



## LA LEGGE DI BOYLE

Boyle scoprì che versando del mercurio in un tubo a J chiuso ermeticamente, il gas racchiuso nella parte terminale del tubo veniva COMPRESSO SEMPRE PIÙ ogni volta che aumentava la quantità di mercurio. Concluse che il VOLUME DI UN GAS diminuisce con l'AUMENTO DELLA PRESSIONE cui esso è sottoposto, trasformazione definita ISOTERMA poiché avviene a TEMPERATURA COSTANTE.

Il diagramma dei risultati sarebbe una curva, ma si mostra come una retta nel caso in cui si riporti la PRESSIONE CONTRO VOLUME<sup>-1</sup>.

Per una data quantità di gas considerato a temperatura costante, il Volume è inversamente proporzionale alla pressione.

$$\text{Volume} \propto \frac{1}{\text{Pressione}}$$

$$V \propto \frac{1}{P}$$

Analogamente, la pressione esercitata da una data quantità di gas a temperatura costante è inversamente proporzionale al volume nel quale esso si trova.

$$\text{Pressione} \propto \frac{1}{\text{Volume}}$$

$$P \propto \frac{1}{V}$$

Le due relazioni esplicano la legge di Boyle, intesa come  $P = \text{costante}/V$  e  $V = \text{costante}/P$ , quindi dimostrabile come

$$PV = \text{costante} \quad (\text{isotermicamente})$$

La legge trova riscontro nella via sperimentale: a metà volume, con lo stesso numero di particelle, vi saranno il doppio di urti, e viceversa.

## LA LEGGE DI CHARLES

Charles, con Gay-Lussac, si interessò dei problemi riguardanti i cambiamenti TERMICI di un gas, notando che il suo volume AUMENTAVA aumentando la temperatura. La legge di Charles tiene conto di tutti i gas, quindi per trarne uno calcolo deve si ipotizza di prolungare i valori ottenuti graficamente ad un valore comune, secondo il processo di ESTRAPOLAZIONE, in questo caso  $-273,15^\circ\text{C} = 0^\circ\text{K}$ .

Per una data quantità di gas soggetta a pressione costante il volume è direttamente proporzionale alla temperatura. Dopo l'ipotesi della estrapolazione, il termine temperatura indica la temperatura assoluta K.

$$\text{Volume} \propto \text{temperatura assoluta} \quad V \propto T$$

Parimenti, a volume costante, la pressione varia linearmente con il variare della temperatura, facendo estrapolare i dati a  $0^\circ\text{K}$ .

$$\text{Pressione} \propto \text{temperatura assoluta} \quad P \propto T$$

ESTRAPOLAZIONE  $P \rightarrow 0$



LE APPLICAZIONI DELLA LEGGE DEL GAS IDEALE

Come presupposto delle tre leggi dei gas vi era il cambiamento di **UNA SOLA VARIABILE**, cosa che non accade in tale modo nella realtà. Da conseguenza diretta della legge dei gas è la **LEGGE COMBINATA DEL GAS**, che vede cambiare più valori da  $P_1 V_1 = n_1 R T_1$  a  $P_2 V_2 = n_2 R T_2$ : ponendo R come ugual costante, si ha che  $\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = R = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2}$ , per cui le due equazioni si possono uguagliare:

$$\frac{P_1 V_1}{n_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{n_2 T_2}$$

Tale legge può far dedurre anche il **VOLUME MOLARE  $V_m$**  combinando più **EQUAZIONI CONTEMPORANEAMENTE**.

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{nRT/P}{n} = \frac{RT}{P}$$

STP  
-  
CONDIZIONI SATP

A condizioni **SATP**, cioè a **TEMPERATURA E PRESSIONE AMBIENTE STANDARD**, il  $V_m$  del gas a **25 °C (298,15 °K)** e **1 bar** equivale a **24,79 L mol<sup>-1</sup>**, mentre a condizioni **STP**, cioè a **TEMPERATURA E PRESSIONE STANDARD**, il  $V_m$  del gas a **0 °C (273,15 °K)** e **1 atm** equivale a **22,41 L mol<sup>-1</sup>**, valore più piccolo a causa della minor temperatura e maggiore pressione.

LA DENSITÀ DEL GAS

La concentrazione molare è data dalla quantità di elementi diviso il volume che occupano.

$$\text{Concentrazione molare} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

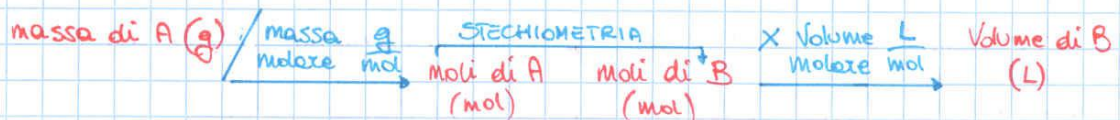
Conseguentemente, la **DENSITÀ  $d$**  di un gas è data dal **RAPPORTO FRA LA MASSA E IL VOLUME**:  $d = m/V$ . Componendo più equazioni:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M_{mol}}{V} = \frac{(P \cdot V / RT) M_{mol}}{V} = \frac{(P / RT) M_{mol}}{1} = \frac{M_{mol} \cdot P}{R \cdot T}$$

Si comprende che la densità **AUMENTA LINEARMENTE CON LA PRESSIONE** e **DIMINUISCE ALL'AUMENTARE DELLA TEMPERATURA**.

LA STECHIOMETRIA DELLE REAZIONI TRA GAS

Il processo di conversione dei dati fra le varie **UNITÀ DI MISURA** e fra **REAGENTI** e **PRODOTTI** è più complesso di una semplice reazione, in questo, quando liquidi e solidi formano un gas, il volume può aumentare anche di 1000 volte, specialmente se da una sola molecola reagente si liberano **PIÙ PRODOTTI**. In generale, alle **TEMPERATURE E PRESSIONI** indicate, per convertire la **QUANTITÀ** di un reagente o di un prodotto in un volume ci si basa sul volume molare, secondo il processo:





10.11.2011

IL MOTO MOLECOLARE - DIFFUSIONE ED EFFUSIONE

Il comportamento delle particelle (intese da ora in poi come possibili ATOMI, IONI o MOLECOLE) si riferisce alla loro VELOCITÀ MEDIA, MASSA MOLARE e alla TEMPERATURA alla quale si trovano: due fenomeni che descrivono e relazionano tali caratteristiche sono la DIFFUSIONE e l'EFFUSIONE.

La DIFFUSIONE è un processo graduale e progressivo di DISPERSIONE di un gas in un altro: la caratteristica di questo processo è il suo essere INVARIATA, o modificata di molto poco, la composizione dell'ATMOSFERA OSPITANTE.

l'EFFUSIONE è invece la fuoriuscita di un gas, verso una zona vuota o meno densa, a causa di un foro o un qualsivoglia passaggio, in quanto quella zona avrà MAGGIORE PRESSIONE, quindi MAGGIORI URTI.

Il chimico THOMAS GRAHAM definì il processo di effusione in base alla Velocità: tale legge e le sue applicazioni sono dette LEGGE DELL'EFFUSIONE DI GRAHAM.

A temperatura costante, la velocità di effusione di un gas è inversamente proporzionale alla radice quadrata della sua massa molare.

Velocità di effusione  $\propto \frac{1}{\sqrt{\text{massa molare}}}$

Velocità di effusione  $\propto \frac{1}{\sqrt{M_{\text{mol}}}}$

Si è constatato che per due gas A e B di massa molare  $M_{\text{molA}}$  e  $M_{\text{molB}}$ :

$$\frac{\text{Velocità di effusione A}}{\text{Velocità di effusione B}} = \sqrt{\frac{M_{\text{molB}}}{M_{\text{molA}}}}$$

Tale principio vale approssimativamente anche per il fenomeno della diffusione: ne consegue che, maggiore è il peso della particella, più lenta sarà la sua diffusione.

In generale, quindi, la velocità media delle particelle dei gas è inversamente proporzionale alla radice quadrata della loro massa molare:

$$\frac{\text{Velocità media delle particelle A}}{\text{Velocità media delle particelle B}} = \sqrt{\frac{M_{\text{molB}}}{M_{\text{molA}}}}$$

Con vari esperimenti si è constatato che la temperatura influenza la velocità di effusione: specificatamente, la VELOCITÀ DI EFFUSIONE aumenta con la RADICE QUADRATA DELLA TEMPERATURA, motivo per il quale si può supporre che ne venga influenzata parimenti la VELOCITÀ MEDIA DELLE PARTICELLE.

$$\frac{\text{Velocità di effusione a } T_2}{\text{Velocità di effusione a } T_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \rightarrow \frac{\text{Velocità media delle particelle a } T_2}{\text{Velocità media delle particelle a } T_1} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$$

Con ciò viene indicata anche parte della NATURA DELLA TEMPERATURA, la quale è una INDICAZIONE DELLA VELOCITÀ MEDIA DELLE PARTICELLE.

In sintesi, la velocità media delle particelle dei gas è direttamente proporzionale alla radice quadrata della temperatura ed inversamente proporzionale alla massa molare:

$$\text{Velocità media delle particelle del gas} \propto \sqrt{\frac{T}{M_{\text{mol}}}}$$



$\langle v_x^2 \rangle$  indica il valore medio di  $v_x^2$ . È necessario correlare la  $\langle v_x^2 \rangle$  con la VELOCITÀ QUADRATICA MEDIA  $\langle v^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ , che è la radice quadrata della media dei quadrati delle velocità mediate.  
 Tenendo conto che la velocità  $v$  di una particella è correlata direzionalmente in  $x, y$  e  $z$ , la velocità quadratica media è:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \xrightarrow{\text{c.m.s.}} v_{\text{c.m.s.}}^2 = \langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

Poiché il movimento è casuale lungo i tre assi, si pone le velocità medie di  $v_x^2, v_y^2$  e  $v_z^2$  come uguali, per cui:

$$\langle v^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle \Rightarrow \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} v_{\text{rms}}^2 \longrightarrow P = \frac{N m v_{\text{c.m.s.}}^2}{3V}$$

Con la costante di Avogadro si trovano le particelle totali  $N$ :

$$P = \frac{n N_A m v_{\text{c.m.s.}}^2}{3V} = \frac{n M v_{\text{c.m.s.}}^2}{3V} \quad \text{DOVE } M = M_{\text{mol}} = m N_A$$

Quindi, se ne deduce che la PRESSIONE DEL GAS e IL SUO VOLUME sono correlati da:

$$P \cdot V = \frac{1}{3} n M v_{\text{rms}}^2$$

dove  $n$  = moli,  $M$  =  $M_{\text{mol}}$  = MASSA MOLARE e  $v_{\text{c.m.s.}}$  = VELOCITÀ QUADRATICA MEDIA DELLE PARTICELLE. Quest'ultima è data dalla formula

$$v_{\text{c.m.s.}}^2 = \left( \frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_N^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \begin{array}{l} N = \text{NUMERO PARTICELLE} \\ v_1, v_2, \dots = \text{VELOCITÀ PER ISTANTE} \end{array}$$

la quale aiuta a capire come ci si avvicini alla legge dei GAS PERFETTI (IDEALI):

$$\text{SE } P \cdot V = nRT \wedge P \cdot V = \frac{1}{3} n M v_{\text{c.m.s.}}^2 \longrightarrow \frac{1}{3} n M v_{\text{c.m.s.}}^2 = nRT \longrightarrow v_{\text{c.m.s.}} = \left( \frac{3RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Questa ultima formula è fondamentale in quanto permette di calcolare la VELOCITÀ QUADRATICA MEDIA di QUALSIASI GAS a QUALSIASI TEMPERATURA variando unicamente i valori di  $M$  e  $T$ . Inoltre, ne consegue che la temperatura è proporzionale alla VELOCITÀ QUADRATICA MEDIA DELLE PARTICELLE:

$$T = \frac{M v_{\text{c.m.s.}}^2}{3R}$$

Come ultimo passaggio, si può calcolare l'ENERGIA CINETICA MEDIA DELLE PARTICELLE, e se si moltiplica il tutto per il NUMERO DI MOLECOLE PER OGNI MOLE  $N_A$ , si ottiene l'energia cinetica molare:

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2} m v_{\text{c.m.s.}}^2 = \frac{1}{2} m \frac{3RT}{M} = \frac{3RT}{2} = \frac{3RT N_A}{2 N_A} = \text{Energia cinetica molare} = \frac{3}{2} RT$$

Il modello cinetico dei gas è in accordo con la legge del gas ideale, permettendo di esprimere la velocità quadratica media delle molecole. L'energia cinetica molare del gas è proporzionale alla temperatura ed indipendente dalla massa molare.



## LA LIQUEFAZIONE DEI GAS

A bassa temperatura le molecole dei gas reali si muovono tanto lentamente che le attrazioni molecolari possono permettere l'ADESIONE DI UNA PARTICELLA AD UN'ALTRA, caratteristica dei liquidi. Difatti, riducendo la temperatura al di sotto del PUNTO DI EBOLLIZIONE, il gas CONDENSA IN LIQUIDO.

Il raffreddamento è possibile anche grazie alla relazione fra TEMPERATURA e VELOCITÀ MOLECOLARE, poiché il RAFFREDDAMENTO DELLE MOLECOLE implica il RAFFREDDAMENTO DEL GAS: il rallentamento è possibile sfruttando le ATTRAZIONI INTERMOLECOLARI, sempre maggiori all'aumentare del volume. Quindi, aumentando la DISTANZA MEDIA FRA LE MOLECOLE, il che equivale al permettere al gas di espandersi in un volume maggiore, DIMINUIRÀ LA VELOCITÀ MOLECOLARE MEDIA, a patto che prevalgano gli EFFETTI ATTRATTIVI NEL GAS IN ESPANSIONE. Tale fenomeno è detto EFFETTO JOULE-THOMSON, in onore degli scienziati che lo analizzarono per primi.

## LE EQUAZIONI DI STATO DEI GAS REALI

L'equazione limite del gas ideale, dunque, non è più sufficiente per analizzare i gas reali: introducendo nuovi coefficienti dipendenti dalla temperatura si rende l'equazione più accurata:

$$PV = nRT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots \right)$$

Tale espressione è definita EQUAZIONE VIRIALE e i coefficienti sono definiti SECONDO, TERZO, QUARTO, ... COEFFICIENTE VIRIALE.

Un'analisi più accurata portò l'olandese VAN DER WAALS ad un'equazione più semplice, seppur più grossolana, definita EQUAZIONE DI VAN DER WAALS, che verifica sia i valori della PRESSIONE  $P$  sia della COMPRESSIONE  $Z$ .

$$\left( P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \rightarrow P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a n^2}{V^2}$$

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = \frac{PV}{nRT} = \frac{V}{V - nb} - \frac{an}{RTV} = \frac{1}{1 - (nb/V)} - \frac{an}{RTV}$$

I parametri  $a$  e  $b$ , indipendenti dalla temperatura, indicano il RUOLO DELLE ATTRAZIONI ( $a$ ), grande per le molecole con grande attrattività, e il RUOLO DELLE REPULSIONI ( $b$ ), significativo in base al volume delle unità di molecole. ( $b = V_m$  a  $0^\circ\text{K}$ ). Nel caso del gas ideale,  $a, b = 0$  e  $Z = 1$ ; se  $a < b$ ,  $Z > 1$ ; se  $a > b$ ,  $Z < 1$ .

Il gas è un insieme di molecole in moto casuale ed incessante. La velocità medio, come la dispersione della velocità, delle molecole aumenta con la temperatura e diminuisce con la massa molecolare. Le forze intermolecolari hanno generalmente scarso effetto, lasciando il moto delle particelle inalterato. Queste forze però fanno aumentare il volume con la repulsione e lo diminuiscono con l'attrazione a particolari temperature e pressioni. I gas reali sono descritti dall'equazione viriale, elaborata da Van Der Waals in un'equazione di stato approssimata dei gas reali.



31.10.2011

LIQUIDI E SOLIDI

Mentre per i gas le forze intermolecolari svolgono un ruolo secondario, per i liquidi ed i solidi svolgono il ruolo di **DETERMINARE LE PROPRIETÀ MACROSCOPICHE**.

LA FORMAZIONE DELLE FASI CONDENSATE

Una fase è una forma della materia omogenea per **COMPOSIZIONE CHIMICA** e per **STATO DI AGGREGAZIONE**: vi è una fase **SOLIDA**, **LIQUIDA** e **GASSOSA**; poiché a volte una fase può avere più di un aspetto, per alludere unicamente al tipo di stato di aggregazione si parla di **FASE CONDENSATA**.

Le **INTERAZIONI INTERIONICHE** e quasi tutte le **INTERMOLECOLARI** si basano sull'interazione elettrostatica fra due cariche, che influenza anche la temperatura alla quale vi sono dei **PASSAGGI DI STATO**. Tali interazioni dipendono anche dalla distanza, come descritto dalla formula dell'energia potenziale:

$$E_p = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 r}$$

LE FORZE IONE-DIPOLO

In acqua uno ione è in condizione di **IDRATAZIONE**, cioè è circondato da molecole di  $H_2O$  grazie alla polarità di quest'ultime: la **CARICA NEGATIVA DI O** viene attratta dai cationi, le **CARICHE POSITIVE DI H** dagli anioni; questo motivo spinge a prevedere un orientamento differenziale delle molecole in base agli ioni, poiché con dei cationi gli atomi di O saranno rivolti verso l'interno e gli H verso l'esterno, con gli anioni avverrà l'opposto. La condizione di idratazione è alla base dell'interazione **IONE-DIPOLO**, caratteristica degli **IONI DISIOLTI IN SOLVENTI POLARI**.

L'**ENERGIA POTENZIALE** di interazione tra la carica dello ione e le due cariche parziali della molecola polare è:

$$E_p \propto - \frac{|z| \mu}{r^2}$$

$z$  = NUMERO DI CARICA DELLO IONE  
 $\mu$  = MOMENTO DIPOLARE ELETTRICO DELLA MOLECOLA POLARE

L'energia dello ione **DIMINUISCE INTERAGENDO COL SOLVENTE**, ed è influenzata maggiormente, a differenza dell'interazione fra due ioni, dalla distanza, motivo per il quale molecole polari e ioni devono essere molto vicine affinché l'interazione sia efficace. Questi legami sono più deboli delle interazioni interioniche che, poiché esiste anche il fattore repulsivo.

Inoltre, l'idratazione dipende da quanto lo ione riesce a trattenere le molecole di solvente, in base anche a quanto i nuclei dello ione e del solvente riescano ad avvicinarsi:

Le interazioni ione-dipolo sono forti nel caso di ioni piccoli e di carica elevata: conseguentemente, i cationi piccoli e molto carichi sono spesso idrati anche nei composti, mentre atomi pesanti o di grande raggio si mostrano prevalentemente anidri, cioè privi di acqua.



## IL LEGAME A IDROGENO

Esiste una forte interazione fra molecole che valida universalmente come per l'interazione di London o di polo-dipolo, una SPECIFICA PER CERTE MOLECOLE. nello specifico, ACQUA, AMMONIACA e FLUORURO DI IDROGENO presentano PUNTI DI EBOLLIZIONE ANOMALI, molto più elevati di altri composti dello stesso gruppo.

L'interazione attrattiva di questi composti si deve al LEGAME A IDROGENO, cioè un'interazione fra un atomo di idrogeno con ATOMI PICCOLI E FORTEMENTE ELETTRONEGATIVI, in modo che H si legni ad un atomo O, N o F, quando questi ultimi si trovano in legami O-H, N-H o F-H e hanno uno o più doppietti liberi. Le dimensioni ridotte di H gli permettono di avvicinarsi molto, con la sua CARICA PARZIALE POSITIVA, a una delle coppie solitarie degli atomi sopracitati, generando un'intensa attrazione tale da essere predominante rispetto a qualsiasi altra interazione intermolecolare. Quando si formano i ponti idrogeno, si parla di DIMERI.

DIMERI

## L'ORDINE NEI LIQUIDI

I liquidi esistono grazie alle forze intermolecolari che ne determinano le proprietà fisiche: mentre i gas hanno libertà di movimento pressoché totale e le forze intermolecolari sono minime, e mentre i solidi sono vincolati da queste forze, oscillano solo per piccoli spazi e sono caratterizzati per l'ORDINE A LUNGO RAGGIO a distanza, i LIQUIDI L'ENERGIA CINETICA DELLE PARTICELLE vince solo in parte le forze intermolecolari, tendendo le molecole MOBILI ma per sempre VINCOLATE DA FORTI ATTRAZIONI.

Lo STATO LIQUIDO si colloca fra gli estremi del solido e del gassoso, e ogni molecola interagisce solo con le adiacenti, trattandosi di un ORDINE A CORTO RAGGIO. A causa dei legami a idrogeno, le molecole, specialmente di H<sub>2</sub>O, si presentano con TETRAEDRICHE.

## VISCOSITÀ E TENSIONE SUPERFICIALE

La VISCOSITÀ e la TENSIONE SUPERFICIALE sono caratteristiche uniche dei liquidi: la prima indica la RESISTENZA ALLO SCORRIMENTO, la seconda l'ATTITUDINE DELLE MOLECOLE SUPERFICIALI A LASCIARSI ATTRARRE VERSO L'INTERNO.

La viscosità si deve ai forti legami a idrogeno: più essi sono numerosi più le molecole sono robuste, e conseguentemente LIMITANO IL MOTO RELATIVO. Solitamente la viscosità è INVERSAMENTE PROPORZIONALE ALLA TEMPERATURA, a patto che il liquido non cambi la sua composizione durante il riscaldamento: in casi eccezionali, mutando le catene molecolari, la viscosità potrebbe AUMENTARE LINEARMENTE CON LA TEMPERATURA.

La TENSIONE SUPERFICIALE ( $\gamma$ , MN·M<sup>-1</sup>) è, come la viscosità, elevata con molecole robuste, motivo per il quale alcuni insetti riescono a camminare su alcuni liquidi. Una goccia su una superficie cerosa assume FORMA SFERICA poiché i legami a idrogeno tendono a mantenere la molecola il più compatta possibile. In base al materiale con il quale viene a contatto, l'ANGOLO DI CONTATTO  $\theta$  misura la BAGNABILITÀ DI UNA SUPERFICIE: se  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ , le forze attrattive della superficie prevalgono sui ponti idrogeno e la superficie è BAGNABILE; se  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  avviene l'opposto. Si parla inoltre di AZIONE CAPILLARE quando le forze di ADESIONE fra le molecole del liquido e quelle della superficie interna di un tubo sono favorevoli. Se le forze adesive prevalgono sulle COESIVE, si avrà un MENISCO CONCAVO VERSO L'ALTO; viceversa, si avrà un MENISCO CONVESSO VERSO L'ALTO.

BAGNABILITÀ



## LE STRUTTURE IONICHE

Al contrario dei metalli, i **SOLIDI IONICI** non hanno "sfere" dello stesso raggio ma di **RAGGIO DIFFERENTE**. Essendo gli anioni genericamente più grandi dei cationi, si può pensare alla struttura ionica come una **STRUTTURA COMPATTA DI ANIONI** che colma le proprie lacune facendo posto a piccoli cationi.

Le strutture di anioni che si **ESPANDONO** per far posto ai cationi generano un **RETICOLO ESPANSO**.

Un modo per prevedere la struttura ionica è il calcolo del **RAPPORTO RADIALE  $\rho$** :

$$\text{RAPPORTO RADIALE} = \frac{\text{RAGGIO DELLO IONE PIÙ PICCOLO}}{\text{RAGGIO DELLO IONE PIÙ GRANDE}} \quad \rho = \frac{r_{\text{minore}}}{r_{\text{maggiore}}}$$

Se il rapporto radiale è compreso fra 0,4 e 0,7, si parla di una **STRUTTURA TIPO SALGEMMA**, equivalente all'impacchettamento cubico compatto espanso: l'espansione garantisce minore repulsione fra anioni mantenendo **SPAZIO SUFFICIENTE PER I CATIONI**, uno per ogni **LACUNA OTTAEDRICA**; il numero delle lacune corrisponde al numero degli anioni, motivo per il quale **TUTTE LE LACUNE SONO COLMATE**. In questa struttura, ogni anione è attorniato da sei cationi e viceversa, per cui il **NUMERO DI COORDINAZIONE È DI SEI CATIONI E SEI ANIONI**, denotando nel suo insieme **A COORDINAZIONE (6,6)**.

Se  $\rho > 0,7$ , si parla di una **STRUTTURA TIPO CLORURO DI CESIO**, simile ad una struttura cubica primitiva. Proprio per le dimensioni sufficientemente simili fra cationi e anioni, si parla di struttura cubica primitiva espansa, dove possono esserci otto cationi con un anione centrale o otto anioni con un catione centrale: nell'insieme il cristallo è costituito da **DUE RETICOLI CUBICI COMPENETRATI A COORDINAZIONE (8,8)**.

Quando  $\rho < 0,4$ , vi è una **STRUTTURA TIPO ZINCOBLENDA**, cioè un reticolo cubico compatto espanso di anioni, le quali depressioni sono occupate a metà dai cationi: nell'insieme ogni anione è attorniato da quattro cationi e viceversa **A COORDINAZIONE (4,4)**.

La struttura adottata dipende dal rapporto radiale. Se il legame ionico non è puro, il carattere covalente impone direzionalità al legame.

## I SOLIDI MOLECOLARI

I **SOLIDI MOLECOLARI** hanno caratteristiche differenti in base all'**EFFICIENZA DELLE FORZE INTERMOLECOLARI**: nel caso di **SOLIDI MOLECOLARI AMORFI** vi può essere il fattore della **TENEREZZA**, per altri strutture **ROBUSTE** e, quindi, **FRAGILI**. Genericamente, si consta che:

Le molecole disposte in maniera disordinata hanno forze intermolecolari deboli tali da poterle respingere le une sulle altre; le molecole con strutture cristalline hanno robuste forze intermolecolari che le rendono fragili e dure. I solidi molecolari sono di regola, meno duri di quelli ionici e fondono a temperature inferiori.



## LA DIFFRAZIONE DEI RAGGI X

Questa tecnica serve a determinare l'**ORGANIZZAZIONE SPAZIALE** degli atomi e a misurare **LUNGHEZZA** e **ANGOLI DI LEGAME**.  
 Si sfrutta il fenomeno dell'**INTERFERENZA** per comprendere il tipo di sorgente luminosa: quando i picchi di due onde interferenti **COINCIDONO**, la **AMPIEZZA DELL'ONDA TOTALE AUMENTA** dovendosi un'**INTERFERENZA COSTRUTTIVA**; se i seni di di un'onda coincidono con i picchi dell'altra, la risultante **AMPIEZZA DIMINUISCE** trattandosi di un'**INTERFERENZA DISTRUTTIVA**.

Tale esperimento fu condotto da **YOUNG**, il quale fece interferire delle onde dopo averle fatte scattare su un oggetto con delle fenditure: l'**ESPERIMENTO DELLE FENDITURE DI YOUNG** registrava il fenomeno della **DIFFRAZIONE**, la quale permette, una volta proiettata la luce sullo schermo, di identificare la distanza delle fenditure.

Lo stesso risultato si ottiene con i raggi x ma in maniera molto più complessa, tanto da avere come "fenditure" gli **SPAZI INTERATOMICI**, i quali permettono di identificare la composizione del composto.

I **RAGGI X** si producono bombardando con **ELETTRONI AD ALTA VELOCITÀ** una superficie, poiché gli elettroni **RILASCIANO ENERGIA SOTTO FORMA DI RADIAZIONI** quando, toccando la superficie, decelerano ed entrano in uno stato di quiete, definito **RADIAZIONE DI FRENAMENTO** o **BREMSTRAMUNG**.

La collisione fra gli elettroni accelerati e quelli degli strati di valenza più esterni degli elettroni in superficie apre **UNA LACUNA NELL'ATOMO**, ricolmata da un elettrone superiore: la differenza di energia è emessa sotto forma di **FOTONI**, emettendo uno **SPETTRO CONTINUO CARATTERISTICO PER OGNI ATOMO**.

Dopo la scoperta di **VON LAUE** dell'interferenza che subisce un raggio x fatto passare attraverso un **CRISTALLO**, **MOSELEY** definì quale fosse la correlazione fra la **FREQUENZA CARATTERISTICA DEL RAGGIO X PER OGNI ATOMO** e il **NUMERO ATOMICO Z DELL'ELEMENTO**, secondo la sua equazione:

$$v = A (Z - b)^2$$

Successivamente **BRAGG** analizzò la **TECNICA DELLE POWERS**: un raggio di una data frequenza incideva su un campione spisso su un supporto, e misurava l'**INTENSITÀ DELLA DIFFRAZIONE** in base al variare dell'angolo del rivelatore. La cosiddetta **EQUAZIONE DI BRAGG** mette in correlazione gli angoli  $\theta$  ai quali si verifica l'interferenza, l'intervallo  $d$  tra i picchi di atomi del campione polverizzato e la lunghezza d'onda  $\lambda$  dei raggi x:

$$2d \sin \theta = \lambda$$

Le tecniche di diffrazione hanno permesso studi approfonditi riguardo i **DIFETTI DELLE STRUTTURE CRISTALLINE**. I **DIFETTI PUNIFORMI**, divisi in vacanze e impurezze interstiziali, riguardano uno o pochi atomi trattandosi la loro mancanza o la presenza di un atomo diverso (come nei drogaggi). I **DIFETTI LINEARI** sono le dislocazioni, a vite se riguardano una dislocazione a taglio a causa di un vuoto opposto ortogonale, o a spigolo se si picchi di scottamento. Nei **DIFETTI SUPERFICIALI** si muovono i difetti a bordo di grano, caratterizzati una superficie più compatta in alcuni punti e quindi più reattiva (e soggetta a possibile corrosione).



## L'ENTROPIA

L'**ENTROPIA** è una grandezza che tende conto dei cambiamenti FISICI e CHIMICI degli eventi che avvengono **NATURALMENTE O MENO**: le trasformazioni **SPONTANEE** sono quei cambiamenti, più o meno veloci, che avvengono **NATURALMENTE SENZA ALCUNA INFLUENZA ESTERNA**; al contrario, le trasformazioni **NON SPONTANEE** sono possibili applicando una certa influenza esterna, definita **LAVORO**.

## ENTROPIA E DISORDINE

Gli eventi, spesso, vogliono essere verificati con delle regole precise, affinché i loro comportamenti possano essere prevedibili. La naturale tendenza di un corpo caldo a raffreddarsi è dovuta alla **DISPERSIONE DELL'ENERGIA CINETICA DELLE PARTICELLE** dal sistema all'ambiente: il processo inverso di riorganizzazione non si verifica spontaneamente, tant'è che si verifica la **NATURALE TENDENZA DELL'ENERGIA E DELLA MATERIA A DISORDINARSI**. Il **GRADO DI DISORDINE** è definito dall'**ENTROPIA, S**: ad entropia alta corrisponde grande disordine, e viceversa; ne consegue

l'entropia di un sistema isolato aumenta nel corso di una trasformazione spontanea. Per sistema isolato, ad esempio, si intende un corpo caldo e l'ambiente immediatamente prossimo ad esso. La naturale progressione dell'universo va dall'ordine al disordine: tale concetto è identificato come **secondo principio della termodinamica**.

A condizione che la temperatura sia costante, la **VARIAZIONE DI ENTROPIA** è:

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

$$q = J, T = ^\circ K, \Delta S = J K^{-1}$$

dove  $Q$  = ENERGIA TRASFERITA COME CALORE,  $q_{\text{rev}}$  = ENERGIA È DA INTENDERSI REVERSIBILE (cioè un processo che può essere invertito da una variazione **INFINITESIMA** di una variabile) e  $T$  = TEMPERATURA ALLA QUALE AVVIENE IL TRASFERIMENTO DI ENERGIA.

## LE VARIAZIONI DI ENTROPIA

L'aumento di temperatura intensifica l'**AGITAZIONE DELLE PARTICELLE**, il che deve risolversi in un **DISORDINE TERMICO**, così come l'aumento di volume intensifica il moto in un **MOVIMENTO POSSIBILE SU PIÙ ZONE**, il quale si risolve in un maggiore **DISORDINE POSIZIONALE (o CONFIGURAZIONALE)**.

La variazione di entropia che ha luogo riscaldando un sistema da  $T_1$  a  $T_2$  è:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

dove  $C$  indica la **CAPACITÀ TERMICA DI UN SISTEMA**,  $C_v$  se a volume costante,  $C_p$  se a pressione costante. Il grado di disordine aumenta con la temperatura poiché le molecole hanno un **CAMPO PIÙ AMPIO DI ENERGIE DIFFERENTI**. Riguardo l'aumento di volume, relativo sia alle **MOLI  $n$  PRESENTI** sia alla **COSTANTE  $R$  DEL GAS ESPRESSA IN  $J K^{-1}$  ( $8,31447 J K^{-1}$ )**, molecole che possono muoversi in più spazio possono muoversi più caoticamente, come dimostrato:

$$\Delta S = nR \ln \frac{T_2}{T_1}$$



## VOLATILITÀ E FORZE INTERMOLECOLARI

La **PRESSIONE DI VAPORE** è elevata quando vi sono **FORZE INTERMOLECOLARI DEBOLI**, è bassa quando avviene il contrario: i composti che possono formare **LEGAMI A IDROGENO** sono, quindi, meno **VOLATILI** di altri anche a parità di massa molecolare; uno ad STP è liquido, uno è gassoso, e così via.  
 La formula dell'espressione del valore numerico della pressione di vapore e della sua dipendenza dalla temperatura deriva dalla **VARIAZIONE DI ENERGIA LIBERA**.

Quando liquido e vapore sono in equilibrio, il  $\Delta G$  per la trasformazione dal primo al secondo è nulla:

$$\Delta G_{\text{vap}} = G_m(g) - G_m(l) = 0$$

Essendo l'energia libera molare dei liquidi quasi **INDIPENDENTE DALLA PRESSIONE**, la si può scrivere con il valore standard ad 1 bar  $G_m^{\circ}(l)$ : per i gas l'energia libera molare del gas ideale varia con la pressione:

$$G_m(g, P) = G_m^{\circ}(g) + RT \ln P$$

dove  $P$  = VALORE PRESSIONE IN BAR e  $G_m^{\circ}$  = ENERGIA LIBERA MOLARE DEL GAS A 1 BAR. Ne consegue che all'equilibrio, quando  $P$  = PRESSIONE DI VAPORE DEL LIQUIDO:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{vap}} &= (G_m^{\circ}(g) + RT \ln P) - G_m^{\circ}(l) & \Delta G_{\text{vap}} &= G_m^{\circ}(g) - G_m^{\circ}(l) + RT \ln P \\ \Delta G_{\text{vap}} &= \Delta G_{\text{vap}}^{\circ} + RT \ln P = 0 \end{aligned}$$

dove  $\Delta G_{\text{vap}}^{\circ}$  = ENERGIA LIBERA STANDARD DI VAPORIZZAZIONE DA 1 BAR LIQUIDO A 1 BAR IN VAPORE. Conseguentemente, la pressione di vapore è data da:

$$\ln P = - \frac{\Delta G_{\text{vap}}^{\circ}}{RT}$$

introducendo  $\Delta G_{\text{vap}}^{\circ} = \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$ , dove  $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$  e  $\Delta S_{\text{vap}}^{\circ}$  sono rispettivamente l'entalpia e l'entropia standard di vaporizzazione, si ottiene che la pressione in bar è correlata con l'entalpia e l'entropia di vaporizzazione:

$$\ln P = \frac{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}}{RT} + \frac{T \Delta S_{\text{vap}}^{\circ}}{RT}$$

L'entropia di vaporizzazione di tutti i liquidi è simile, in quanto vaporizzando subiscono all'incirca la stessa dilatazione: ne consegue che, se nel liquido agiscono forze intermolecolari forti, cioè se l'entalpia di vaporizzazione è elevata, allora  $\ln P$  e la pressione di vapore  $P$  saranno basse.



## 1 DIAGRAMMI DI STATO

Il diagramma di stato mostra, a una data pressione e temperatura, quale, fra solida, liquida o gassosa, sia la fase più stabile. I diagrammi che tengono conto di una sola sostanza sono definiti **DIAGRAMMI DI STATO A UN SOLO COMPONENTE**. Alcuni elementi, come lo zolfo, possono presentare due stati **MORFOLOGICI DIFFERENTI** anche nella stessa fase: lo zolfo ha infatti due fasi solide, la rombica e la monoclina.

Le curve fra una fase e l'altra sono dette **CURVE LIMITE** o **CONFINI DI FASE**: muovendosi lungo esse, la sostanza sarà in **EQUILIBRIO DINAMICO** fra le due fasi adiacenti.

Il **PUNTO TRIPLO** è il punto in cui **COESISTONO IN EQUILIBRIO DINAMICO TUTTE E TRE LE FASI**: nel caso dell'acqua, il punto in cui si intersecano le tre curve limite è a **4,58 torr** e **0,01 °C**.

Il diagramma di stato mostra le regioni di pressione e temperatura che garantiscono stabilità ad una fase. Le curve limite descrivono un equilibrio dinamico reciproco fra due fasi, il punto triplo fra tre fasi. Non sono mai stati osservati punti quadrupli (due fasi solide, una liquida ed una gassosa in mutuo equilibrio dinamico).

## LE PROPRIETÀ CRITICHE

Ad una certa pressione e temperatura la **CURVA LIMITE LIQUIDO-GASSOSO** si ferma. A temperature e pressioni elevate, il liquido e il vapore sono sempre in equilibrio dinamico sulla curva, ma il vapore è **MOLTO DENSO**, e ad un preciso punto, la sua **DENSITÀ UGUALA QUELLA DELLA FASE LIQUIDA** tanto da non poterne distinguere le due fasi distinte: il punto è definito **PUNTO CRITICO**, il quale vede una data **TEMPERATURA CRITICA  $T_c$** , alla quale il materiale non riesce più a condensare a liquido o a solido, e una data **PRESSIONE CRITICA  $P_c$** . Ora la distinzione fra gas e vapore è più chiara: un vapore è una forma gassosa che può essere liquefatta dalla sua pressione, cosa non possibile per un gas, il quale deve trovarsi al di sotto del suo punto critico.

Il fluido denso che esiste sopra il punto critico è definito **FLUIDO SUPERCRITICO**, tanto denso da avere densità liquida ma da essere considerato formalmente un gas: questo è il motivo per il quale i fluidi supercritici sono **OTTIMI SOLVENTI SIA DI SOLI CHE DI LIQUIDI**, spesso anche selettivi al fine di eliminare una sola sostanza dall'insieme delle altre.

PUNTO TRIPLO DELL'ACQUA



## GLI ELETTROLITI: DIFFERENZA MISCIABILITÀ E SOLUBILITÀ

Quando si parla di **MESCOLAMENTO DI LIQUIDI IN MISCELE** vi è un valore attribuito alla **MISCIABILITÀ**, cioè a come i liquidi possono essere miscibili in proporzioni diverse a seconda di una costante definita **COEFFICIENTE DI RIPARTIZIONE**. La **SOLUBILITÀ**, invece, trattandosi di soluto e solvente, indica l'atto di un soluto di disciogliersi in misura più o meno apprezzabile in un solvente.

Una **SOSTANZA SOLUBILE** si discioglie quindi in misura significativa in un determinato solvente, mentre si definisce **INSOLUBILE** quella sostanza che non si discioglie in misura superiore a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Se non specificato, solubile e insolubile si intendono in acqua. Essendo la corrente un flusso di cariche, le soluzioni salenti soliti sotto forma di ioni possono condurre elettricità. Una sostanza solubile che, disciogliendosi, conferisce alla soluzione la capacità di **CONDURRE ELETTRICITÀ** è definita **ELETTROLITO**. Se gli ioni sono liberi di muoversi nel solvente, si avrà una **SOLUZIONE ACQUOSA DI UN ELETTROLITO FORTE**; al contrario, se i soluti sono presenti in **FORMA MOLECOLARE** si avranno delle **SOLUZIONI NON ELETTROLITICHE**. Gli **ELETTROLITI DEBOLI** sono soluzioni elettroliti che con una bassa frazione di molecole presenti in forma ionica.

## APPROFONDIMENTO MISCELE: COLLOIDI, SOSPENSIONI ED EMULSIONI

Un tipo particolare di miscela sono le **miscelle COLLOIDALI**: oltre al fenomeno della **SOSPENSIONE**, miscela nella quale le particelle, decantando poiché instabili alla gravità, sono separabili per **FILTRAZIONE** o **CENTRIFUGAZIONE** in quanto più grandi di  $1000 \text{ nm}$ , la **DISPERSIONE COLLOIDALE** caratterizza una miscela più stabile ed opaca, capace di diffondere la luce grazie alle dimensioni delle particelle **COMPRESSE FRA GLI 1 E 1000 nm**. I colloidali che sono sospensioni di un liquido in un altro sono definiti **EMULSIONI**, o dispersioni colloidali rese possibili ad opera di un **AGENTE EMULSIONANTE**.

## MODI DI ESPRIMERE LA CONCENTRAZIONE

Vi sono 6 modi per esprimere la composizione o concentrazione dei composti.

La **COMPOSIZIONE PERCENTUALE IN MASSA** è indipendente dall'entità dei campioni e vale il rapporto fra la massa del campione in percentuale della massa totale; similmente accade per la **COMPOSIZIONE PERCENTUALE IN VOLUME**, fra il volume del soluto in percentuale del volume totale della soluzione.

$$\text{PERCENTUALE IN MASSA (PESO)} = \% m (\% p) = \frac{m(g) \text{ campione}}{m(g) \text{ totale}} \% \quad \% V = \frac{V(L) \text{ soluto}}{V(L) \text{ soluzione}} \%$$

La **MOLARITÀ M** o **CONCENTRAZIONE MOLARE** è data dalle moli di soluto sul volume in litri della soluzione e ha valore  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La **MOLALITÀ m** si esprime nel modo analogo, ponendo il rapporto fra le moli di un soluto e la massa in kg del solvente. La **FRAZIONE MOLARE  $x_s$**  è il rapporto fra le moli di un componente e le moli del composto.

$$\text{MOLARITÀ } M = M (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) = \frac{\text{moli (mol)}}{V(L) \text{ soluzione}} \quad \text{MOLALITÀ } m (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \frac{\text{moli (mol)}}{m(\text{kg}) \text{ solvente}} \quad x_s = \frac{\text{moli (mol) composto}}{\text{moli A + moli B...}}$$

La **NORMALITÀ N** è il numero di equivalenti in un litro di soluzione. Gli equivalenti sono la quantità di sostanza che trasporta una carica elettrica, positiva o negativa, pari ad 1 mole di cariche unitarie.

$$\text{NORMALITÀ } N = \frac{n^{\circ} \text{ eq}}{V(L)} \quad n^{\circ}(g) \text{ EQUIVALENTI} = \frac{m(g)}{\text{PESO EQUIVALENTE}} \quad \text{PESO EQ.} = \frac{\text{PESO MOLECOLARE (g mol}^{-1})}{n^{\circ} \text{ ioni in OH}^{-}, \text{H}^{+}, \text{sale}}$$



## L'ABBASSAMENTO DELLA PRESSIONE DI VAPORE

La **PRESSIONE DI VAPORE** di un solvente è proporzionale alla sua **FRAGIONE MOLARE** nella soluzione, come espresso dalla **LEGGE DI RAULT**.

$$P = \text{PRESSIONE DI VAPORE} = f_{\text{solvente}} \cdot P_{\text{puro}}$$

dove  $P_{\text{puro}}$  = **PRESSIONE DI VAPORE DEL SOLVENTE PURO**,  $f_{\text{solvente}}$  = **FRAGIONE MOLARE DEL SOLVENTE** e  $P$  = **PRESSIONE DI VAPORE DEL SOLVENTE NELLA SOLUZIONE**. Ciò accade a qualsiasi temperatura. Ciò che è definita **SOLUZIONE IDEALE** è quella soluzione che obbedisce rigorosamente alla legge di Raoult: in pratica, le interazioni fra molecole di soluto e solvente sono **UGUALMENTE INTENSE** a quelle fra loro stesse, avendo quindi **ENTALPIA DI DISSOLUZIONE**, cioè la variazione di entalpie a mole di unità formula, pari a zero. Però, anche in una soluzione ideale, è **IMPOSSIBILE LASCIARE INALTERATA L'ENTROPIA** nel liquido, in quanto ogni si è certi, prelevando un campione, di prendere soluto o solvente. Aumentando l'entropia, si registra una **DIMINUIZIONE DI ENERGIA LIBERA MOLARE**.

All'equilibrio l'energia libera del vapore deve uguagliare quella del liquido, quindi anche essa diminuisce, dimostrando che, in **PRESENZA DI SOLUTO**, la pressione di vapore del solvente si **ABBASSA**.

All'**ABBASSARSI DELLA CONCENTRAZIONE DI SOLUTO**, le soluzioni **REALI** si avvicinano sempre più ai valori ideali della legge di Raoult, rivelando la **LEGGE LIMITE** quando **CONCENTRAZIONE  $\rightarrow 0$** . I valori delle costanti simili agli ideali hanno un'attività uguale o inferiore a 0,1 M PER I NON ELETTROLITI, 0,01 M PER GLI ELETTROLITI.

## INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO ED ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

Un soluto non volatile, con la sua presenza, abbassa la pressione di vapore del solvente, facendo **INNALZARE IL PUNTO DI EBULLIZIONE DELLA SOLUZIONE**: tale fenomeno è definito **INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO**, a causa dell'effetto del soluto sull'entropia del solvente. Similmente vi è, ad opera di un soluto, l'abbassamento del **PUNTO DI CONGELAMENTO**, definito **ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO**.

Il fatto che l'abbassamento crioscopico di una soluzione ideale è **PROPORZIONALE** alla molalità del soluto è stabilito sperimentalmente.

$$\text{ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO} = K_f \cdot m$$

$$(\text{INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO} = K_b \cdot m)$$

$m$  = MOLALITÀ

dove  $K_f$  ( $K_b$ ) = **COSTANTE CRIOSCOPICA (EBULLIOSCOPICA)** del solvente. Ciò avviene per le soluzioni non elettrolitiche, poiché nelle elettrolitiche, con molti ioni, indipendenti o meno, il processo è molto più complesso ed è definito come:

$$\text{ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO} = K_f \cdot m \cdot i$$

$$(\text{INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO} = K_b \cdot m \cdot i)$$

dove  $i$  = **FATTORE DI VAN'T HOFF**, determinato sperimentalmente.

La **crioscopia** è la determinazione della massa molare di un soluto mediante la misura dell'abbassamento crioscopico che esso provoca una volta disciolto.



01.12.2011

GLI EQUILIBRI CHIMICI

Anche gli **EQUILIBRI CHIMICI**, come quelli fisici, sono **EQUILIBRI DINAMICI** che vedono reazioni **DIRETTE** e **INVERSE** svolgersi alla stessa velocità. Come già visto, gli elettroliti sono sostanze che si dissociano in ioni qualora disciolti in solventi ad **ALTA COSTANTE DIELETTRICA**, come l'acqua. La **DISSOCIAZIONE** è tanto più marcata quanto più alta è la **DILUIZIONE** e la **TEMPERATURA**; per quanto riguarda gli **ELETTROLITI FORTI**, essi si dissociano completamente in un solvente divenendo ottimi **CONDUTTORI ELETTRICI**, come mostrato nella seguente **REAZIONE DI DISSOCIAZIONE** nella quale tutto il soluto è sotto forma di ioni;



Gli **ELETTROLITI DEBOLI**, invece, si dissociano solo in parte e la loro **ENTITÀ DI DISSOCIAZIONE** è data dal grado di dissociazione  $\alpha$ : ad  $\alpha = 0$  corrispondono i **NON ELETTROLITI**, in soluzioni ad alta concentrazione; ad  $0 < \alpha < 1$  corrispondono gli **ELETTROLITI DEBOLI**, anch'essi ad alta concentrazione; ad  $\alpha = 1$  corrispondono gli **ELETTROLITI FORTI**, a bassa concentrazione.

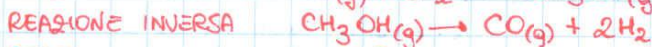
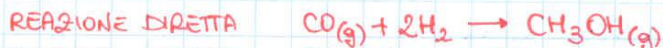
$$\alpha = \frac{N_{\text{dissociazione}}}{N}$$



Il simbolo  $\rightleftharpoons$  indica che si è instaurato un **EQUILIBRIO CHIMICO DINAMICO**, cioè che le concentrazioni di reagenti e prodotti non cambiano nel tempo dato che le reazioni, diretta e inversa, avvengono con uguale velocità.

I criteri che permettono di riconoscere un equilibrio chimico dinamico sono: la reazione diretta e inversa si svolgono entrambe; esse lo fanno alla medesima velocità non facendo registrare alcun cambiamento netto.

Inizialmente avviene solo la reazione diretta: non appena vi sono abbastanza prodotti si verifica anche la reazione inversa.

LA VELOCITÀ DI REAZIONE

La **VELOCITÀ DI REAZIONE** denota la variazione di **CONCENTRAZIONE (MOLARITÀ)** di uno dei reagenti o dei prodotti diviso l'intervallo di tempo occorso perché esso avvenga, tenendo conto di una **VELOCITÀ DI REAZIONE MEDIA**. I reagenti subiscono un processo di scomparsa, i prodotti di formazione. Per evitare ambiguità, si definisce la **VELOCITÀ MEDIA UNICA** di una generica reazione  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$ .

$$\text{VELOCITÀ MEDIA DI SCOMPARSA DI R} = \frac{-\Delta[\text{R}]}{\Delta t}$$

$$\Delta[\text{R}] = [\text{R}]_{t_2} - [\text{R}]_{t_1}$$

$$\text{VELOCITÀ MEDIA DI FORMAZIONE DI P} = \frac{\Delta[\text{P}]}{\Delta t}$$

$$\text{VELOCITÀ MEDIA DI REAZIONE UNICA} = \frac{-1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = \frac{-1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}$$

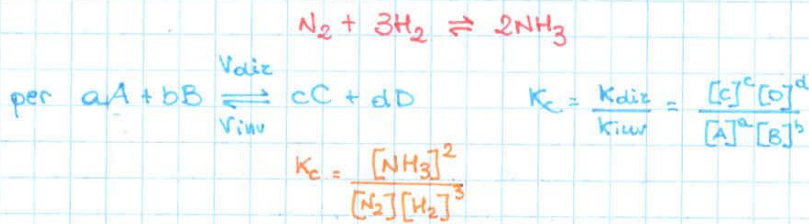


LA COSTANTE DI EQUILIBRIO IN FUNZIONE DELLA CONCENTRAZIONE MOLARE DEI GAS  $K_c$

La costante di equilibrio definita come  $K$  si riferisce in realtà a  $K_p$ , essendo riferita a dei gas i quali APPAIONO SEMPRE IN PRESSIONI PARZIALI. I soluti, invece, sono espressi con la MOLARITÀ tramite la costante  $K_c$ .

$$K_c = \left\{ \frac{\text{CONCENTRAZIONI MOLARI DEI PRODOTTI}}{\text{CONCENTRAZIONI MOLARI DEI REAGENTI}} \right\}_{\text{equilibrio}}$$

Anche questa costante è uguale al rapporto tra la COSTANTE DI VELOCITÀ DIRETTA e la COSTANTE DI VELOCITÀ INVERSA, dipendendo UNICAMENTE DALLA TEMPERATURA. Tanto più grande è  $K$  tanto più, all'equilibrio, la reazione procederà verso il COMPLETAMENTO. Un esempio di reazione con  $K_c$  è:



Se  $K$  è molto grande, la reazione procede al completamento; se  $K$  è molto piccolo, il GRADO DI AVANZAMENTO DELLA REAZIONE È MOLTO BASSO, se  $K \approx 1$  le concentrazioni di reagenti e prodotti all'equilibrio sono PRESSOCHÉ UGUALI. Per grado di avanzamento basso si intende che l'equilibrio favorisce i reagenti. In definitiva, all'equilibrio, la composizione del sistema determina il RENDIMENTO MASSIMO OTTENIBILE.

Le costanti  $K_c$  e  $K_p$  sono in relazione fra loro, per le quali vige la relazione:

Presupponendo comportamento ideale, la CONCENTRAZIONE MOLARE DI CIASCUN GAS  $[J] = n_J/V$ , in relazione con la legge del gas ideale  $p_J V = n_J RT$ , e (per  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ ):

$$p_J = \frac{n_J RT}{V} \rightarrow RT = \frac{p_J V}{n_J} \rightarrow RT [J]$$

$$\text{QUINDI } K_p = \frac{(p_{NH_3}/p^0)^2}{(p_{N_2}/p^0)(p_{H_2}/p^0)^3} = \frac{(p_{NH_3})^2 (p^0)^2}{p_{N_2} \cdot (p_{H_2})^3} = \frac{(RT)^2 [NH_3]^2 (p^0)^2}{RT [N_2] (RT)^3 [H_2]^3} = \left(\frac{p^0}{RT}\right)^2 \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

$$K_c = \frac{([NH_3]/c^0)^2}{([N_2]/c^0)([H_2]/c^0)^3} = \frac{c^0^2 [NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{K_p}{c^0^2}$$

$$\text{QUINDI } K_p = \left(\frac{p^0}{RT}\right)^2 \frac{K_c}{c^0^2} = \left(\frac{p^0}{RTc^0}\right)^2 K_c = \left(\frac{RTc^0}{p^0}\right)^{-2} K_c$$

La formula di conversione completa, quindi, figura come:

$$K_p = \left(\frac{RTc^0}{p^0}\right)^{\Delta n} K_c \quad R = 0,0831 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

dove  $\Delta n = c+d-a-b$ , cioè è la differenza fra i coefficienti dei prodotti e quelli dei reagenti. Dato che  $p^0 = 1 \text{ bar}$  e  $c^0 = \text{CONCENTRAZIONE MOLARE STANDARD}$ , cioè  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , i due valori si possono omettere, rendendo così la formula:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad R = 0,0831 \text{ L} \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Se  $\Delta n = 0$ , allora  $K_p = K_c$ . Vale anche l'inverso  $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$ .



5-12-2011

LA RISPOSTA DEGLI EQUILIBRI AL MUTAMENTO DELLE CONDIZIONI

La natura dinamica fa in modo che, **PERTURBANDO IN QUALCHE MODO L'EQUILIBRIO**, il valore di  $\Delta G_r$  viene alterato e la reazione si **EVOLVE FINCHÉ  $\Delta G_r = 0$**  nuovamente. Ciò venne spiegato dal chimico francese **HENRI LE CHATELIER**, il quale definì, anche se non ancora a livello **QUANTITATIVO**, ciò che segue:

Dato un sistema all'equilibrio, se viene introdotta una modificazione alle condizioni di equilibrio, il sistema evolve in modo da portarsi di nuovo all'equilibrio **minimizzando la modificazione introdotta.**

Perturbare una reazione permette di **AUMENTARE IL RENDIMENTO MASSIMO**. Il suddetto principio è definito come **PRINCIPIO DI LE CHATELIER** o come **PRINCIPIO DELL'EQUILIBRIO MOBILE**, perturbabile, spostando l'equilibrio, con una **VARIAZIONE DI TEMPERATURA**, DI **CONCENTRAZIONE DI PRODOTTI O DI REAGENTI**, DEL **VOLUME DEL SISTEMA O DELLA PRESSIONE**.

L'AGGIUNTA E LA SOTTRAZIONE DI REAGENTI CON CONSEGUENTE VARIAZIONE DI CONCENTRAZIONE

Uno dei modi per perturbare un equilibrio è modificare la **CONCENTRAZIONE** o dei reagenti o dei prodotti: se si aggiungono reagenti, il sistema favorisce una reazione diretta per consumare l'eccesso, così come analogamente avviene il contrario. Ciò può essere spiegato anche a livello termodinamico: quando si aggiungono reagenti, il **QUOZIENTE DI REAZIONE  $Q < K$** , facendo formare prodotti per ristabilire l'equilibrio: analogamente avviene per  $Q > K$ , favorendo così la reazione inversa.

Aggiungendo reagenti, la reazione forma prodotti; allontanando i reagenti, vengono formati altri reagenti; aggiungendo prodotti, la reazione forma reagenti; allontanando i prodotti, vengono formati altri prodotti

EFFETTO DELLA VARIAZIONE DI PRESSIONE O DI VOLUME

Se si tratta di un equilibrio **OMOGENEO DI FASI GASSOSE**, esso può rispondere alla **COMPRESSIONE**, tentando al fine di rendere **MINIMO IL CAMBIAMENTO DI PRESSIONE**. Una reazione che vede **4 MOL DI REAGENTI DARE 2 MOL DI PRODOTTI** subirà dei cambiamenti dovuti alla pressione o al volume: diminuendo il volume del contenitore, la reazione tenderà a formare prodotti per **FORMARE UN MINOR NUMERO DI MOL GASSOSE** al fine di ridurre la pressione totale; non è però verificabile lo stesso nel caso di pari mol a reagenti e prodotti, in quanto l'equilibrio verrà modificato se e solo se **le pressioni parziali** ad essere modificate, cosa che avviene se viene introdotto nuovo reagente o prodotto. L'aggiunta di un **GAS INERTE** non comporta alcun tipo di variazione, in quanto i gas reagenti continuano ad occupare lo stesso volume di prima e ciò che aumenta è la **PRESSIONE TOTALE DEL SISTEMA**, non le pressioni parziali dei gas.

EFFETTO DELLA VARIAZIONE DI TEMPERATURA

Le reazioni **ENDOTERMICHE ED ESOTERMICHE** possono essere viste rispettivamente come  **$A+B+q \rightleftharpoons C+D$**  e come  **$A+B \rightleftharpoons C+D+q$** , dove  $q =$  **CALORE ASSORBITO O RILASCIATO**. Ciò comporta che all'aumentare della temperatura, la reazione endotermica si sposta verso i prodotti e l'esotermica verso i reagenti.



## ACIDI E BASI

Una delle prime definizioni riguardo gli **ACIDI** e le **BASI** fu data nel XIX secolo dal chimico svedese **SVANTE ARRHENIUS**, secondo il quale:

Un **acido** è un composto che contiene idrogeno e libera in soluzione ioni  $H^+$ ;  
Una **basi** è un composto che in soluzione libera ioni ossidrilici  $OH^-$ .

La limitazione di tale teoria era che l'unico solvente considerato in grado di far **DISSOCIARE** acidi e basi fosse l'acqua. Nel XX secolo, due chimici, **BRØNSTED** e **LOWRY**, identificarono lo **IONE IDRONIO  $H^+$**  come **PROTONE**, e riformularono la teoria di Arrhenius sulla base delle loro intuizioni, denominandola oggi **TEORIA DI BRØNSTED-LOWRY**:

Un **acido** è un donatore di protoni, una **basi** è un accettore di protoni.

Quindi, affinché una sostanza possa essere definita acida o basica, è necessario che avvenga il trasferimento di protoni. Tale processo è definibile come **REAZIONE DI TRASFERIMENTO PROTONICO**, nella quale la molecola che perde protoni si è **DEPROTONATA**, e la molecola che li ha acquisiti, la base, si è **PROTONATA**. Cosa non contemplata nella teoria di Arrhenius è che anche gli ioni possano comportarsi da acidi o da basi, seppur la loro **DISSOCIAZIONE** non sarà quasi mai completa. In generale, se si ha una **BASE FORTE** o un **ACIDO FORTE**, la reazione non è reversibile e non giunge ad un equilibrio, mentre se si dissociano **BASI** o **ACIDI DEBOLI**, i protoni sono incessantemente scambiati fra l'acido e la sua **BASE CONIUGATA** e fra la base ed il suo **ACIDO CONIUGATO**, pervenendo ad un **EQUILIBRIO DINAMICO**.

La particolarità della teoria di Brønsted-Lowry è il conferire il carattere acido per qualsiasi sostanza contenente idrogeno: l'ammoniaca,  $NH_3$ , è una base. In generale

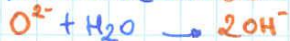
In soluzione un **ACIDO FORTE** si **DEPROTONA** completamente:



In soluzione un **ACIDO DEBOLE** si **DEPROTONA** solo parzialmente:



In soluzione una **BASE FORTE** è **COMPLETAMENTE** protonata:



In soluzione una **BASE DEBOLE** è **PROTONATA** solo in parte:



In soluzione, la base che accetta un protone è il suo **ACIDO CONIUGATO**, l'acido che cede un protone è una **BASE CONIUGATA**. Se l'acido è forte, la base coniugata è debole, e viceversa; se la base è forte, l'acido coniugato è debole, e viceversa.





## SOSTANZE ANFOTERE

Le sostanze che tendono a reagire sia con gli acidi che con le basi sono dette **ANFOTERE**. Sono sostanze in cui un atomo di idrogeno è legato ad un atomo MOLTO ELETRONEGATIVO che possiede una coppia elettronica non condivisa, ad esempio come l'acqua.

## L'EQUILIBRIO DI DISSOCIAZIONE DELL'ACQUA, L'AUTOPROTOLISI

Come visto, l'acqua può accettare o cedere protoni, mostrando un comportamento **ANFOTERO**, oppure definibile come **ANFIPROTICA**, cioè capace di agire sia da **DONATORE** che da **ACCETTORE** di protoni. Questa caratteristica porta anche a comprendere la **RARISSIMA AUTOIONIZZAZIONE DELL'ACQUA**:



Questo genere di reazione all'equilibrio nella quale vi è un trasferimento protonico fra la stessa specie è definito **AUTOPROTOLISI**, anche se la frazione di protoni trasferita è generalmente piccolissima. La costante di equilibrio è da immaginarsi a solvente puro con attività pari a 1, quindi trascurabile.

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{(\text{H}_2\text{O})^2} \rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{1} = K_w$$

L'espressione risultante è la **COSTANTE DI AUTOPROTOLISI DELL'ACQUA**  $K_w$ , e sperimentalmente è noto che valga  $1 \cdot 10^{-14} \text{ M}$ . La costante mostra come l'equilibrio, nella reazione  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ , sia molto spostato a sinistra e che le concentrazioni degli ioni idronio e ossidrile,  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ , siano infine. La **CONCENTRAZIONE DELL'ACQUA INDISSOCIATA**, quindi, è molto alta una volta che apprezzabilmente con la dissociazione. Sperimentalmente, a  $25^\circ\text{C}$ :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad [\text{OH}^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \\ K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \rightarrow \sqrt{K_w} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Generalmente, una soluzione è definita **NEUTRA** se  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ , a  $25^\circ\text{C}$ , con concentrazione  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ , **ACIDA** se  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ , a  $25^\circ\text{C}$ , con concentrazioni  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  e **BASICA** se  $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ , a  $25^\circ\text{C}$ , con concentrazioni  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ .

## LA SCALA DEL PH

Per esprimere **QUANTITATIVAMENTE** la concentrazione degli ioni idronio, anche in maniera più leggibile e chiara, si introduce il **PH**, definito come **LOGARITMO NEGATIVO IN BASE 10 DELL'ATTIVITÀ DEGLI IONI IDRONIO**.

$$\text{PH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Il valore del PH oscilla fra 0 e 14, dove la **SOLUZIONE NEUTRA HA PH=7**, un **ACIDO PH<7** ed una **BASE PH>7**. In maniera analogica si calcola il **POH**, che tiene in considerazione l'attività degli **IONI OSSIDRILI** con  $\text{POH} = -\log[\text{OH}^-]$ . Il tutto è correlato dall'espressione:

$$P_{K_w} = -\log[1 \cdot 10^{-14}] = 14 \quad P_{K_w} = \text{PH} + \text{POH} \quad \text{PH} + \text{POH} = 14$$



## L'ALTELENA CONIUGATA

Un acido forte avrà una base coniugata **DEBOLMENTE ACCETTRICE DI PROTONI**, così come un acido debole ha come base coniugata una base che **ACCETTA FACILMENTE PROTONI**; in maniera analoga, una base forte ha un acido coniugato che **DONA DIFFICILMENTE PROTONI**, mentre l'acido coniugato di una base debole **DONA FACILMENTE PROTONI**. In genere, quindi, un **ACIDO FORTE** ha una **BASE CONIUGATA DEBOLE**, e viceversa, mentre una **BASE FORTE** ha un **ACIDO CONIUGATO DEBOLE**, e viceversa. Prendendo in considerazione la  $K_a$  e la  $K_b$  di una stessa reazione, se ne deduce che; ad esempio, per la reazione  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$ :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

$$\text{Quindi } K_a \cdot K_b = K_w \rightarrow \log K_a + \log K_b = \log K_w \rightarrow \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w$$

## GLI ACIDI E LE BASI POLIPROTICI

Finora ad ora sono stati osservati acidi e basi atti a **LIBERARE** o **ACCETTARE UN SOLO PROTONI**, definiti **ACIDI** o **BASI MONOPROTICI**. Un composto capace di cedere **PIÙ DI UN PROTONI** è definito **ACIDO POLIPROTICO**, se capace di accettare più di un protone è definito **BASE POLIPROTICA**. In particolare, se lo spostamento di protoni equivale a due, è definito **DIPROTICO**, se equivale a tre, è definito **TRIPROTICO**, e così via. La caratteristica dei composti poliprotici è che questi ultimi cedono o acquistano protoni **IN SUCCESSIONE**, in modo che la base coniugata della prima dissociazione si comporti da acido nella seconda, e potimenti per l'acido coniugato. Le serie costanti di acidità o basicità dei trasformamento protonico  $K_1 \gg K_2 \gg K_3 \gg \dots$  decrescono rapidamente, tanto da permettere il calcolo del pH di un acido poliprotico tenendo conto solo della  $K_{a1}$ , considerando solo la **DEPROTONAZIONE PRIMARIA ALLA STREGUA DI UN ACIDO MONOPROTICO**. In realtà anche le deprotonazioni successive si svolgono, ma avendo  $K_{a2,3,4, \dots}$  di circa 4 ordini di grandezza più piccole, non influenzando in maniera significativa il pH. Similmente il tutto avviene per le basi e le sue  $K_b$ . Un esempio della trascurabilità delle costanti oltre la prima deprotonazione è dato dall'**ACIDO DIPROTICO DEBOLE**  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :



$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,6 \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

## LE TITOLAZIONI

La titolazione è un processo che consiste nell'aggiunta **GRADUALE DI UNA SOLUZIONE**, il **TITOLANTE**, ad un **CAMPIONE**, l'**ANALITO**. Il **PUNTO STECHIOMETRICO**, o **EQUIVALENTE**, è il momento in cui il volume di titolante aggiunto è quello richiesto dalla relazione stechiometrica fra titolante e analito. Per rilevare questo punto è necessario un **INDICATORE**, una sostanza organica solubile che fugge da colore e che è sensibile al **URAGGIO**.

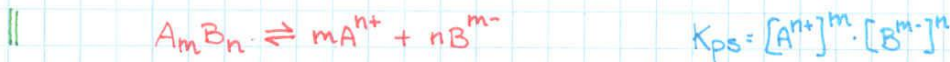


## IL PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

La **SOLUBILITÀ** è la massima quantità di una sostanza che è possibile dissolvere nell'unità di volume di una soluzione ad una data temperatura. Un'ulteriore aggiunta di sostanza oltre la solubilità si **DEPOSITA** come **CORPO DI FONDO** in una soluzione **SATURA** o **SORSATURATA**.

La **COSTANTE DI EQUILIBRIO DI SOLUBILITÀ** tra il solido, il **COMPOSTO IONICO**, e i suoi **IONI DISCIolti**, è definita **PRODOTTO DI SOLUBILITÀ**  $K_{ps}$  **DEL SOLIDO**. Nell'espressione della  $K_{ps}$  il solido ionico non compare in quanto, essendo un **SOLIDO IONICO PURO**, LA SUA **ATTIVITÀ È PARIA AD 1**.

Una reazione tipo è:



Conoscere il **QUOZIENTE DI REAZIONE**  $Q_{ps}$ , inoltre, permette di conoscere a priori se vi sarà la formazione di un precipitato; nella reazione, ad esempio,  $Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2$ :

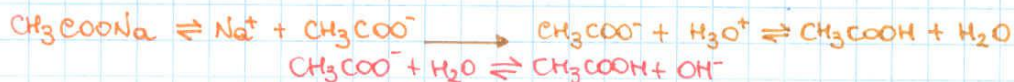


Se il **PRODOTTO DELLE CONCENTRAZIONI IONICHE**, o  $Q_{ps}$ , è maggiore di  $K_{ps}$ , si forma il precipitato e la soluzione è **sorsaturata**. Se  $Q_{ps} = K_{ps}$ , la soluzione è **satura**. Se  $Q_{ps} < K_{ps}$ , non si forma il precipitato e la soluzione è **insatura**.

## IL PH DELLE SOLUZIONI SALINE - L'IDROLISI

In soluzione, oltre al caso in cui vi sia un sale di un acido forte con una base forte, o viceversa, il che lascia  $pH = 7$  e non stabilisce alcun equilibrio di idrolisi, tutti gli altri casi comportano un **MUTAMENTO DEL PH** a causa di cationi o anioni che reagiscono con l'**ACQUA**. La reazione fra uno **IONE** e l'**ACQUA** è definita **IDROLISI**. Prendiamo in esame tre casi:

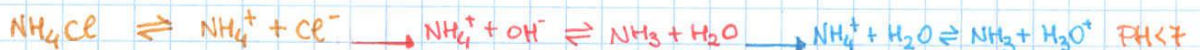
Il sale di un acido debole e di una base forte crea un equilibrio di idrolisi:



esso perturba l'equilibrio dell'acqua,  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ , spostandolo a destra e rendendo la soluzione **BASICA** con  $pH > 7$ . La **COSTANTE DI IDROLISI**  $K_h$ , è data dalla  $K_a$  e dalla costante di autoprotolisi  $K_w$  quindi  $K_h = \frac{K_w}{K_a}$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \quad K_w = [H_3O^+][OH^-] \rightarrow K_h = \frac{1}{K_a} \cdot K_w \rightarrow \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-][H_3O^+]} \cdot \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_3O^+][OH^-]}$$

Similmente avviene per il Sale di un acido forte e di una base debole:

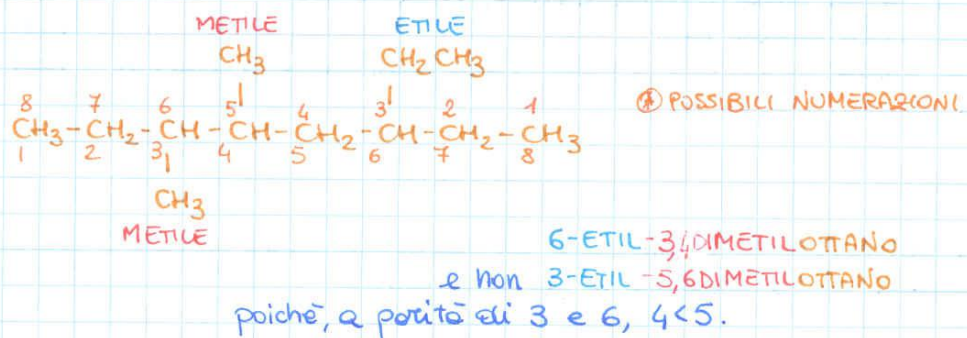


Nel caso di un acido debole e base debole, il  $pH$  dipende dal valore relativo delle costanti di idrolisi, essendo la  $K_h = \frac{K_w}{(K_a \cdot K_b)}$ .

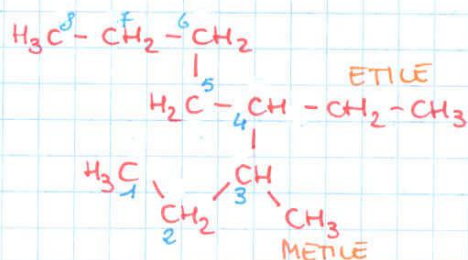


## LA DENOMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI ALIFATICI

Si prende in considerazione una catena carboniosa, ad esempio la molecola dell'OTTANO  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ . Ogni alcano ha una catena idrocarbonica RAMIFICATA SOSTITUENTE corrispondente all'alcano stesso: essa si presenta con un ATOMO DI IDROGENO IN MENO e la desinenza cambia da -ANO a -ILE, quindi ad esempio l'etano  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  diventa (GRUPPO) ETILE  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ . Se vi sono dei sostituenti nella catena carboniosa, li si scrive prima di quest'ultima attribuendo il numero più basso possibile seguendo la catena; nel caso vi sia più di uno stesso sostituto, i prefissi DI-, TRI-, TETRA-, ecc... sono usati per ovviare il problema e i due o più numeri identificativi dell'atomo di carbonio lungo la catena, al quale si legano i sostituenti, si separano con una virgola; se vi sono più tipi di sostituenti, si predilige l'ORDINE ALFABETICO e la numerazione con l'ultimo numero più basso fra i possibili. Esempio:



La catena principale non è sempre in linea, come dimostrato dal composto 4-ETIL-3-METILOTTANO



## GLI ISOMERI

Per ISOMERO si intende una serie di composti che hanno la **MEDESIMA FORMULA BRUTA** ma **DIFFERENTE FORMULA DI STRUTTURA**. Le due classi maggiori di isomeri sono gli **ISOMERI DI STRUTTURA**, nei quali gli atomi sono gli stessi ma collegati in un modo differente, denotando una **DIVERSA CONNETTIVITÀ**, e gli **STEREoisomeri**, caratterizzati dalla stessa connettività ma da **DIFFERENTE DISPOSIZIONE SPAZIALE**. Inoltre, gli isomeri hanno diversa formula chimica per gli isomeri di struttura. Una classe degli stereoisomeri è quella degli **ISOMERI GEOMETRICI**, distinti fra loro dai prefissi **CIS-** e **TRANS-**, i cui atomi sono agli estremi del legame doppio sullo stesso lato (cis-) o sui lati opposti (trans-). Questi isomeri sono definiti **DIAStereoisomeri** in quanto non sovrapponibili poiché non sono l'uno l'immagine speculare dell'altro. La categoria degli **ENANTIOMERI**, o **ISOMERI SPECULARI**, vede il gruppo delle **MOLECOLE CHIRALI**, con stessa composizione ma non sovrapponibili, e delle **MOLECOLE ACHIRALI**, sovrapponibili. Nelle molecole chirali vi sono gli **ISOMERI OTTICI**. L'isomeria di costituzione, o di struttura, può vedere anche i prefissi **ISO-** e **NEO-**, ad indicare un atomo di carbonio la cui struttura non cambia da una che la si osserva (iso-) o circondato da altri 4 atomi di carbonio (neo-).



## LE PROPRIETÀ DEGLI ALCENI

Le proprietà caratteristiche degli alcheni si devono alla presenza del **DOPPIO LEGAME**, uno  $\sigma$  ed uno  $\pi$ , ibridizzati  $sp^2$ . Poiché hanno possibilità di **ROTAZIONE ATTORNO AL DOPPIO LEGAME MOLTO INFERIORE** rispetto alla rotazione degli alcani attorno al legame singolo C-C, non riescono ad **IMPACCHETTARSI** attorno alle altre molecole e quindi mostrano **PUNTI DI FUSIONE ED EBOLLIZIONE** più bassi. Per le altre caratteristiche si mostrano simili agli alcani, essendo dei **GAS DA 2 A 4 ATOMI DI CARBONIO**, mostrandosi **LIQUIDI FINO A 18 ATOMI** e oltre **SOLIDI**.

## PREPARAZIONE DEGLI ALCENI - REAZIONE DI ELIMINAZIONE

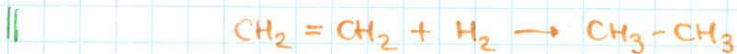
Un alchene è preparabile tramite una **REAZIONE DI ELIMINAZIONE** fra un **ALCOLO** e uno **IONE OSSIDO**, nella quale due o più atomi, o un gruppo atomico, si allontanano lasciando sulla catena principale un **DOPPIO LEGAME**.  
Un'altra tecnica molto sfruttata è la **REAZIONE DI DEIDROALOGENAZIONE**, nella quale un alcolcano perde un atomo di idrogeno e di un alogeno.

## L'ADDIZIONE ELETTROFILA

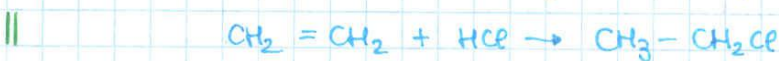
Gli alcheni reagiscono in vari modi, ma la tecnica più frequente è l'**ADDIZIONE ELETTROFILA**, nella quale gli atomi di un reagente si legano con un legame  $\sigma$  ai due **ATOMI CONNESSI DAL DOPPIO LEGAME**, facendo così venire a scomparsa il legame  $\pi$  in maniera eterolitica, agendo come **BASE DI LEWIS**. Un esempio è fornito dall'**ALOGENAZIONE**, cioè dall'addizione di due atomi di alogeno al doppio legame:



Se, al posto di un alogeno vi è l'idrogeno, si parla di **IDROGENAZIONE**:



Se, sotto forma di composti, vengono aggiunti sia l'idrogeno che un alogeno, come nel caso del cloruro di idrogeno  $\text{HCl}$ , si parla di **IDROALOGENAZIONE**:



Tutto ciò è possibile, e molto diverso dalle reazioni degli alcani, grazie alla presenza del doppio legame che forma una **ZONA AD ALTA DENSITÀ ELETTRONICA NEGATIVA** dovuta all'elevato numero di elettroni, e quindi capace di attirare a sé dei **REAGENTI ELETTROFILI**, cioè reagenti in grado di subire l'attrazione elettronica.

In generale vale la **REGOLA DI MARKOVNICOV**, che esplica quale sia il prodotto più probabile in una reazione di addizione fra una specie  $\text{HX}$  ed un alchene: l'idrogeno delle specie  $\text{HX}$  si legherà **SEMPRE AL CARBONIO LIBERO PIÙ IDROGENATO POSSIBILE**.



## I GRUPPI FUNZIONALI

Una parte della struttura di una molecola è definita **GRUPPO FUNZIONALE**, la quale è composta da specifici elementi e possiede proprietà caratteristiche, estese a tutti i composti che la includono.

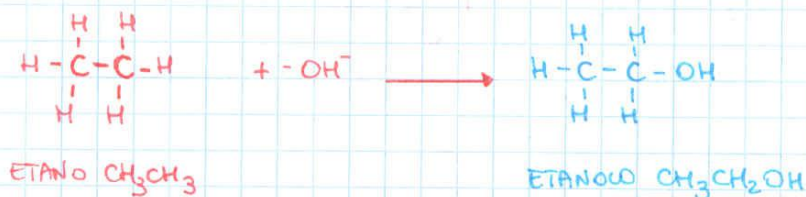
## GLI ALOALCANI (O ALOGENOALCANI O ALOGENODERIVATI)

Sono composti derivanti dagli alcani ai quali è stato sostituito un atomo di idrogeno con un alogeno, quindi con un elemento fra F, Cl, Br, I. Da ora in avanti, per identificare il resto di una generica molecola al quale si lega il gruppo funzionale, verrà usata la dicitura **R-**.

Genericamente gli alogocani si presentano come **R-X** ( $X = \text{Br, F, Cl, I}$ ), ma nel caso in cui vi sia una molecola con legame **C-X**, il carbonio conferisce **POLARITÀ** alla molecola che, seppur lieve, rende il composto suscettibile alla **SOSTITUZIONE NUCLEOFILA**.

## GLI ALCOL

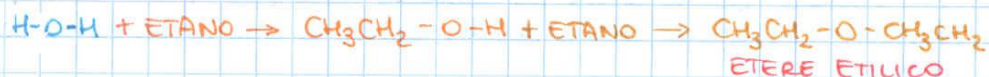
Sono **ALCOL** i composti organici che contengono un **GRUPPO OSSIDRILICO -OH** non direttamente congiunto ad un quello benzilico. La nomenclatura si fa la desinenza **-olo** aggiunta all'idrocarburo al quale si lega in **R-OH**. Ad esempio, se si lega con l'**ETANO**, si ottiene l'**ETANOLO**.



Gli **ALCOL PRIMARI** sono della forma **R-CH<sub>2</sub>-OH**, i **SECONDARI** **R-CH(OH)-** e i **TERZIARI** **R-C(OH)-**. Sono genericamente **SOLUBILI** e si osserva una solubilità **INFINITA** e **COMPLETA** per i composti fino a **C<sub>4</sub>** in solventi polari. Presentano **T<sub>eb</sub>** e **T<sub>ps</sub>** più elevate degli alcani corrispondenti, quindi la loro **SCARSA VOLATILITÀ** è attribuibile ai legami idrogeno che si creano. Hanno un comportamento **AMFOTERO**, ma quando liberano in soluzione ioni le basi o gli acidi corrispondenti, sono talmente elevati da non considerarli acidi o basi.

## GLI ETERI

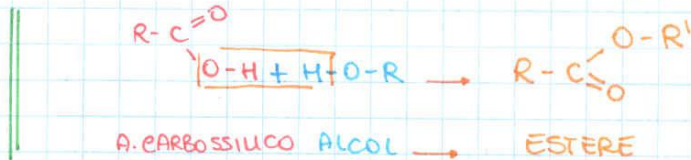
Si ottengono per **DISIDRATAZIONE DI ALCOLI** e sono nella forma **R-O-R'** (i due gruppi R non sono necessariamente gli stessi). Sono largamente usati come anestetici e sono più **VOLATILI** dei composti con pari massa molecolare in quanto non formano ponti a idrogeno, quindi sono simili agli alcani. Sono però molto **SOLUBILI** in acqua, come gli alcol, in quanto l'ossigeno formerebbe un legame a idrogeno. Gli eteri ciclici sono chiamati **ETERI CORONA**. In entrambi i casi, pur avendo un **LIEVE MOMENTO DIPOLARE**, non sono reattivi.





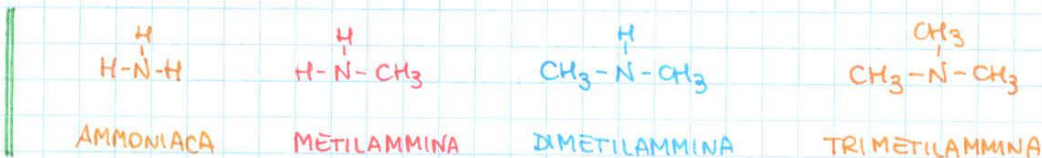
## GLI ESTERI

Il prodotto di una reazione fra acidi carbossilici e alcool si chiama **ESTERE**. Il processo di **ESTERIFICAZIONE** fu studiato da **H.E. FISCHER**, il quale notò che, oltre a far spostare il verso di una reazione verso i prodotti, essi sono i **PRINCIPALI COMPONENTI DEGLI AROMI** (esterificazione + condensazione in un acido).



## AMMINE, AMMINOACIDI ED AMMIDI

Le **AMMINE** derivano dall'**AMMONIACA**  $\text{NH}_3$ , nelle quale gli atomi di idrogeno sono sostituiti da altri gruppi organici. Il gruppo funzionale è  $\text{R}\cdot\text{NH}_2$  e la nomenclatura deriva dall'acido carbossilico cambiando il nome da **-OLICO** a **-AMMINA**.



Le ammine sono generalmente **BASI DEBOLI** e possono estrarre protoni da un **ACIDO DI BRÖNSTED**, avendo un doppietto elettronico libero causa della sua ibridizzazione  $\text{sp}^3$ . Quando invece si comporta da **NUCLEOFILO**, solitamente con un acido carbossilico, si comporta da acido legandosi ad un atomo di carbonio polarizzato.

Essendo dei composti polari, le ammine sono solubili in acqua fino a **6 ATOMI DI CARBONIO**, oltre in solventi meno polari come **ETERE**, **ALCOL** o **BENZENE**. Hanno **T<sub>b</sub> ELEVATE**, poiché formano legami idrogeno intermolecolari, alla pari di composti di massa molecolare analoga, ma più bassi di alcol e acidi carbossilici. Un **AMMINOACIDO** è un acido carbossilico che presenta, nella sua struttura, un **AMMINOGRUPPO** (o **GRUPPO AMMINO**)  $-\text{NH}_2$ . Gli acidi carbossilici, condensandosi con le ammine, danno origine agli **AMMIDI**, con gruppo funzionale  $\text{R}-\text{CONH}_2$  e suffisso dal carbossile **-OLICO** ad **-AMMIDE**.



## ALTRI GRUPPI FUNZIONALI

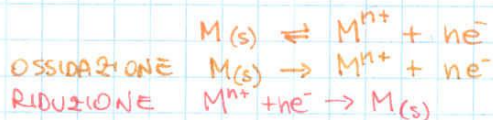
Esiste il gruppo funzionale **NITRILE**  $-\text{C}\equiv\text{N}$ , dei **PEROSSIDI**  $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$ , e gli **EPOSSIDI**, che sono degli **ETERI CICLICI MOLTO REATTIVI** a causa dell'elevata tensione ad anello.



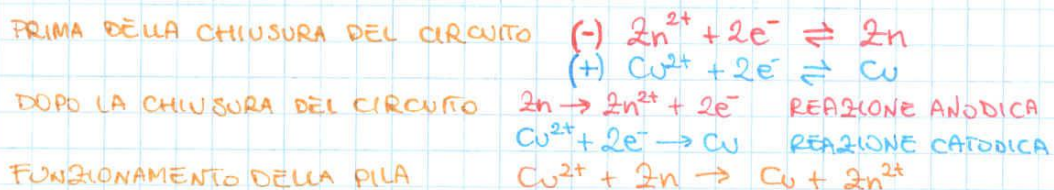
## LE CELLE GALVANICHE

Generalmente, una **CELLA ELETTROCHIMICA** è un dispositivo atto a **PRODURRE CORRENTE ELETTRICA** tramite una reazione chimica spontanea: le **CELLE GALVANICHE** sono celle elettrochimiche che sfruttano queste reazioni spontanee. Una **BATTERIA**, quindi, è un insieme di celle galvaniche in serie il cui **VOLTAGGIO** (**DIFFERENZA DI POTENZIALE VOLT = J·C<sup>-1</sup>**) è dato dalla somma dei voltaggi delle singole celle. Le **CELLE ELETTROLITICHE**, invece, usano l'energia elettrica per produrre una reazione chimica altrimenti non spontanea.

Una cella è formata da un **ANODO<sup>-</sup>**, che per convenzione è il polo dove avviene l'**OSSIDAZIONE**, e un **CATODO<sup>+</sup>**, dove avviene la **RIDUZIONE**; entrambi sono definiti **ELETTRODI** e possono essere messi in comunicazione fra loro o tramite una **MEMBRANA SEMIPERMEABILE** che colleghi i due recipienti contenenti due soluzioni di rispettivi ioni, oppure tramite un **PONTE SALINO**. Una produzione elettrica tramite il trasferimento di soli elettroni è un **CONDUTTORE DI PRIMA SPECIE**; un conduttore di **SECONDA SPECIE** è invece un **ELETTROLITA**, cioè un mezzo che conduce tramite il movimento congiunto di **CARICHE POSITIVE (IONI)** e **CARICHE NEGATIVE (ELETTRONI E IONI)**. Un generico equilibrio metallo-soluzione, dove M = metallo:



La **DIFFERENZA DI POTENZIALE**, che aiuta anche a comprendere la spontaneità di una reazione, dipende dal **TIPO DI METALLO** e dalla concentrazione della soluzione. La prima **PILA** costruita fu la **CELLA DI DANIELL**, costituita da due elettrodi di **ZINCO** e di **RAME** immersi rispettivamente in **SOLFATO DI ZINCO** e in **SOLFATO DI RAME** (conduttore di seconda specie. Se fosse stato immerso direttamente lo zinco nel solfato di rame sarebbe stato di prima specie):



Quindi gli elettroni si liberano dall'anodo lasciando in soluzione lo ione  $Zn^{2+}$ ; poi, passando attraverso il conduttore **GENERANO ELETTRICITÀ** per poi "entrare" nel rame, il quale prende dalla soluzione uno ione  $Cu^{2+}$  e lo fa "attacare" a se stesso aggiungendo i due elettroni di  $SO_4^{2-}$  in eccesso passa attraverso la membrana semi permeabile e si lega allo ione  $Zn^{2+}$  precedentemente liberato, riformando solfato di zinco.

Alla fine del processo, lo zinco si è **OSSIDATO**, liberando in soluzione ioni  $Zn^{2+}$ , e il rame si è **RIDOTTO**.



## LA NOTAZIONE DELLE CELLE

Viene scritta per prima la parte dell'anodo, poi **|| AD INDICARE IL PONTE SALINO O SIMILI**, e poi la parte del catodo. Ad esempio, la pila Daniell è scritta come  $Zn(s) | Zn^{2+}(aq) || Cu^{2+}(aq) | Cu(s)$ .

## L'EQUAZIONE DI NERST

Mentre la reazione tende all'equilibrio,  $\Delta G \rightarrow 0$ , quindi il potenziale della cella diminuisce durante l'uso. In una reazione tipo  $M(s) \rightleftharpoons M^{n+} + ne^-$ , l'equazione identifica la **RELAZIONE FRA IL POTENZIALE E LA CONCENTRAZIONE DEGLI IONI IN SOLUZIONE**.

$$E = E^{\circ} \pm \frac{0.0591}{n} \log [M^{n+}] \quad \begin{array}{l} + \text{ (QUANDO SI RIDUCE)} \\ - \text{ (QUANDO SI OSSIDA)} \end{array}$$

Una forma più generale è data dall'equazione:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[redA]^a [oxB]^b}{[oxA]^c [redB]^d}$$



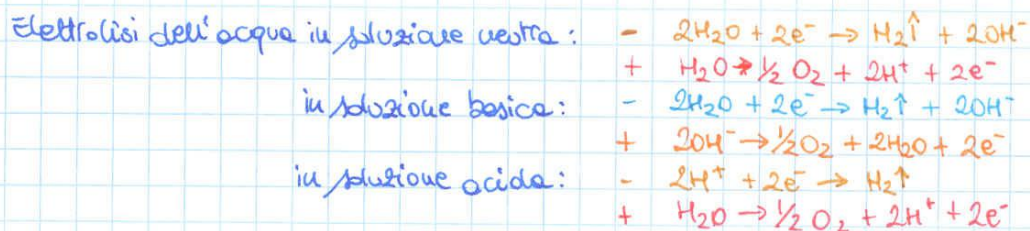
Altre pile inventate sono:

- la PILA DI VOLTA (DISCHI Zn e Cu ALTERNATI E IMMERSI IN NaCl)
- la PILA DI LECLANCHÉ (o PILA A SECCO), con anodo Zn, catodo grafite a contatto con  $MnO_2$ , immersi in un gel di  $NH_4Cl$  e  $ZnCl_2$ 

$$Zn + 2MnO_2 + 2NH_4^+ \rightarrow Zn^{2+} + Mn_2O_3 + 2NH_3 \quad E^{\circ} = +1,51 \text{ V}$$
- la PILA AL LITIO ( $Li \rightarrow Li^+ + e^-$ ,  $MnO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiMnO_4$  in  $LiMnO_2$ )
- l'ACCUMULATORE AL PIOMBO RICARICABILE (ogni cella 2,2V, TOTALE 12-24V)
 
$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4(s) + 2H_2O$$
- l'ACCUMULATORE NiCd ( $Cd(s) | KOH(aq) | Ni(OH)_2(s)$ )
 
$$Cd + 2Ni(OH)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \quad E^{\circ} = 1,3 \text{ V } 3000 \text{ cicli}$$

## L'ELETTROlisi

Mentre nelle celle galvaniche l'anodo era il Polo NEGATIVO CHE SI OSSIDAVA e il catodo il Polo POSITIVO CHE SI RIDUCEVA, nelle celle elettrolitiche l'anodo è il Polo POSITIVO CHE SI OSSIDA e il catodo è il Polo NEGATIVO CHE SI RIDUCE: questo avviene perché, non essendo una reazione spontanea, è necessario fornire energia affinché avvenga l'ELETTROlisi, cioè la promozione di una reazione nel verso di svolgimento non spontaneo. Nell'ELETTROlisi DELL'ACQUA il passaggio di corrente causa la DECOMPOSIZIONE IN OSSIGENO ED IDROGENO GASSOSI.





## TERMODINAMICA E CINETICA CHIMICA

Secondo il **PRINCIPIO DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA**, l'energia non può essere né creata né distrutta, ma solo convertita da una forma all'altra. I **SISTEMI**, intesi come porzioni di spazio dell'oggetto preso in esame, interagiscono con l'**AMBIENTE**: un sistema **APERTO** scambia materia ed energia, un sistema **CHIUSO** contiene una determinata e costante quantità di materia, ma scambia energia con l'ambiente, mentre un sistema **ISOLATO** non ha alcun contatto con l'ambiente. Ogni sistema possiede delle **PROPRIETÀ MASCROSCOPICHE** dipendenti o meno dalle parti del sistema: quelle proprietà dipendenti <sup>non</sup> sono **ADDITIVE** e chiamate **PROPRIETÀ INTENSIVE** (**TEMPERATURA, PRESSIONE, DENSITÀ, CALORE SPECIFICO**, ecc...), quelle dipendenti sono **ESTENSIVE** (**VOLUME, MASSA, CAPACITÀ TERMICA**, ecc...). I trasferimenti di energia avvengono sotto forma di **ENERGIA TERMICA** (moto molecolare), **CHIMICA** (legami e forze intermolecolari) e come **LAVORO** **PRESSIONE-VOLUME** (reazioni chimiche).

L'**ENERGIA**, che è la capacità di compiere un lavoro, è di due tipi: **CINETICA**, se dipende dal movimento di un corpo ( $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ ), o **POTENZIALE**, se legata alle forze attrattive e repulsive tra corpi: questa energia, all'interno di un sistema, indipendentemente dalla percentuale di composizione dell'uno e dell'altro, è identificata come **ENERGIA TOTALE** del sistema. Le variazioni di energia nel sistema si calcolano come differenza di energia dall'inizio alla fine di un processo.

$$\Delta E = E_{\text{FINALE}} - E_{\text{INIZIALE}}$$

L'energia trasferita è il **CALORE**, conseguenza di una differenza di temperatura fra il sistema e l'ambiente immediatamente prossimo. La **QUANTITÀ DI CALORE** richiesta per far aumentare di  $1^\circ\text{C}$  la temperatura di un grammo di sostanza è il **CALORE SPECIFICO** (**CAPACITÀ TERMICA**). Il calore specifico dell'acqua è mediamente  $4,18 \text{ Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$ : tale valore è identificato come **CALORIA**.

Generalmente, delle trasformazioni, sono dette **REVERSIBILI** se è possibile sia la reazione diretta che quella inversa, passando attraverso stati di equilibrio: la variazione di energia, in una **FUNZIONE DI STATO**, è identificata come differenza del punto finale dall'iniziale, senza tener conto del "cammino" percorso; un processo **IRREVERSIBILE** permette un solo senso di reazione definitivo.

Il **PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA** afferma che in un sistema chiuso la variazione di energia interna  $\Delta E$  è uguale alla differenza fra la quantità di energia **ASSORBITA** come **CALORE** e l'energia **LIBERATA** come **LAVORO** (è una funzione di stato):

$$\Delta E = Q - L$$

$$L = P \cdot \Delta V$$

$L > 0, Q > 0$  **ENDOTERMICO**

$L < 0, Q < 0$  **ESOTERMICO**

A **VOLUME** COSTANTE  $L = 0$

$$\Delta E = Q + L = Q + P\Delta V = Q$$

A **PRESSIONE** COSTANTE  $P = 0$

$$\Delta E = Q + L = Q + P\Delta V = Q$$



HA MASSA  
OCCUPA SPAZIO

**MATERIA**

STATI DI AGGREGAZIONE

- SOLIDO** forma e volume proprio
- LIQUIDO** volume proprio e forma contenitore
- GASSOSO** volume e forma contenitore

più piccole particelle  
di un elemento

ELEMENTI  
E ATOMI

**DACTON** 1° ipotesi atomica

Rapporto H e O costante in  $H_2O$   
H = 1 gr O = 8 gr

Proust LEGGE DELLA COMPOSIZIONE COSTANTE

- ogni atomo è unico e ha massa caratteristica
- composto è specifica combinazione atomi
- materia non si crea né si distrugge

**THOMSON** scopre elettrone

studia raggi catodici, RADIAZIONI emesse da una di due piastre con alta differenza di potenziale, dal catodo, carico negativamente.

**MILLIKAN** scopre massa e carica e  
 $1,602 \cdot 10^{-19}$  COULOMB  $9,1 \cdot 10^{-31}$  kg

**MOSLEY** studia atomi con raggi X, con uso di spettrometro di massa, tramite un rivelatore di ioni che catturava gli ioni espulsi perché fortemente ionizzati, scopre la "MASSA MANCANTE", non influente elettronegativamente, il NEUTRONE.

- neutrone ha massa  $\approx$  protone
- neutroni e protoni sono chiamati NUCLEONI.

**ROTHERFORD** bombarda con particelle positive ( $\alpha$ ) una lamina di platino e scopre che 1 su 20.000 viene deviata o respinta. Scopre quindi UNA ZONA DI ALTA DENSITÀ ELETTRONICA, il nucleo, che doveva essere carico positivamente per respingere le particelle  $\alpha$ . Chiamava le particelle positive **PROTONI**.

- scopre anche SPAZIO VUOTO FRA NUCLEI.
- n° protoni = NUMERO ATOMICO Z

- n° neutroni + n° protoni = NUMERO DI MASSA A
- a parità di Z, differenti A = isotopi.
- {isotopi H = DEUTERIO  $^2_1D$ , TRIZIO  $^3_1T$ }.

**TAVOLA PERIODICA**

**PERIODI**: 7, da sinistra in alto a sinistra in basso.

**GRUPPI**: da sinistra a destra; 18, di cui 8 principali.

1° gruppo: **METALLI ALCALINI**: teneri, lucenti, basifondenti, conduttori

2° : " **ALCALINOTERRI**: come sopra

3°-11° : **METALLI DI TRANSIZIONE**: caratteristiche varie.

17° : **ALOGENI** : gas altamente reattivi

18° : **GAS NOBILI** : prevalentemente inerti

metalli: conduttori, malleabili, duttili.

non metalli: opposto metalli.

metalloidi: proprietà fisiche metalli, chimiche non metalli.