



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO : 487

DATA : 03/10/2013

A P P U N T I

STUDENTE : Rinaldi

MATERIA : Chimica

Prof. Rosalbino

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

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

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

Introduzione

La chimica è una materia fenomenologica che studia la **MATERIA** e le sue **trasformazioni**, nonché tutto ciò che ci circonda.

Queste possono dirsi sia **chimica** e interessante la trasformazione della materia, **autochimica** e riguardano il trasferimento di materia sotto forma di **cariche elettriche**.

Ciò che è più interessante però sono le porzioni di materia che trovano impiego in campo tecnologico (messe durate?).

Esistono 4 tipologie di materiali, in senso generale:

- 1 NAUICI
- 2 AEROSPAZIALI
- 3 CEMENTI
- 4 FARMACI

Se andiamo a considerare invece i settori tecnologici di interesse in cui i materiali vengono utilizzati allora la suddivisione è molto più ampia abbiamo i materiali per l'elettronica (semiconduttori) (Si, Ge)

- 2 per i Campi
 - automobilistico
 - aeronautico/aerospaziale
- 3 in campo civile/edile (ACCIAI, CEMENTO CALCESTRUZZE)
- 4 in campo biomedico (Ti e leghe di Ti)

Qualunque materiale o classe di materiali che si considerano è formato dall'**ELEMENTO CHIMICO**: def. è il tipo di materia più semplice, con proprietà fisiche e chimiche esclusive. Esso è costituito da una sola specie di atomo. Perciò non può essere scomposto in un tipo di materia più semplice con metodi fisici o chimici. A livello macroscopico quindi, non si può "scendere" sotto al livello dell'elemento.

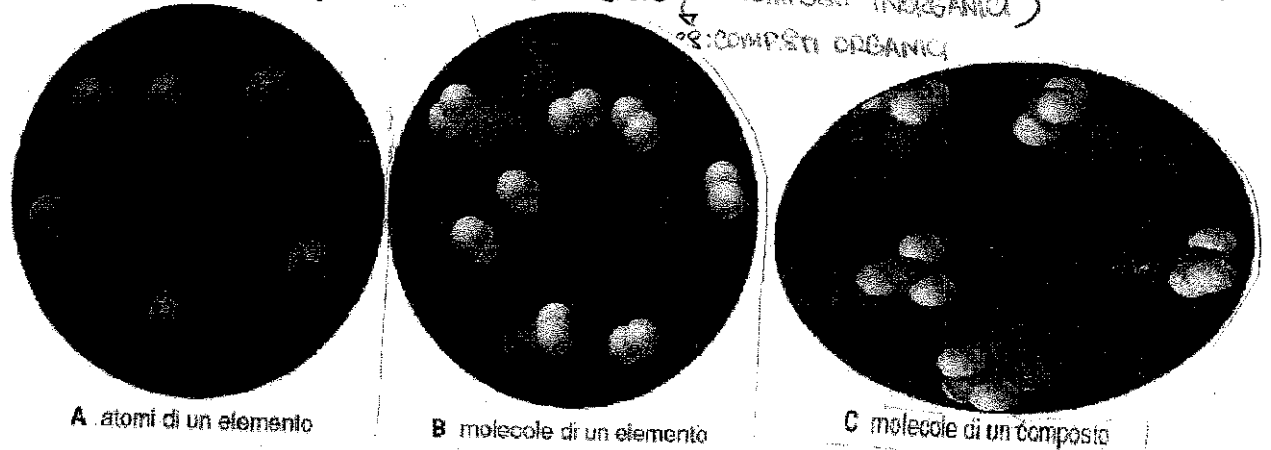
Tuttavia più elementi chimici possono combinarsi e dare origine a delle sostanze più complesse detti **COMPOSTI CHIMICI**.

L'elemento ch. co, a livello microscopico, può essere formato da **atomi** (la massa propria degli at.)

Per **MOLECOLA** si intende un'unità strutturale indipendente costituita da due o più atomi legati chimicamente tra loro. Il legame chimico che giustifica l'esistenza delle molecole è il **legame covalente**.

Si definisce **COMPOSTO CHIMICO** un tipo di materia costituito da due o più elementi diversi che sono legati chimicamente tra loro. Esso può essere costituito da molecole (composto molecolare) o da atomi, leghe metalliche, ioni positivi e negativi (es. cloruro di sodio) **COMPONENTI INORGANICI**

es. **COMPONENTI ORGANICI**



A. atomi di un elemento

B. molecole di un elemento

C. molecole di un composto

Gli elementi del 18° gruppo sono dotati di una reattività chimica molto molto bassa. Pur essendo Gas, a differenza di altri Gas elementari come l'H, l'O, il F, e il Br, non sono formati da molecole, ma da atomi. Il C e il B sono invece formati da atomi.

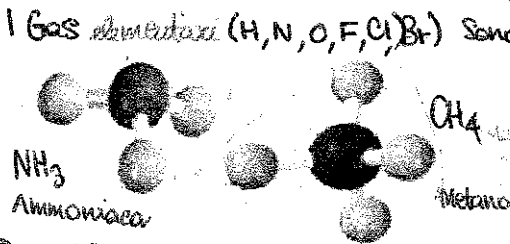
domanda: allo configurazione elettronica degli atomi

1																	VIIA 17	VIIIA 18
2																	VIIA 17	VIIIA 18
3																	VIIA 17	VIIIA 18
4																	VIIA 17	VIIIA 18
5																	VIIA 17	VIIIA 18
6																	VIIA 17	VIIIA 18
7																	VIIA 17	VIIIA 18

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

10
10⁻² = 1
10⁻³ = 1

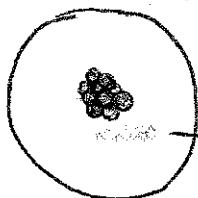
Una miscela è costituita da almeno 2 atomi in proporzioni definite e costanti, legati da forze chimiche (legame covalente).
 Queste possono essere biatomiche (2 atomi) → H₂, N₂, O₂, Br₂, HCl, CO
 Poliatomiche (più atomi) → O₃, H₂O, NH₃, CH₄



Unicamente che possiede molecole triatomiche

* gran parte dei composti chimici molecolari

Struttura dell'atomo



Attorno al nucleo si muovono gli ELETTRONI

PROTONI + NEUTRONI = NUCLEONI

$$R_{\text{nucleo}} = 10^{-15} \text{ m}$$

$$R_{\text{atomo}} = 10^{-10} \text{ m}$$

Il nucleo è 100 mila volte più piccolo dell'atomo e il raggio nucleare (supposto sferico) è circa 10^{-15} m = r_{nucleo}
 dell'atomo (" ") " " " 10^{-10} m = r_{atomo}

nel nucleo è concentrata la quasi totalità della massa di tutto l'atomo →

Esempi di isotopi (molteplici), elementi polisotopici

① $^{12}_6\text{C}$ $^{13}_6\text{C}$ $^{14}_6\text{C}$

un atomo di carbonio-12 Carbonio 13 Carbonio 14 (radioattivo) si usa per la datazione dei reperti archeologici

→ Sono 3 le naturali

② $^{235}_{92}\text{U}$ $^{238}_{92}\text{U}$

un atomo di uranio-235 un atomo di uranio-238

come il 99% di tutti gli atomi di C presenti in natura, sono $^{12}_6\text{C}$ meno dell'1% $^{13}_6\text{C}$ e $^{14}_6\text{C}$

③ $^{16}_8\text{O}$

un atomo di ossigeno-16

④ isotopo di H

Pochi sono invece gli esempi di elementi monoisotopici (formati da 1 solo isotopo):

① F 19

In tutti gli elementi polisotopici vi è sempre un elemento che è molto più abbondante degli altri.

Si definisce MASSA ATOMICA RELATIVA il rapporto tra la massa atomica assoluta (massa dell'atomo di un determinato elemento chimico) e l'unità di massa atomica (u.m.a. = $\frac{1}{12}$ massa di un atomo dell'isotopo $^{12}_6\text{C} = 1.6605 \cdot 10^{-24}$ g, detta anche Dalton)

La massa atomica relativa quindi ci dice quante volte la massa di 1 singolo atomo di un determinato elemento chimico è superiore all'unità.

isotopo ^1_1H ^2_1H ^3_1H $A = M.A.R. = \frac{M.A.A.}{u.m.a.} = \frac{M.A.A.}{1.6605 \cdot 10^{-24}}$

Si definisce NUMERO DI AVOGADRO non

$NA = \frac{1}{1.66 \cdot 10^{-24}} = 6,022 \cdot 10^{23}$

altro che l'inverso della unità di massa atomica relativa (uma, Dalton)

Per determinare la massa e l'ottimo di un singolo atomo, di un qualunque elemento chimico si moltiplica la massa atomica relativa per l'u.m.a.

MASSA ATOMICA ASSOLUTA = MASSA ATOMICA RELATIVA \cdot u.m.a. dell'atomo dell'isotopo più abbondante

Si definisce MOLE la quantità di sostanza contenente tante unità elementari (atomi, molecole, ioni) quanti sono gli atomi contenuti in 12 grammi di $^{12}_6\text{C}$, nonché un numero di Avogadro di particelle

Quindi è la q.t.tà in grammi di una sostanza numericamente uguale alla sua massa atomica relativa se si tratta di un elemento chimico, oppure alla sua massa molecolare se si tratta di un composto, oppure alla sua massa formula se si tratta di un composto di ioni + e-

Si definisce MASSA MOLARE la massa di una mole di sostanza, q.t.tà in grammi numericamente uguale a una mole di sostanza.

$M = \frac{m(g)}{n(mol)}$

Queste si approssimano all'insieme se possibile.

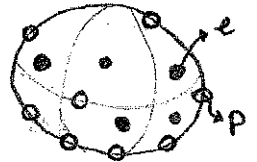
Una mole di una sostanza, avrà un numero di Avogadro di particelle che la cost.

Modelli atomici

Diversi modelli atomici sono stati elaborati nel corso dei secoli con lo scopo di spiegare il comportamento degli elettroni e di conseguenza dell'intero atomo.

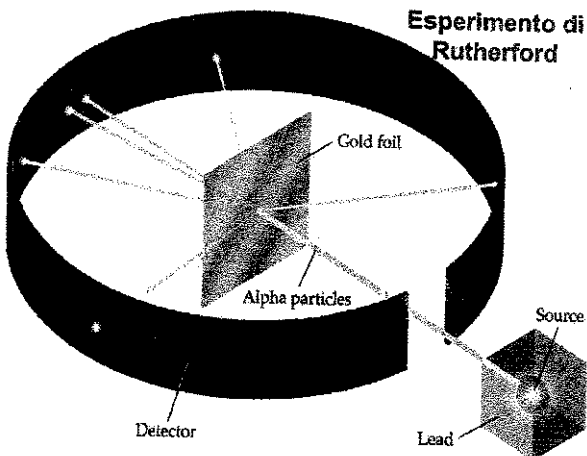
Inizialmente questi sono stati elaborati per il solo atomo di H, il sistema più semplice. Per arrivare poi al modello quantomeccanico, quello ritenuto più attendibile, esteso, anche se con qualche difficoltà, agli atomi poliatomici.

Il 1° modello atomico di cui si parla risale al 1897 e si deve a J.J. THOMSON. Egli riteneva che l'atomo fosse costituito da una distribuzione uniforme di cariche $+e$ e $-e$ che fosse sferica: (I neutroni non erano ancora stati scoperti)



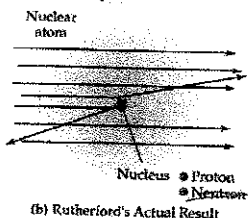
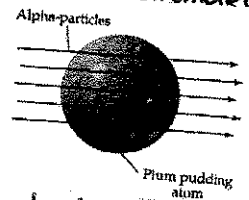
Le $q+$ erano distribuite sulla superficie dell'atomo, quelle all'interno dell'atomo stesso. Questo portava che $q+ = q-$ e che l'atomo nel suo complesso fosse un sistema elettricamente neutro.

A sostegno del suo modello, Thomson elaborò una teoria molto complessa rimasta in auge fino al 1911 quando il fisico RUTHERFORD compì un esperimento per la verifica della veridicità del modello atomico: l'esperimento della fogliolina d'oro.



1. lamina d'oro, molto sottile, in modo che il numero di atomi sia relativamente basso;
2. particelle α (che bombardano la 1.) monoenergetiche (tutte con la stessa E) emesse da una "Fonte di He (^4_2He)";
3. sorgente radioattiva (Ra) incapsulata in una;
4. scatola di Pb (che schermi β e γ). Su una parete di questa vi è un foro molto sottile così da far uscire un fascio COLLIMATO di 2. (avente un'unica direzione);
5. un rivelatore di particelle α circonda la 1. (è un SCINTILLATORE messo a punto): uno schermo rivestito di ZnS (solfuro di zinco). Questo, colpito dalle 2. emette luce.

Se il modello atomico di Thomson fosse stato corretto, il fascio di particelle α , emesse dalla sorgente, avrebbe dovuto attraversare la lamina d'oro indisturbato, e queste non avrebbero modificato la loro traiettoria iniziale. Sarebbe molto piccolo.



Quello che invece si osserva è che molte particelle α attraversano la fogliolina d'oro indisturbate; tuttavia, ce ne sono alcune che, al contrario, attraversano la fogliolina d'oro modificando in modo sostanziale la loro traiettoria iniziale, emergono quindi con deviazioni anche per angoli molto grandi (si parla di diffusione o SCATTERING). e alcune ancora che non riescono nemmeno ad attraversare la fogliolina d'oro perché respinte all'indietro (si parla di retrodiffusione o BACKSCATTERING).

Visti i risultati Rutherford si rende conto che il modello atomico di Thomson non era adeguato e ne elabora un nuovo. L'atomo era costituito da una regione centrale, il nucleo, (dove c'erano le $q+$ e successivamente anche le $q-$), gli elettroni si muovevano su orbite circolari. Per lui quindi tutte le energie erano consentite agli elettroni → orbite e le

È noto dalla meccanica classica, che un corpo che compie una traiettoria circolare è soggetto a un'accelerazione cosiddetta accelerazione centripeta. Anche l'elettrone quindi, che si muove su un'orbita circolare, è soggetto. Però l'elettrone è una particella elettricamente carica.

Secondo le leggi dell'elettromagnetismo ^{classico} una particella carica, soggetta a una accelerazione o a una decelerazione, irradia E sotto forma di onde elettromagnetiche. Questa E è direttamente proporzionale al quadrato dell'accelerazione o decelerazione che subisce la q, pertanto l'e durante il suo moto intorno al nucleo avrebbe dovuto perdere E irradandola progressivamente al nucleo, avrebbe pertanto dovuto avvicinarsi progressivamente al nucleo stesso, distruggendone la stabilità. Tuttavia nuclei e atomi sono stabili (se escludiamo esempi dell'E superattivo. In quel caso? l'instabilità è dovuta ad altri motivi).

Quindi il modello di Rutherford decade. Ne sussegue un periodo di stasi finché BOHR getta le basi di quello che sarà il modello quantomeccanico e sarà aiutato successivamente da SOMMERFELD.

Egli introduce il concetto di stato stazionario: secondo Bohr l'unico e dell'atomo di H si muove su orbite circolari, però non tutte le orbite (e quindi le E) sono ammesse, soltanto quelle orbite caratterizzate da un valore ben determinato di E.

Definisco l'E di ciascuno di questi stati stazionari: quantizzata (perché ben determinata).

Se l'e si trova in uno qualunque di questi stati stazionari, a differenza del modello atomico di Rutherford, non irradia E sotto forma di onde elettromagnetiche, non perde quindi E durante il suo moto intorno al nucleo, non si avvicina quindi al nucleo con traiettorie a spirale cadendo sul nucleo stesso. [per Bohr non avviene ciò che è affermato dall'elettromagnetismo classico].

L'E degli Stati Stazionari è

$$E_n = -R_H$$

$$R_H = k^2 \frac{(2\pi^2 m e^4)}{h^2}$$

Costante di Rydberg

massa dell'elettrone

Costante di Planck $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

carica dell'e

Secondo Bohr, gli stati stazionari, per essere tali, devono soddisfare la condizione di quantizzazione di momento angolare dell'e che si muova in uno qualunque di questi stati stazionari.

$$m v r = n \left(\frac{h}{2\pi} \right)$$

massa e velocità

momento angolare dell'e

raggio dell'orbita circolare su cui si muove l'e che rappresenta lo stato stazionario

deve essere un multiplo n di h

Se l'e si trova in uno qualunque di questi stati stazionari, purché soddisfi questa condizione, non irradia E sotto forma di onde elettromagnetiche e non perde quindi E.

Ognuno di questi stati stazionari ha un valore ben definito, del 2° grado di E lo si calcola con questa espressione.

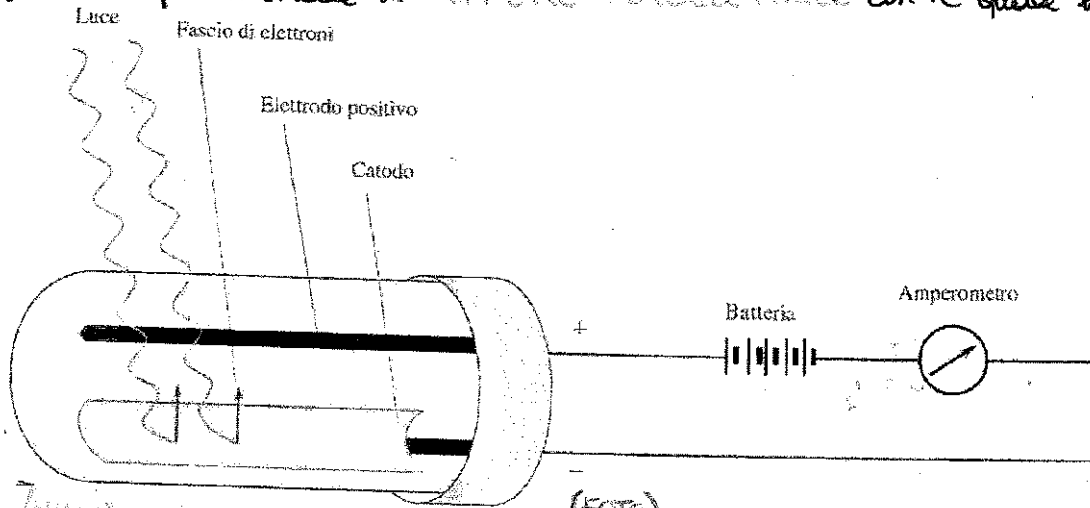
Secondo Bohr-Sommerfeld infatti l'elettrone si muove su un'orbita (circolare o ellittica che sia), compie quindi una traiettoria nel suo moto intorno al nucleo.

Secondo la meccanica classica, la traiettoria è l'insieme dei punti che rappresentano le posizioni occupate da un corpo durante il suo moto. È proprio in questo punto che de BROGLIE con le sue ipotesi sconvolge la fisica classica, riprendendo un'ipotesi affermata anni prima da Planck: la luce non ha soltanto una natura ondulatoria ma anche una corpuscolare; quindi lui ritiene che la luce sia costituita da particelle dette quanti. Successivamente il termine quanti verrà sostituito da Lewis con fotone negli anni venti.

Questi quanti, secondo Planck, hanno una ben determinata Energia, l'E è direttamente proporzionale alla ν della radiazione elettromagnetica che costituisce la luce

$$E = h\nu$$

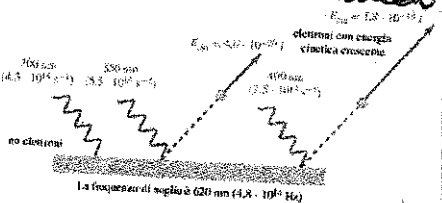
L'ipotesi di Planck è stata verificata sperimentalmente mettendo a punto un'apparato sperimentale: l'EFFETTO FOTOELETTRICO con il quale ha ricevuto il Nobel per la fisica.



Il tubo è in un vuoto in cui viene creato il vuoto. All'interno ci sono due lamine metalliche: il CATODO (in materiale fotosensibile) e l'ANODO (carica + meno perché collegata al polo + di una batteria esterna al tubo). Gli elettroni emessi vengono raccolti dall'anodo. La batteria è collegata ad un amperometro (misuratore di intensità di corrente).

Si fa incidere sul catodo un raggio di luce (rad. elettromagnetiche) e si vede se l'ampereometro misura un'intensità di corrente elettrica (ovvero se gli elettroni che dal catodo raggiungono l'anodo).

Sperimentalmente si osserva che se l'E dei quanti di luce ipotetica è inferiore a un valore detto soglia, con l'ampereometro non si misura alcuna intensità di corrente, quindi il catodo non emette elettroni (l'ampereometro la misura se invece è > alla soglia).



Se invece è > alla soglia, tanto > quanto > è l'energia incidente. Gli elettroni verranno emessi dal C, con un'energia cinetica che dipende dalla frequenza di luce incidente (legame con cui è vincolato all'energia).

Comportandosi come onda tuttavia non è possibile determinare con estrema precisione la posizione dell'e così come si farebbe con un corpo macroscopico. Non potendo definire istante per istante la ^{occupata} posizione e nel suo moto intorno al nucleo, non posso nemmeno definire un'orbita.

Vista questa difficoltà Heisenberg enuncia il PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE:

$$\Delta(mv) \Delta x \geq \frac{h}{4\pi}$$

il prodotto dell'incertezza di

quantità di moto dell'e

e posizione dell'e istante per istante nel moto intorno al nucleo

Analicamente

Esso afferma che se riesco a determinare il valore di ^{cost} (mv) o di v , commetto un errore grande sulla determinazione della posizione e viceversa.

Esso è valido per i corpi microscopici mentre perde di significato per quelli macroscopici.

Esempi:

CORPI MICROSCOPICI

Elettrone, $m = 10^{-30} \text{ kg}$ che si muova $v = 1 \text{ ms}^{-1}$

$$\Delta v = 10^{-10} \text{ ms}^{-1} \text{ (piccolo)}$$

$$\Delta(mv) = 10^{-30} \text{ kg} \cdot 10^{-10} \text{ ms}^{-1} = 10^{-40} \text{ kg ms}^{-1}$$

$$\text{P.H. } \Delta x \approx \frac{h}{\Delta(mv)} \approx \frac{10^{-34} \text{ Js}}{10^{-40} \text{ kg ms}^{-1}} \approx 10^6 \text{ m} = 1000 \text{ km}$$

spaventosamente alto!

CORPI MACROSCOPICI

Palla di $m = 1 \text{ kg}$ che si muova alla $v = 1 \text{ ms}^{-1}$

$$\Delta v = 10^{-10} \text{ ms}^{-1} \text{ (incertezza/errore piccolo)}$$

$$\Delta(mv) = 1 \text{ kg} \cdot 10^{-10} \text{ ms}^{-1} = 10^{-10} \text{ kg ms}^{-1}$$

$$\text{P.H. } \Delta x \approx \frac{h}{\Delta(mv)} \approx \frac{10^{-34} \text{ Js}}{10^{-10} \text{ kg ms}^{-1}} \approx 10^{-24} \text{ m (trascurabile)}$$

Non conoscere con precisione ^{la posizione dell'e} istante per istante, dobbiamo parlare di probabilità di trovarlo in un ^{istante} punto in un istante durante il suo moto, non si può più parlare di certezza. La fisica classica, basata su un concetto di certezza, decade e non vale più per l'e. Nasce una nuova fisica, di natura probabilistica, chiamata **MECANICA QUANTISTICA**. Elaborata da H. e Schrodinger a partire dall'atomo di H.

Heisenberg ha utilizzato un approccio matematico;

SCHRÖDINGER

Questo, dato che l'e si comporta come un'onda, ha un'intuizione:

l'eq. delle onde della meccanica classica, detta **EQ. NE DELLE CORDE VIBRANTI** (di D'ALEMBERT) e la applica all'e opportunamente modificata. Ottiene così un'eq. che porta il suo nome: **EQ. NE di SCHRÖDINGER**.

non è un'eq. no quadratica

$$\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2} \right) (E - V) \psi = 0$$

eq. differenziale o di derivata parziale o di 2° ordine

introdotta da S. senza alcun significato fisico (che invece ha il quadrato)

Energia totale dell'e = $E_{tot} = E_{cin} + E_{pot}$
 E_{cin} dovuta al moto dell'e intorno al nucleo
 E_{pot} dovuta all'interazione elettrostatica elettrone/nucleo
 e in questo caso attrattiva.

questa rappresenta la probabilità di trovare l'e a un determinato istante in un volume infinitesimo di spazio (dell'e) nell'intorno di un pt di coordinate (x, y, z) , quindi specifico. Questo è soggetto a una **condizione di normalizzazione**:

$$\int_V |\psi|^2(x, y, z) dV = 1$$

l'integrale esteso a tutto lo spazio nello dens di pr. vale 1

Ciascuno di questi numeri quantici definisce per determinate caratteristiche dell'orbitale

- n è in relazione con le dimensioni e l'energia dell'orbitale
(compare infatti nell'espressione dell'Etot dell'e - eq. ne Sch)
Quindi, al crescere di n , crescono dimensioni ed energia.
- l è in relazione con la forma dell'orbitale (geometria)
A seconda del valore di l , vi saranno orbitali di forma diversa:
 - * $l=0$ → SFERICA
 - * $l=1$ → ELICOIDALE (forma di 8)
- m è in relazione con l'orientazione dell'orbitale nello spazio
 - * $l=0; m=0$ → NESSUNA, ISOTROPA (non ha orientazione preferenziale)
l'orbitale non è ANISOTROPO (con orientazione preferenziale nello spazio)
 - * $l=1; m=+1$
 $m=0$
 $m=-1$ } → 3 orbitali DEGENERI in 3 DIREZIONI
- $m_s \rightarrow$

Dato che l $[0, (n-1)]$ (nonché un numero di valori) dobbiamo pensare che \exists di orbitali, con geometrie diverse. In realtà, per tutti gli elementi chimici finora conosciuti, sono sufficienti 4 tipologie differenti di orbitali; sono in grado di ospitare tutti gli e di vari sistemi atomici conosciuti

- * $l=0$ → orbitali S (sferici)
- * $l=1$ → " P
- * $l=2$ → " d
- * $l=3$ → " f

In realtà esisterebbero anche $l=4$ → " g
 ma le lettere si riferiscono all'intensità delle righe spettrali degli SPETTRI DI EMISSIONE.

tuttavia questi sono sempre vuoti per i sistemi atomici conosciuti finora

Secondo il modello quantomeccanico, per un determinato valore di n , il numero massimo di orbitali è n^2 , e n^2 caratterizzati da quel valore di n .

Tutti gli orbitali caratterizzati dallo stesso valore di n definiscono quello che viene detto livello energetico, livello elettronico / strato elettronico (e quindi si dice che appartengono allo stesso strato elettronico)

- $n=1$ → liv. energetico K (numero orbitali 1)
- $n=2$ → " L (orbitali 4)
- $n=3$ → " M (orbitali 9)
- $n=4$ → " N (orbitali 16)

Il valore di n però, per i sistemi atomici conosciuti, non è di 4, arriva a 7.

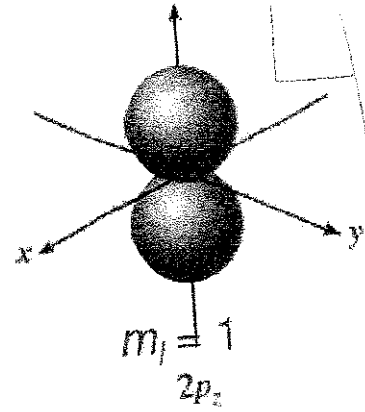
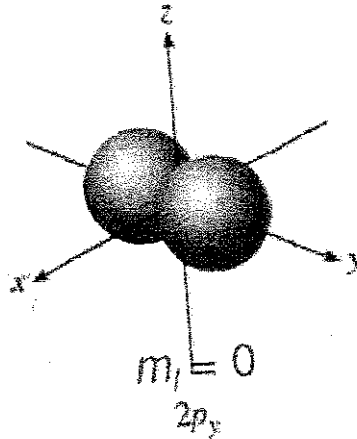
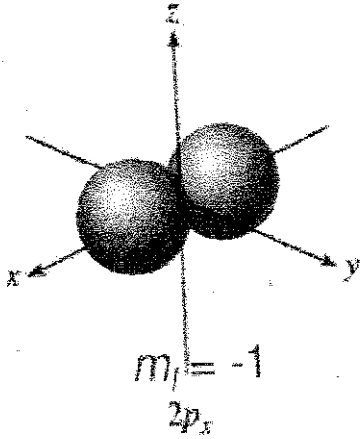
- $n=7$ → " Q

Questi valori di n corrispondono ai 7 periodi della tavola periodica.

Il numero massimo di elettroni, per un determinato valore di n , che possono essere contemporaneamente ospitati in tutti gli orbitali caratterizzati da quel valore di n , è $2n^2$.

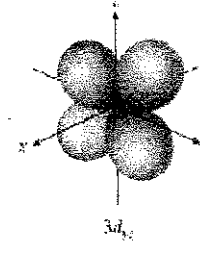
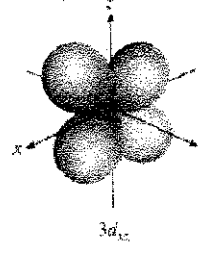
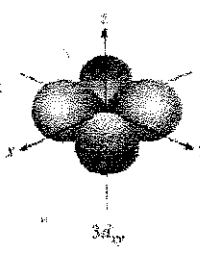
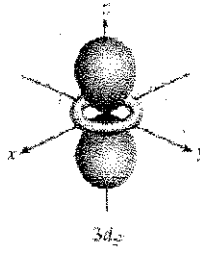
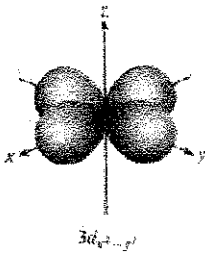
Si parla di e ospitati negli orbitali, ma visto che la probabilità è superiore al 90%, siamo abbastanza sicuri che vi sia l'e all'interno di un certo orbitale.

ORBITALE P $\rightarrow l=1$



hanno forma dicoidale, ma una diversa orientazione quindi diverso m_l

ORBITALE D $\rightarrow l=2$



$m_l = -2$

$m_l = -1$

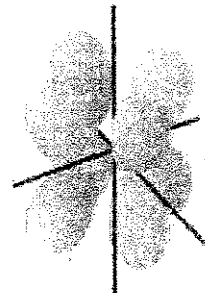
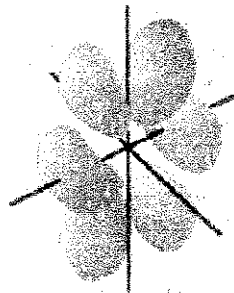
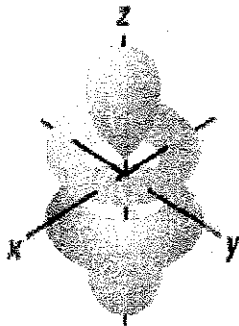
$m_l = 0$

$m_l = 1$

$m_l = 2$

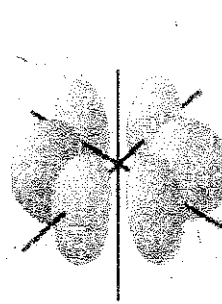
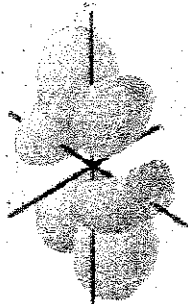
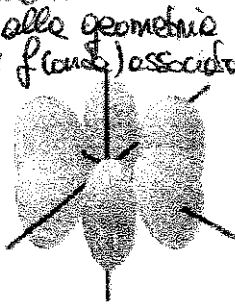
hanno una geometria più complessa e non hanno tutti la stessa forma, oltre ad avere diverse orientazioni.

ORBITALE F $\rightarrow l=3$



espressione analitica
relativa alla geometria
(non alle funzioni) associate

\neq forma
 \neq orientazione



Electrone addizionale nello stesso orbitale
 Un elettrone addizionale innalza l'E dell'orbitale mediante repulsioni interelettroniche.

Electroni addizionali negli orbitali interni
 Gli elettroni interni schermano gli elettroni esterni più efficacemente di quanto non facciano gli elettroni presenti nello stesso sottolivello.

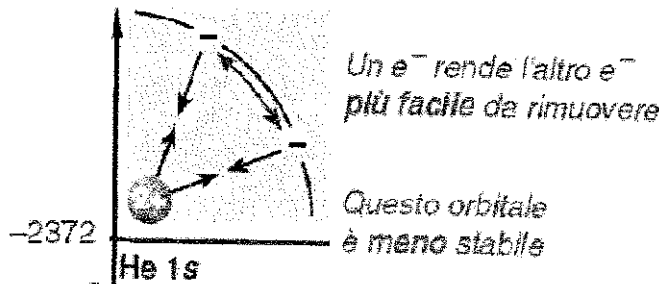
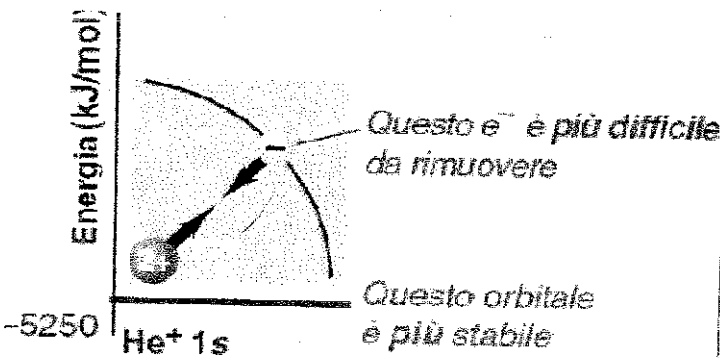
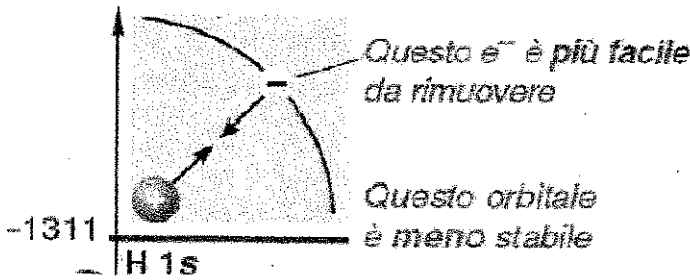
La schermatura porta a definire la carica nucleare effettiva, che rappresenta la reale forza di attrazione, di natura elettrostatica, esercitata dal nucleo sugli e, in particolare sugli e più esterni.

$$Z_{eff} = Z - S \rightarrow \text{costante di schermo}$$

numero atomico
 (= di protoni nel nucleo)

Questo dipende dal numero di e presenti negli orbitali più interni dell'atomo. Cresce al crescere del numero degli e

Entrò in crisi così il modello quantomeccanico di Schrödinger e Heisenberg. Questo però viene poi ripreso da Azim e For e, per tener conto di questo fenomenologia, apportano delle modifiche sostanziali ed elaborano una nuova teoria che si chiama metodo delle approssimazioni successive. Questo è la teoria quantistica estesa agli atomi a più elettroni. Questi fenomeni, da un punto di vista pratico



Esempi dell'effetto della carica nucleare:
 H, 1s, il protone del nucleo esercita solo una certa attrazione elettrica. L'orbitale avrà E = -1311 kJ/mol

He, 1s, 2s? Immagino di rimuovere uno e⁻ (2s) dei due elettroni e ottengo H. L'attrazione che il nucleo esercita sull'e⁻ è > rispetto all'atomo di H perché la carica nucleare è doppia.

Questo porta a una diminuzione dell'E dell'orbitale E = -5250 kJ/mol quindi risulta più stabile.

Questi valori col segno +, rappresentano l'energia che bisogna fornire al sistema per rimuovere l'e⁻ presente. Nell'He è quindi più difficile da rimuovere rispetto all'atomo di H.

He 1s Vi sono 2 elettroni (entrambi carichi +) che tendono così a respingersi (repulsioni elettrostatiche). Queste si ripercuotono sull'attrazione che il nucleo esercita sull'e⁻ diminuendo l'intensità dell'attrazione elettrostatica esercitata dal nucleo sugli e. Gli e⁻ è come se si schermassero vicendevolmente nei confronti dell'attrazione esercitata dal nucleo. A causa di queste repulsioni, l'E dell'orbitale è elevata E = -2372.

Le repulsioni tendono a innalzare l'E dell'orbitale.

Eliminando invece in He un e⁻ le repulsioni non ci sono più e l'attrazione che il nucleo esercita sull'unico e rimasto è più intensa (< E dell'orbitale).

Maggiore stabilità implica < contenuto E. L'orbitale 1s per l'atomo di He è meno stabile rispetto all'1s di He.

>E <stabilità!

18 numero di l che complessivamente possono essere occupati sono 18, e 18 sono gli elementi chimici conosciuti.
 Si possono ora costruire le configurazioni elettroniche degli elementi.
 Sulla base della tipologia di orbitali più esterni dell'atomo che sono occupati dagli ultimi e^- , si possono suddividere tutti gli elementi della tavola periodica in 4 gruppi.

gli e^- degli orb. più esterni si collocano in orb. di tipo S.

LANTANIDI

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
140.1	140.9	144.2	(145)	150.4	152.0	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173.0	175.0

ATTINIDI

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
232.0	(231)	(238.0)	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)

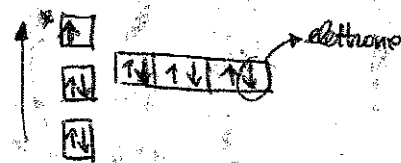
gli elettroni più esterni si chiamano anche elettroni di legame / valenza

H: $1s^1 \rightarrow$ num. elettroni nell'orbitale
 $l = 0$

Ne: $1s^2 2s^2 2p^6 \rightarrow$ tutti gli orbitali sono SATURI (compiti)

A livello internazionale è riconosciuto la SIMBOLOGIA DI LEWIS (Lius)

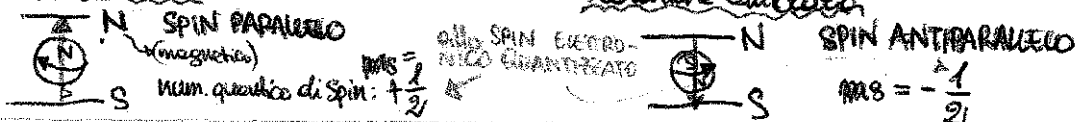
Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$



Occupazione degli orbitali nei primi 10 elementi, da H a He

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H $1s^1$	He $1s^2$	Li $1s^2 2s^1$	Be $1s^2 2s^2$	B $1s^2 2s^2 2p^1$	C $1s^2 2s^2 2p^2$	N $1s^2 2s^2 2p^3$	O $1s^2 2s^2 2p^4$	F $1s^2 2s^2 2p^5$	Ne $1s^2 2s^2 2p^6$

L'elettrone si muove intorno al nucleo perché soggetto a questa attrazione nucleare di tipo elettrostatico (dovuta ai protoni).
 L'elettrone però ruota anche su se stesso, questa rotazione può essere in senso orario e antiorario, quindi al campo magnetico prodotto dal moto dell' e^- e attorno al nucleo si aggiunge un campo magnetico supplementare e stato richiesto un quarto numero quantico di spin. Questo può assumere solo valori frazionari ($\pm \frac{1}{2}$) che saranno \neq a seconda che la rotazione avvenga in senso orario o antiorario.
 Il campo magnetico è un vettore e quindi vi è anche la rotazione magnetica di spin che può avere due direzioni:



La Simbologia di Lewis è una rappresentazione che obbedisce al PRINCIPIO di ESCLUSIO

NE di PAULI :

Considerato un qualunque orbitale (occupato da entrambi gli elettroni) esso non può contenere più di due elettroni e questi devono avere direzioni di spin opposte. Non possono quindi essere caratterizzati dagli stessi valori per tutti e 4 i numeri quantici, ci deve essere almeno un numero quantico che differisca per i 2 elettroni, l'unico che può differire è lo spin (che caratterizza il moto dell'e su se stesso)

I due elettroni a spin opposto si dicono accoppiati ↑↓
L'accoppiamento di spin si può dimostrare rifacendosi alla teoria quantistica, esso è un accoppiamento attrattivo che contrasta le repulsioni elettrostatiche degli elettroni che sono entrambi carichi negativamente.
Con gli spin accoppiati l'orbitale vede diminuito la sua E e quindi aumentata la sua stabilità.

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA INTERNA 1s²

Z	Elemento	Configurazione interna	2s	2p	Principio di Hund
3	Li	[He]	↑		
4	Be	[He]	↑↓		
5	B	[He]	↑↓	↑	
6	C	[He]	↑↓	↑ ↑	
7	N	[He]	↑↓	↑ ↑ ↓	
8	O	[He]	↑↓	↑↓ ↑ ↓	
9	F	[He]	↑↓	↑↓ ↑↓ ↓	
10	Ne	[He]	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	

2° PERIODO: elettroni di legame / valenza che entrano in gioco nella formazione dei legami chimici

OSS
C → i 2 e più esterni anziché occupare il primo degli orbitali 2p, ne occupano 2. Tutti obbediscono al PRINCIPIO di HUND: negli orbitali DEGENERI (ISONEDEGENICI) gli elettroni cercano di rimanere spinti in modo da occupare il maggior numero di orbitali DEGENERI vengono occupati tutti singolarmente da elettroni con spin parallelo (condizioni che soddisfanno il minimo di E) e solo successivamente da altri elettroni che si accoppiano con i precedenti.

Le attrazioni elettrostatiche sono inversamente proporzionali al quadrato della distanza. Per cui se gli e occupano orbitali diversi, saranno più distanti tra loro e quindi le interazioni elettrostatiche repulsive saranno meno intense. Si dispongono in modo da risultare spinti proprio per ridurre per quanto possibile la repulsione elettrostatica degli elettroni stessi (sarebbero più intense se occupassero lo stesso orbitale) e E degli orbitali diminuisce.
Quando tendono ad esaurirsi gli orbitali degeneri, e tutti gli e tendono ad occupare un orbitale, ponendosi con spin parallelo, li occupano con spin anti parallelo.

Ci sono poi elementi di metalli di transizione che presentano delle apparenti anomalie nella loro configurazione elettronica.
OSS (Cr) 4s¹3d⁵ → l'orbitale 4s dovrebbe ospitare 2 e perché ha un E più basso dell'orb. 3d. Perché? Perché presenta una maggiore stabilità e minore contenuto Energetico.
(Cu) 4s¹3d¹⁰ → dovrebbe essere 4s²3d⁹ perché? se gli orbitali 3d sono saturi, e più stabili.

Diagrammi parziali degli orbitali e configurazioni elettroniche* per gli elementi del Periodo 4

Numero atomico	Elemento	Diagramma parziale degli orbitali (orbitali 4s, 3d, 4p)	Configurazione elettronica completa	Configurazione elettronica condensata
19	K	4s: ↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹	[Ar] 4s ¹
20	Ca	4s: ↑↓	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ²	[Ar] 4s ²
21	Sc	4s: ↑↓, 3d: ↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹	[Ar] 4s ² 3d ¹
22	Ti	4s: ↑↓, 3d: ↑↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ²	[Ar] 4s ² 3d ²
23	V	4s: ↑↓, 3d: ↑↑↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ³	[Ar] 4s ² 3d ³
24	Cr	4s: ↑, 3d: ↑↑↑↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹ 3d ⁵	[Ar] 4s ¹ 3d ⁵
25	Mn	4s: ↑↓, 3d: ↑↑↑↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁵	[Ar] 4s ² 3d ⁵
26	Fe	4s: ↑↓, 3d: ↑↑↑↑↓	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁶	[Ar] 4s ² 3d ⁶
27	Co	4s: ↑↓, 3d: ↑↑↑↑↓↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁷	[Ar] 4s ² 3d ⁷
28	Ni	4s: ↑↓, 3d: ↑↑↑↑↓↑↓	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ⁸	[Ar] 4s ² 3d ⁸

Diagrammi parziali degli orbitali e configurazioni elettroniche* per gli elementi del Periodo 4

Numero atomico	Elemento	Diagramma parziale degli orbitali (orbitali 4s, 3d, 4p)	Configurazione elettronica completa	Configurazione elettronica condensata
29	Cu	4s: ↑, 3d: ↑↑↑↑↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹ 3d ¹⁰	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰
30	Zn	4s: ↑↓, 3d: ↑↑↑↑↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰
31	Ga	4s: ↑↓, 3d: ↑↑↑↑↑, 4p: ↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ¹
32	Ge	4s: ↑↓, 3d: ↑↑↑↑↑, 4p: ↑↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ²
33	As	4s: ↑↓, 3d: ↑↑↑↑↑, 4p: ↑↑↓	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³
34	Se	4s: ↑↓, 3d: ↑↑↑↑↑, 4p: ↑↓↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴
35	Br	4s: ↑↓, 3d: ↑↑↑↑↑, 4p: ↑↓↑↓	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵
36	Kr	4s: ↑↓, 3d: ↑↑↑↑↑, 4p: ↑↓↑↓↑	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶

Legami Chimici

I legami chimici sono fondamentali per capire le proprietà delle sostanze, da materiali.

Esso nasce perché la stragrande maggioranza degli atomi degli elementi chimici hanno uno o più elettroni spaiati negli orbitali più esterni, pertanto questi andranno in gioco nella formazione dei legami e tenderanno ad accoppiarsi tra loro.

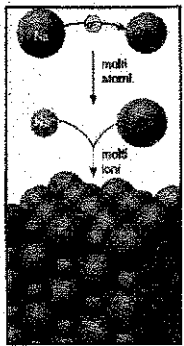
Esistono tuttavia delle eccezioni per la regola dell'ottetto che generano l'ottetto INCOMPLETO o ESPANSO.

(Anche se viene violata la regola dell'ottetto, in un composto chimico, gli atomi dei vari elementi raggiungono la massima stabilità)

Esistono 2 tipi di legami: INTERATOMICI (ionico, Covalente, Metallico)

INTERMOLECOLARI (Interazioni di Van Der Waals, legame a idrogeno)

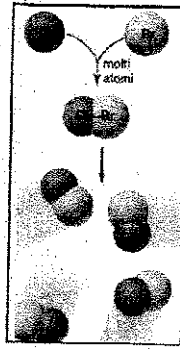
Sono detti legami deboli perché per romperli occorre un limitato dispendio di E rispetto a quello necessario in spezzare i legami interatomici



A Legame ionico

LEGAME IONICO

C'è una cessione o un acquisto di e da parte degli atomi coinvolti nella formazione del legame stesso.



B Legame covalente

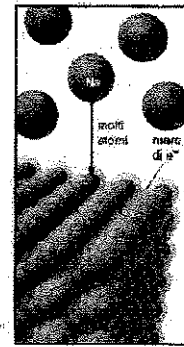
LEGAME COVALENTE

C'è una condivisione di e di valenza

↓
DATIVO

↓
HIBRIDARE ORBITALI

↓
elettronegatività



C Legame metallico

LEGAME METALLICO

Gli atomi perdono completamente i loro e di valenza, questi si svincolano dagli atomi di appartenenza e si muovono liberamente attraverso il metallo, formando un MARE di e+

Questo si manifesta tra $(ion)^+ + e^-$, è un legame di natura elettrostatica perché coinvolge dei legami di segno opposto.

Gli elementi che combinandosi tra loro possono dare origine a un ^{composti} legame ionico sono: i metalli (transizione o altro tipo) e non metalli (non tutti)

tendono a formare soltanto ioni + detti CATIONI (atomo che perde uno o più elettroni) (particella carica +mente; la carica la forniscono i protoni rimasti nel nucleo che non sono più compensati dai corrispondenti elettroni (ceduti))

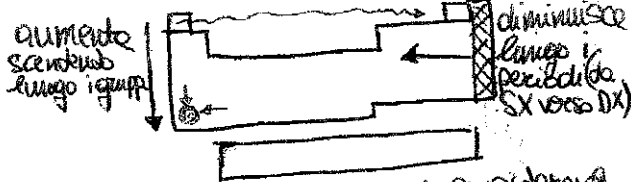
tendono a formare ioni - detti ANIONI (atomo neutro che ha acquistato uno o più elettroni) (si trasforma in una particella elettricamente carica -mente; la carica la forniscono gli elettroni acquistati)

Lo IONE è un atomo, o un gruppo di atomi, che presenta una carica + o -

CATIONE → ione con q +
ANIONE → " " q -

↓
Per formare ioni + devono possedere una bassa E di ionizzazione

Questo andamento varia in modo inversamente proporzionale ad un'altra proprietà periodica: i.e. RAGGIO ATOMICO → PICCOMETRI
L'unità di misura è il pm (10^{-10} m)



lungo i gruppi aumenta in modo considerevole
● Z (inteso come num. di e)
● carica nucleare effettiva

(attrazione reale esercitata dal nucleo sugli e di valenza)

Qui però predomina l'aumento di Z. Quindi gli e si dispongono via via su orbitali più distanti dal nucleo, ecco perché il raggio atomico aumenta. Così facendo l'attrazione che il nucleo esercita sugli e degli orbitali più esterni diminuisce scendendo lungo il gruppo, quindi gli e sono più facilmente rimovibili dall'atomo con un riobito dispendio di E.
i.e. Cs per esempio presenta lo più basso E₁ ma il maggior raggio atomico.

Viceversa lungo i periodi il r. diminuisce perché sebbene carica nucleare e Z aumentino, la carica nucleare aumenta molto di più rispetto a Z.

Aumentano così l'attrazione che il nucleo esercita sugli e di valenza lungo il periodo. Vi è un progressivo avvicinamento degli e dell'orbitale più esterno al nucleo dell'atomo stesso, si ha una contrazione delle dimensioni atomiche.

Ma se gli e di valenza, a causa dell'aumento della q nucleare si avvicinano progressivamente al nucleo dell'atomo, l'attrazione che il nucleo esercita su di essi aumenta lungo il periodo. Di conseguenza questi e sono più difficilmente rimovibili dall'atomo, ne consegue un maggior dispendio di E.

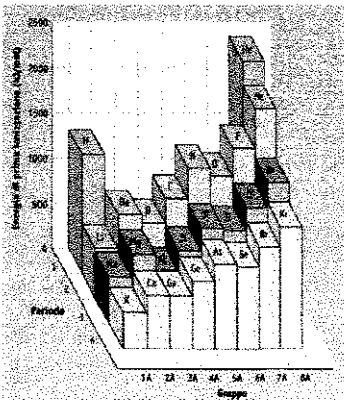
I non metalli per formare ioni - devono possedere anche un'elevata AFFINITÀ ELETTRONICA (Ae) (kJ/mole). La si definisce come l'E che un atomo neutro allo stato isolato cede quando acquista un e e si trasforma in uno ione - ($X^-(g)$) sempre allo stato gassoso (g) emettendo un'Energia(Ae)
 $X(g) + e^- = X^-(g) + Ae$

L'affinità elettronica è considerata - perché emessa / ceduta dall'atomo all'esterno. Tanto più - è Ae tanto più alta è l'affinità elettronica, tanto maggiore è la tendenza dell'atomo a formare ioni +? È un'altra proprietà periodica.

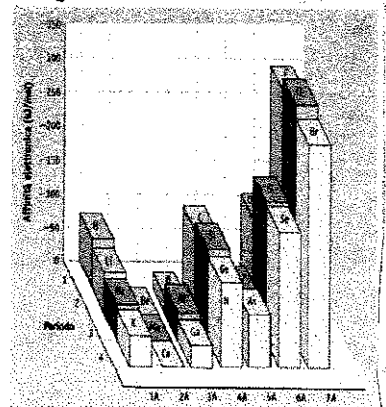
L'andamento è medesimo a E₁ diminuisce (diventa meno negativo) con le più alte sono i non metalli
Ae (Cs) = -45 kJ/mole (+bassa)
Ae (F) = -328 kJ/mole (+alta)
L'unico elem. che forma solo un ione +? Non è per i gas nobili perché non hanno tendenza a perdere e per i metalli.

Raggi atomici in pm degli elementi dei gruppi principali

IA Li, 152	IIA Be, 113	IIIA B, 85	IVA C, 77	VA N, 71	VIA O, 66	VIIA F, 71
IIIA Al, 143	IIA Mg, 136	IIA Ca, 197	IIA Sr, 217	IIA Ba, 217	IIA Ra, 211	IIA Ac, 199
IIIA Ga, 135	IIIA Ge, 122	IIIA As, 121	IIIA Se, 117	IIIA Br, 114	IIIA Kr, 110	IIIA Xe, 116
IIIA In, 147	IIIA Sn, 141	IIIA Sb, 140	IIIA Te, 138	IIIA I, 133	IIIA At, 131	IIIA Rn, 137
IIIA Tl, 190	IIIA Pb, 175	IIIA Bi, 170	IIIA Po, 168	IIIA At, 166	IIIA Rn, 161	IIIA Fr, 167



Andamento dell'energia di prima ionizzazione



Andamento dell'affinità elettronica

La curva decresce fino a un certo punto. A una certa distanza detta distanza di legame, l'atomo di Cl, grazie alla sua elevata affinità elettronica strappa l'e più esterno all'atomo di Na (nell'orbitale 3s), quindi acquista l'elettrone di valenza del Na e si trasforma in uno ione - (e' anione Cl⁻). Per contro l'atomo di Na che ha perso l'elettrone si trasforma in un catione (ione + Na⁺).

A questo punto tra Cl⁻ e Na⁺, di segno opposto, si manifesta l'attrazione elettrostatica attrattiva che costituisce il legame ionico. Lo ione Na⁺ e lo ione Cl⁻ all'interno del cristallo di sodio (NaCl), raggiungono la stessa configurazione elettronica del Gas Nobile (Na → [Ne], Cl → [Ar]) che conferisce la massima stabilità e la minima E (E_{min}). ← il minimo della curva legame. E_{min} è detta anche energia di legame che corrisponde alla distanza di legame.

Se ora riduco ulteriormente la distanza internucleare (per farla scendere al di sotto della distanza di legame fra i due ioni) intervengono delle interazioni elettriche repulsive fra i nuclei dello ione Na⁺ e dello ione Cl⁻ e fra gli elettroni di Na⁺ e Cl⁻. Essendo repulsive tendono a destabilizzare gli ioni, e l'energia nucleare repulsiva. ← tratto ascendente della curva.

Questa curva è la risultante delle altre due curve tratteggiate:
 • la curva inferiore descrive l'andamento delle interazioni elettrostatiche attrattive nucleo-elettrone e predomina per distanze maggiori della distanza di legame. $E = \frac{-q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ (cost dielettrica del vuoto (dovrebbe essere E_x che è però = 1) perché consideriamo le cariche)
 • la curva superiore descrive le interazioni elettrostatiche repulsive nucleo-nucleo e elettrone-elettrone e predomina per distanze minori della distanza di legame. $E = A \exp(-Br)$ (costanti che dipendono dagli ioni che interagiscono e determinano sperimentalmente)

Quindi, alla distanza di legame si ha la compensazione dei 2 effetti → E_{min}. Gli ioni raggiungono la Max Stabilità nel composto NaCl e l'E_p il valore Min. A seconda degli ioni che interagiscono diversa sarà la distanza di legame e E_{min}.
 Se supponiamo anione e catione sferici indifferente con r il raggio del catione e con R quello dell'anione, $r_0 = r + R$ che si determina per via sperimentale così come l'E_{min}. ← distanza di legame

Il 2° tipo di legame interatomico è il LEGAME COVALENTE. Per certi versi è fra i 3 leg. interat. i più forti in assoluto. Legame covalente occorre maggiore E di quella necessaria per rompere un ione o metallico.

Questo è l'unico che da origine a composti caratterizzati da tutti e tre gli stati di aggregazione della materia. $\left\{ \begin{array}{l} \text{classici} \rightarrow \text{METANO} \\ \text{liquidi} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \\ \text{solidi} \rightarrow \text{DIAMANTE} \end{array} \right.$ Questo quindi è l'unico legame che giustifica l'esistenza delle molecole. Queste si originano grazie a questo legame.

Esistono 2 teorie che sono state elaborate per spiegare questo legame:
 ① Teoria del legame di valenza, che comprende al suo interno un'altra teoria: la teoria della ibridazione/ibridazione degli orbitali di Lewis.
 ② Teoria delle orbitali molecolari che rientra nell'elaborazione del modello a bande del legame metallico.
 Entrambi si basano sulla meccanica quantistica e non sulla fisica classica.

distanza lunghezza di legame alla quale ciascuno dei 2 atomi di H mette in condivisione l'unico e che possiede e vi è la parziale sovrapposizione dei due orbitali 1s dei 2 atomi. A quel punto si ha la formazione del legame covalente e quindi della molecola H_2

All'interno di H_2 , ciascuno dei 2 atomi di H raggiunge la stessa conf. elett. del $[He]$ → gas nobile, quindi raggiunge la MAX stabilità a cui corrisponde il MIN contenuto di E (quindi il minimo della curva)

Se pensiamo di andare ulteriormente a e di scendere al di sotto della lunghezza di legame, iniziano a manifestarsi delle repulsioni elettrostatiche fra i nuclei e gli elettroni, queste repulsioni elettrostatiche tendono a destabilizzare i 2 atomi e l'E ↑. (è molto ascendente della curva)

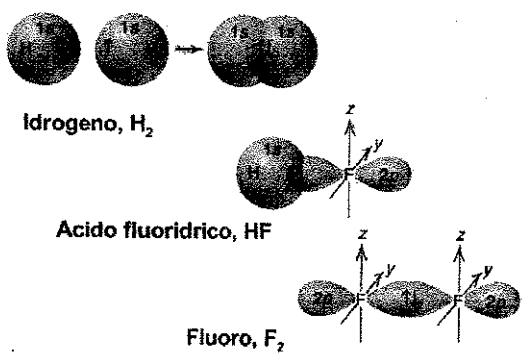
Per distanze > della dist. nza di legame prevalgono le interazioni attrattive, repulsive

Alla distanza di legame i due effetti si compensano, gli atomi raggiungono MAX stabilità / MIN Energie di legame

La lunghezza di legame (e quindi anche l'E) dipende dagli atomi considerati; per la molecola di H_2 $l_e = 74 \text{ pm}$ e $E_e = 432 \text{ kJ/mole}$.

Gli orbitali tuttavia non sono gli unici che possono dare origine a un legame di tipo sigma, \exists anche altri orbitali che sovrapposti lungo l'asse internucleare, possono dare origine a un legame di tipo SIGMA.

Sovrapposizione degli orbitali e accoppiamento degli spin in tre molecole biatomiche



Nell' HF , per esempio, c'è sempre un doppietto di legame, però questo si origina dalla sovrapposizione dell'orbitale 1s dell'idrogeno e dal 3° dei 3 orbitali 2p dell'atomo di F (in cui ha un e spin to). Il legame è di tipo sigma perché avviene lungo l'asse internucleare. È una molecola biatomica eteronucleare (atomi \neq). Il legame è detto * Nel caso della molecola di Fluoro F_2 , vi è la sovrapposizione di 2 orbitali 2p il 3° di ciascun atomo. Questa è una molecola biatomica omonucleare. Come in H_2 il legame è detto di tipo SIGMA PURO/ADIARE/OMOTIARI perché le molecole sono

* LEGAME COVALENTE DI TIPO SIGMA detto POLARE/ETEROPOLARE perché HF è una molecola eteronucleare. →

Nel caso di H_2 e F_2 il doppietto elettronico è detto EGUAECONDIVISO.

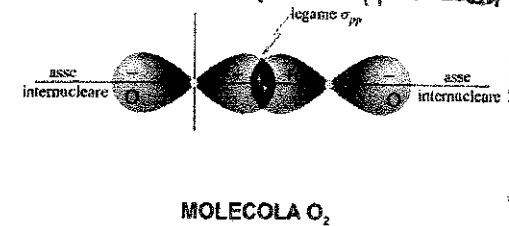
Se consideriamo una rappresentazione statica di questo, esso è alle stesse distanze dai nuclei che formano la molecola.

Se invece consideriamo una rappresentazione dinamica del doppietto elettronico, il doppietto si muoverà per un certo periodo di tempo attorno al nucleo del primo atomo e successivamente si muoverà per lo stesso periodo di tempo attorno al nucleo del 2° atomo.

Fino ad ora abbiamo mostrato solo esempi in cui c'è un solo doppietto elettronico di legame perché ogni atomo mette a disposizione un solo elettrone.

Esistono atomi però che hanno più elettroni spaiati e che quindi formeranno più di un doppietto elettronico.

La molecola di O_2 è una molecola biatomica omonucleare. L'atomo di O possiede 2 e spaiati nel 2° e nel 3° degli orbitali 2p. Si formerà così un LEGAME DIPIO per la presenza di 2 doppietti. La sovrapposizione avviene lungo l'asse internucleare perciò sarà COVALENTE DI TIPO SIGMA OMOPOLARE →



Per quanto riguarda i legami multipli sia la L_e sia l' E_e dipendono dalle cosiddette

ORDINE di LEGAME (il numero di legami esistenti tra i 2 atomi)

- 1 → Legami Semplici
- 2 → " Doppi
- 3 → " Tripli

Relazione tra ordine di legame, lunghezza di legame ed energia di legame

Legame	Ordine di legame	Lunghezza di legame media (pm)	Energia di legame media (kJ/mol)
C-O	1	143	358
C=O	2	123	745
C≡O	3	113	1070
C-C	1	154	347
C=C	2	134	614
C≡C	3	121	839
N-N	1	146	160
N=N	2	122	418
N≡N	3	110	945

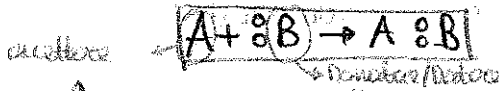
Prendendo per esempio N/N. Si nota che all'aumentare dell' O_2 , quindi all'aumentare dei doppietti covalenti, la L_e scende e E_e cresce.

Questo avviene perché all'aumentare dei doppietti elettronici covalenti aumenta l'attrazione che i nuclei esercitano su queste coppie, la distanza tra gli atomi che formano il legame diminuisce (L_e), aumentando l'attrazione è chiaro che è più difficile rompere il legame (E_e)

È importante confrontare i legami semplici CC con CO. Tenendo presente che il Carbonio ha dimensioni più piccole dell'O, ci aspetteremmo che la lunghezza del CC sia minore del CO ($CC L_e < CO$) e ($CC E_e > CO$), e invece non è così. Entra in gioco l'elettronegatività e l'O è più elettronegativo del carbonio.

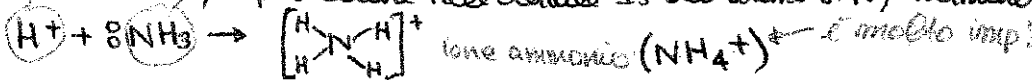
Esiste un altro tipo di LEGAME COVALENTE detto DATIVO/COORDINAZIONE

In ogni legame covalente ogni atomo mette in condivisione da 1 fino a 3 elettroni spaiati. In questo un atomo mette a disposizione non un singolo e ma un doppietto elettronico che verrà detto di legame, l'altro mette a disposizione l'orbitale vuoto che può ospitare il doppietto elettronico messo a disposizione dall'altro atomo. La rappresentazione secondo Lewis è la seguente:



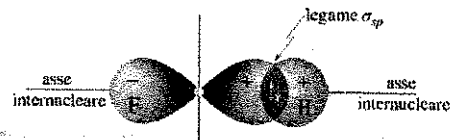
Esiste tutta una chimica detta CHIMICA DEI COMPOSTI DI COORDINAZIONE che ci mostra le seguenti esempi:

Facciamo interagire una molecola di Ammoniaca con uno ione H (ha perso un elettrone e mette a disposizione l'orbitale 1s che può ospitare il doppietto elettronico presente sull'atomo di N, in particolare nell'orbitale 1s dell'atomo di N, chiamato "di legame").



Analizziamo ora i LEGAME COVALENTE POLARE/ETEROPOLARE in cui entra in gioco il concetto di elettronegatività. Non si manifesta mai all'interno di molecole omonucleari (atomi =) ma all'interno di molecole eteronucleari (atomi ≠) purché ci sia una differenza di elettronegatività fra gli atomi.

La molecola di acido fluoridrico è una molecola biatomica eteronucleare caratterizzata da un legame semplice perché c'è un solo doppietto elettronico condiviso (c'è dell'atomo di H 1s l'orb 3° dell'orb. 2° dell'atomo di F)



Il legame siica di TIPO SIGMA polare.

Secondo la Teoria dei legami di valente quanto maggiore/più ampia è la regione di sovrapposizione dei 2 orbitali, tanto più forte risulta il legame.

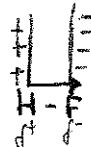
La regione a massima densità elettronica generata da un legame di tipo σ è più ampia di quella che si origina in un legame di tipo π , quindi il legame σ è più forte del π e per spezzarne uno σ occorre un'energia maggiore rispetto a quella necessaria per spezzare un legame π , polare o puro.

Nella molecola H_2 o in quella F_2 caratterizzate da un orbitale semplice, il doppietto è equicondiviso e si trova alla stessa distanza tra i nuclei

Una molecola polare è associata a quello che è chiamato **MOMENTO DI DIPLO** (μ) se per **DIPLO ELETTRICO** intendiamo un sistema di cariche elettriche di segno opposto.

Nell'HF il polo + sarà costituito dall'atomo meno elettronegativo, quindi dall'atomo di H che ha una parziale carica positiva δ^+ , il polo - dall'atomo più elettronegativo quindi dall'atomo di F che ha δ^- .
 Il momento di dipolo è un vettore il cui: $\mu = \delta \cdot d$ (modulo è dato da $\delta \cdot d$)

L'unità di misura di μ è il **DEBYE (D)** che nel SI è $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$.
 È normalmente orientato dal polo + (δ^+) al polo - (δ^-).
 L'unità di misura di d è la distanza inter-nucleare.



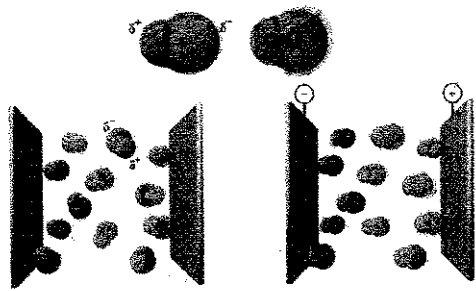
Nel caso di HF il μ è orientato da H a F.

Tutte le molecole polari, almeno quelle **BIATOMICHE ETERONUCLEARI** hanno associato un μ se esiste una differenza di elettronegatività fra i due atomi che formano la molecola stessa.

Nei cosiddetti legami intermolecolari entra in gioco un'importante proprietà delle molecole polari: **le interazioni di Van der Waals**.

Se prendiamo un insieme di molecole polari, per esempio di HF, e le poniamo nello spazio fra due **ARMATURE ELETTRICHE**.

L'orientamento delle molecole polari in un campo elettrico



assenza di un campo elettrico esterno

presenza di un campo elettrico esterno

Immaginiamo che il condensatore sia inizialmente scarico, le molecole di HF avranno un'orientazione del tutto casuale. Se carichiamo il condensatore (applicando una differenza di potenziale) una delle due armature si carica +mente, l'altra -mente. A causa di questa distribuzione eterogenea di cariche, nello spazio compreso fra le armature si genera un campo elettrico. Le molecole polari, essendo tali, ne risentono e presenteranno un'orientazione preferenziale, il polo + delle molecole si orienterà verso l'armatura carica +mente, il polo - (F) verso l'armatura carica -mente.

Le linee di forza del campo vanno dall'armatura + verso l'armatura negativa. Il campo elettrico tuttavia non deve essere necessariamente creato da un condensatore carico, le molecole polari infatti di per sé generano nello spazio circostante un campo elettrico proprio. Questa proprietà va poi a ripercuotersi sui legami deboli intermolecolari, in particolare sulle interazioni di Van der Waals.

Considerando le molecole biatomiche, se sono eteronucleari, e se vi è una differenza di elettronegatività Δ fra i due atomi che le formano, allora avremo una molecola polare quindi un dipolo elettrico a cui è associato un momento di dipolo.

Approssimativamente questo momento di dipolo elettrico è direttamente proporzionale a Δ . Supponiamo di avere una molecola generica A-B eteronucleare.

$$\mu = \delta \cdot d = |X_A - X_B| \cdot d$$

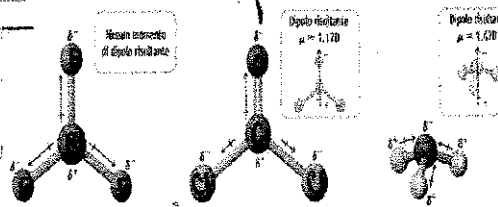
Quindi maggiore è Δ , maggiore risulta il momento di dipolo associato alla molecola e quindi tanto più polare risulta il legame covalente e quindi la molecola nel suo insieme.

In realtà però il **LEGAME COVALENTE POLARE** è **IONOMISTO** perché è in parte covalente (vi è la condivisione di e) e in parte ionico (se abbiamo un dipolo elettrico tra 2q di segno opposto vi è un'attrazione elettrostatica attrattiva).

MOLECOLE TETRATOMICHE AX₃



I Singoli legami BF sono LEGAMI COVALENTI POLARI (B è molto più elettro-negativo) e quindi possiamo associare un μ così orientato BF.



La disposizione è la stessa del BF₃.

Ma le Cl che l'O sono più elettro-negative del C, quindi i singoli legami C-Cl sono LEG. COV. POLARI.

Cio' che cambia è che il μ del legame CO è in modo maggiore rispetto al vettore μ associato al legame C-Cl perché l'O è più elettro-negativo del Cl, e l'O così provoca uno spostamento accentratore dei dipoli elettronici verso il nucleo del cloro stesso. $\mu \rightarrow C < Cl < O$

Ora, per la presenza dell'O, μ associato al Cl₂CO $\mu = 1,25 D$ quindi la molecola è POLARE

Se calcoliamo il μ di dipolo risultante, la MOLECOLA è APOLARE quindi $\mu = 0$

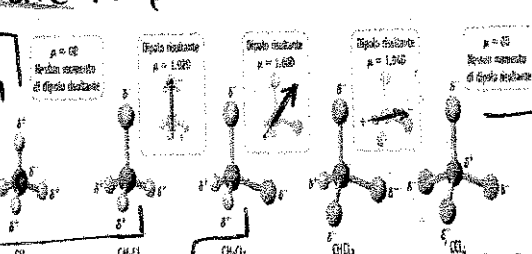


L'atomo di N è più elettro-negativo dell'H. Quindi i singoli legami NH sono LEG. COV. POLARI e possiamo associare un μ . La disposizione è tale da avere un μ risultante orientato verso N (il più elettro-negativo) $\mu = 1,58 D$. Quindi anche la mole NH₃ è POLARE

MOLECOLE PENTATOMICHE AX₄



Il C è leggermente più elettro-negativo dell'H \rightarrow CH sono LEG. COV. POLARI $\rightarrow \mu$ HC. Però la disposizione è tale che il μ risultante $\mu = 0 \rightarrow$ MOLECOLA APOLARE

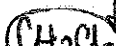


C-Cl \rightarrow LEG. COV. POL. $\rightarrow \mu$. Ma essendo uguali data la disposizione, la MOLECOLA è APOLARE con $\mu = 0$



Sostituisco l'H con il Cl, molto più elettro-negativo. La disposizione non cambia $\mu \rightarrow H < C < Cl$. Il Cl pesa la sua maggiore elettro-negatività.

CH e C-Cl sono LEG. COV. POLARI $\rightarrow \mu$ ma $\mu(C-Cl) > \mu(CH)$ quindi μ risultante orientato verso il Cl $\mu = 1,92 D$. La molecola è fortemente POLARE



CH sono LEG. COV. POLARI $\rightarrow \mu$ Cl μ Cl. CCl₂ $\rightarrow \mu$. Perché il cloro è più elettro-negativo. Però la presenza di 2 atomi di Cl porta a una COMPETIZIONE tra gli atomi nei confronti dello spostamento di μ (fanno a gara per avvicinarsi il più al proprio nucleo). Questo abbassa μ associato alla molecola $\mu = 1,6 D < \mu = 1,92$



CH e C-Cl sono LEG. COV. POL. $\rightarrow \mu$. Ma entra in gioco una COMPETIZIONE tendente allo spostamento di μ tra i Cl₃ ed aumento. Per cui μ diminuisce ulteriormente $\mu = 1,04 D < \mu = 1,6 D < \mu = 1,92$. Cambia anche l'orientamento del μ vettore risultante.

Ci si aspetterebbe che sostituendo a CH₂Cl altri atomi di H con atomi di Cl si otterrebbe una molecola che è ancora più POLARE ma non è così.

Se in una MOLECOLA BIATOMICA ETERONUCLEARE la polarità è determinata soltanto dalla Δ fra gli atomi che la formano; nel caso delle MOLECOLE POLIATOMICHE entra in gioco

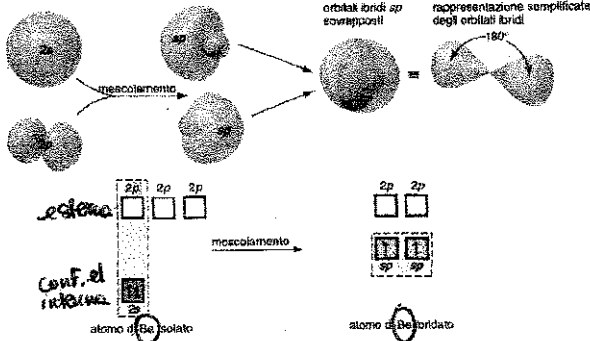
Δ disposizione degli atomi/geometria molecolare

La geometria molecolare è dovuta al fatto che i LEGAMI COVALENTI sono detto ANISOTROPO (a differenza di quello ionico e di quello metallico) e quindi non si manifesta lungo qualunque direzione dello spazio ma lungo ben determinate direzioni dette di legame e che formeranno gli angoli di legame.

Per spiegare la GEOMETRIA MOLECOLARE sono state elaborate più teorie all'interno della Teoria del legame di valenza:

IBRIDAZIONE SP ~ Geometria LINEARE

Gli orbitali ibridi sp nel BeCl₂, gassoso
DIOSSIDO DI BERILLIO

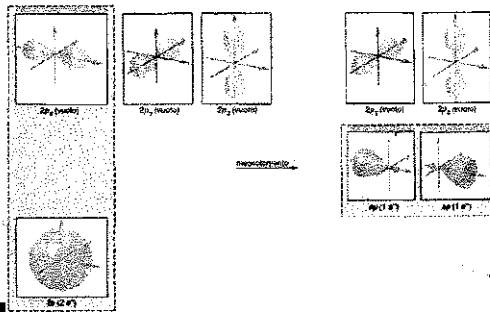


Il Be ha l'orbitale più esterno 2s vuoto, non dovrebbe formare legami, in realtà ne forma 2.

Esiste infatti, prima dell'ibridazione il processo detto di PROMUOVIMENTO ELETTRONICO:

il Be spara il doppietto elettr. co dell'orb. 2s promuovendo uno di questi 2. e nel 1° degli orb. 2p, di Elettroenergia superiore, vuoto.
Avevo ora 2 elettroni spaiati (formo 2 legami), però questi orbitali si combinano.
(funzioni d'onda associate si combinano, e si ottengono nuove funzioni d'onda)

Gli orbitali ibridi sp nel BeCl₂, gassoso



Dalla COMBINAZIONE dei 2 orb. atomici si ottengono 2 orbitali ibridi degenerati (con stessa E) e tutti in direzione diametralmente opposta (che si riferisce ai 2 lobi di maggiore dimensione dei 2 orb. ibridi). Per i due lobi ha dimensioni molto più grandi e proprio questo si orienta verso la direzione di legame - diametralmente opposte -)

Queste formano un angolo di legame di 180° tipico caratteristico della geometria lineare. ma poi determinato sperimentalmente.



L'atomo di Cl ha un e spaiato nel 3° dei 3 orbitali 3p, quindi 2 atomi di Cl hanno ciascuno 1 e spaiato. Questi orbitali 3p si sovrapporranno ai 2 orbitali ibridi sp dell'atomo di Be formando 2 LEGAMI COV. di tipo SIGMA ibridizzati sp. Questa ibridazione ha origine alla molecola BeCl₂.

Secondo la teoria dei legami di valenza, più ampia è la regione a massima densità elettronica (che si origina dalla sovrapposizione degli orbitali che ospitano gli e spaiati) tanto più forte risulta il legame.

Gli orbitali ibridi, avendo questo lobo di maggiore dimensioni, quando si sovrappongono agli orbitali atomici danno origine a regioni a massima densità elettronica (in cui la % di trovare un e è superiore al 90%) che sono più ampie di quelle che si originano da orbitali non ibridizzati. Quindi i LEGAMI COVALENTI IBRIDIZZATI sono più forti di quelli non ibridizzati, anzi sono i più forti in assoluto e quindi per spaccarlo sarebbe necessario un maggior dispendio di Energia. (Per qualunque ibridazione!)

Il Be, una volta che ha messo in condivisione i 2 elettroni spaiati avanzi nell'orbitale più esterno 4 elettroni, non ha raggiunto la configurazione elettronica caratteristica di un gas nobile però è ugualmente stabile. Questo è un esempio di violazione della regola dell'ottetto per ottetto incompiuto.

La molecola BeCl₂, avendo quella particolare geometria, è APOLARE pur essendo i legami Be-Cl leg. cov. polari. È μ in modulo uguale e verso opposto.

Quindi μ associato alla molecola di dipolo μ = 0.

Se consideriamo la disposizione dei doppietti elettronici, sia un doppietto solitario, sia i doppietti di legame, vediamo che questa ricorda la geometria tetraedica, come vuole l'ibridazione sp^3 .

Se consideriamo la disposizione degli atomi (N: H_3) questa è legata alla geometria trigonale piramidale. L'angolo di legame è minore per la presenza del doppietto solitario sull'atomo di N. C'è una forte repulsione tra questo doppietto solitario e i doppietti di legame perché gli e sono tutti (elettronegativi) carichi negativamente. Questa repulsione fa sì che ci sia la contrazione dell'angolo di legame. La molecola di NH_3 è POLARE, ogni legame NH ha un $\mu: HN$, vista la geometria. Anche un μ associato alla molecola, anch'esso orientato verso l'atomo di N (più elettronegativo): $\mu = 1,58 D$, sperimentato $\mu = 1,47 D$.

Gli orbitali ibridi sp^3 in H_2O KAWA



L'acqua H_2O presenta un doppietto elettronico in 2s e nel primo dei 3 orbitali 2p.

L'angolo di legame misurato sperimentalmente è di $104,5^\circ$ (vicino a $109,5^\circ$ caratteristico dell'ibridazione sp^3) da far ammettere che \exists anche per H_2O questo tipo di ibridazione, non preceduto da alcun fenomeno di promozione elettronica.

L'orbitale 2s si combina con i 3 orbitali 2p per

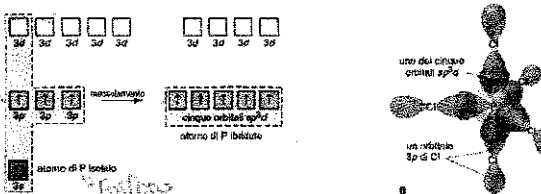
da cui origina 4 orbitali ibridi sp^3 degeneri e con stessa geometria. Vi sono 2 coppie solitarie, non coinvolte nella formazione di legame, e 2 orbitali che si sovrappongono con il lobo di maggiore dimensione agli orbitali 1s dei 2 atomi di H, formandone 2 leg. cov. Sigmoidi ibridizzati sp^3 . La disposizione dei doppietti è di tipo tetraedica, degli atomi è una geometria più semplice della geometria angolare.

L' α è minore a causa della forte repulsione elettrostatica tra i dopp. elett. di non legame appartenenti all'atomo di O che porta a una contrazione di α (angolo di legame).

Questa è una molecola POLARE. $\mu \rightarrow HCO$, $\exists \mu$ orientati \overrightarrow{HO} . \exists inoltre μ fo grazie alla geometria angolare: $\mu = 1,85 D$ è molto alto fa sì che la mol. sia FORTEMENTE POLARE andando incidere sulle sue proprietà.

IBRIDAZIONE sp^3d ~ Geometria Trigonale Bipiramidale

Gli orbitali ibridi sp^3d in PCl_5 , PENTACLUORURO DI FOSFORO



Il P atomale favorisce soltanto 3 legami. Ne forma 5 in alcuni composti: es: anidride fosforosa

In molti però ne forma 5 perché si comporta attuando una promozione elettronica prima che avvenga l'ibridazione e quindi la formazione del legame.

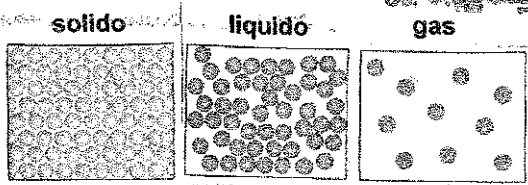
Il P spazia il doppietto elettronico dell'orbitale 3s promuovendo uno degli e nel 1° dei 5 orbitali 3d.

Ora il P ha 5 elettroni spaziali $\left\{ \begin{matrix} 3s \\ 3p \times 3 \\ 3d \end{matrix} \right\}$ si combinano e formano 5 orbitali ibridi sp^3d degeneri con stessa ϵ .

Il lobo di maggiore dimensione di ciascuno di questi 5 orbitali ibridizzati sp^3d si sovrappongono al 3o dei 3 orbitali 3d di ciascun atomo di Cl che ospite le. Si formano 5 leg. cov. di tipo sigma ibridizzati sp^3d caratteristici di una geometria trigonale bipiramidale con angoli di legame di 90° e 120° (l'unica a presentarne 2+)

La molecola è APOLARE. $\mu \rightarrow PCl_5$. Questo nella configurazione elettronica esterna non ha raggiunto l'ottetto e, ha addirittura 10 e, sebbene sia stabile. È un esempio della violazione della regola dell'ottetto per espansione dell'ottetto

di aggregazione



Nei gas le molecole sono animate da un moto di agitazione termica, casuale, così come i liquidi (ma non i solidi!).

Nei solidi le particelle occupano posizioni di equilibrio non fisse e oscillano attorno a tali posizioni con oscillazioni che dipendono direttamente dalle temperature ($> ampiezza, > t$)



I gas possiedono una distinta intermolecolare, maggiore, sono infatti facilmente comprimibili quando vi si applica una pressione esterna. Bisognerebbe applicare una pressione molto grande.

I liquidi non sono facilmente comprimibili, Bisognerebbe applicare una pressione molto grande. I solidi invece non sono comprimibili. In questi le interazioni attrattive tra le molecole sono massime perché le particelle sono vicinissime.

I gas e i liquidi non hanno proprio volume proprio, i gas occupano tutto il volume a loro disposizione (fenomeno di espansione), i liquidi non hanno mai volume proprio

GAS

Inizialmente si è considerato il modello di GAS IDEALE che ha determinate caratteristiche:

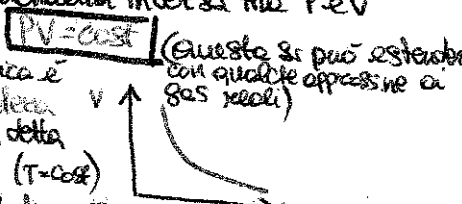
- 1) le molecole sono considerate puntiformi. Il volume del gas ideale è trascurabile rispetto al volume del recipiente che lo contiene. Sono prive di volume proprio
- 2) fra le molecole del gas non esistono interazioni (non vale nei reali) *→ attrattive, repulsive*
- 3) le molecole del gas ideale sono in continuo e caotico movimento (di agitazione termica) (vale anche nei reali) *→ tutte le direzioni*
- 4) le molecole si urtano elasticamente (si conserva l'energia cinetica prima e dopo l'urto: 1 molecola cede energia all'altra e cambia? *la velocità delle molecole*)

Sono state dedotte delle leggi verificate poi sperimentalmente e poi le stesse vengono estese ai gas reali. Queste prendono in considerazione quattro grandezze.

Elementi che esistono come gas alla temperatura di 25°C e alla pressione di 1 atm

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

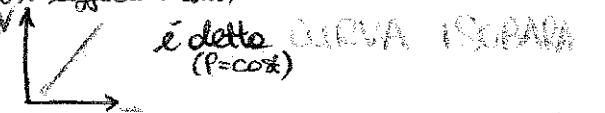
1) LEGGE DI BOYLE risalente al XVI secolo
 Considerato $n = cost$ e $T = cost$ essa afferma che esiste una proporzionalità inversa tra P e V



La curva caratteristica è un I punto equidistante riferita agli assi, detta CURVA ISOTERMA ($T = cost$)

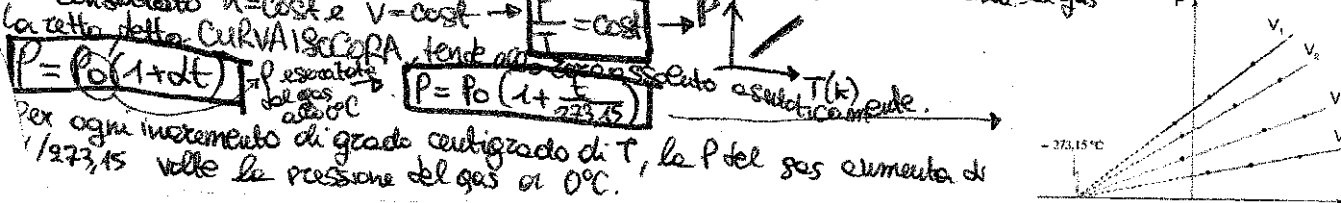
OSS $P = F / S$ $F = m \cdot a$ $m = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr} = 101.325 \text{ kPa}$ $S = 10^{-2} \text{ m}^2$

2) LEGGE DI GAY-LUSSAC (o 2ª legge di Boyle o 1ª legge di Charles)
 Considerato $n = cost$ e $P = cost$ → $V = cost$



La retta del grafico passa per l'origine solo asintoticamente, essa infatti non passa per l'origine. Questo perché T_c misurato nella scala minima e lo zero assoluto può essere raggiunto solo al crescere della T , così la P scende al gas.

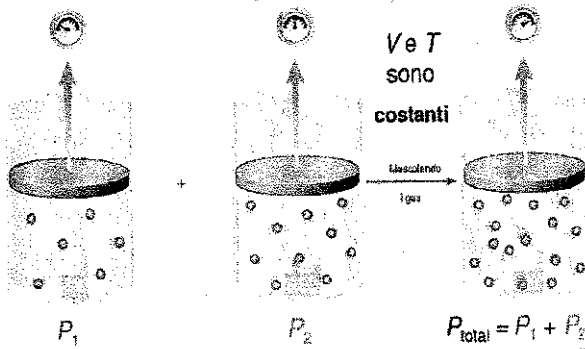
3) LEGGE DI CHARLES
 Considerato $n = cost$ e $V = cost$ → $P = cost$



Per le miscele sono state elaborate 2 leggi (imp. anche a livello stechiometrico)

① LEGGE DI DALTON

alle pressioni parziali



Considerando due gas contenuti in un recipiente chiuso con un manometro si calcola la pressione. Mischiando i due gas la pressione diventa il risultato se sono le pressioni parziali di singoli gas.

Applicando l'equazione di stato di gas ideali e considerando diversi gas detti A, B, C ricaviamo analiticamente la legge di Dalton:

$$P_{TOT} = P_A + P_B + P_C + \dots = \frac{(n_A + n_B + n_C + \dots) RT}{V}$$

$$P_{TOT} = n_{TOT} \frac{RT}{V}$$

$$n_{TOT} = n_A + n_B + n_C + \dots$$

eq. ne di stato applicate alla nostra miscela, considerando a T=cost e V=cost

quindi il numero di moli totali della miscela è la somma del numero di moli di ogni singolo gas che forma la miscela stessa.

$$X_A = \frac{n_A}{n_{TOT}} = \text{FRAZIONE MOLARE O VOLUMICA}$$

Si def. "pressione parziale" la pressione che il gas eserciterebbe se occupasse da solo tutto il volume occupato dalla miscela.

$$P_A = X_A P_{TOT} = \text{PRESSIONE PARZIALE}$$

② LEGGE DI AMAGAT

riguarda il volume totale occupato dalla miscela gassosa

$$V_{TOT} = V_A + V_B + V_C + \dots = \frac{(n_A + n_B + n_C + \dots) RT}{P}$$

Il volume totale è la somma dei volumi parziali, occupati dai singoli gas che formano la miscela stessa.

$$V_{TOT} = n_{TOT} \frac{RT}{P}$$

$$n_{TOT} = n_A + n_B + n_C + \dots$$

Possiamo ricomporre la frazione molare dei singoli gas che formano la miscela

$$V_A = X_A V_{TOT} = \text{VOLUME PARZIALE}$$

I singoli gas hanno una loro MASSA MOLARE/MOLECOLARE. La miscela gassosa non ha massa molare pari alla somma delle masse molari dei gas ma, la MASSA MOLECOLARE MEDIA, è $M = X_A M_A + X_B M_B + X_C M_C + \dots$

$$X_A = \frac{n_A}{n_{TOT}} = \text{FRAZIONE MOLARE del gas A} \rightarrow \text{Massa molecolare/molare di gas A}$$

Es: M molare media dell'aria è ~ 29 g/mol * Queste sono ancora leggi a livello macroscopico riferite al composto di gas ideali, a livello microscopico vi è la teoria cinetica del gas

- * Ar ha M=40 g/mol
- O ha M=32 g/mol
- N ha M=28 g/mol

$v_{max} = \text{velocità più probabile} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

Esiste anche una velocità media della curva di distribuzione leggermente maggiore $v \approx 1,28 v_{max}$

$v = \text{velocità media} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

Non corrisponde al MAX della curva ma è un po' più spostata verso Dx. La frequenza di collisioni di n molecole nel volume V è:

$Z = \text{frequenza di collisioni} = 4 \left(\frac{N}{V}\right)^2 \sqrt{\frac{RKT}{\pi m}}$

Se supponiamo di avere n molecole in un volume B

numero di collisioni nell'unità di misura che la molecola subisce con le altre molecole (con le pareti del recipiente)

la distanza media che la molecola percorre fra due collisioni successive e-

$\lambda = \text{libero cammino medio} = \frac{1}{\sigma \cdot n}$

una relazione tra $\left\{ \begin{array}{l} v \text{ (E cinetica)} \\ \text{Temperatura} \end{array} \right\}$

Consideriamo, per semplicità, una mole di un qualunque gas ideale, si può dimostrare che vale la seguente proprietà/relazione:

numero di Avogadro (num. di molecole contenute in una mole di gas)

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

velocità media

Energia cinetica media della singola molecola

$E_{cin} = N \cdot \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} PV = \frac{3}{2} RT$

$PV = RT$

$PV = RT$ eq. no di stato (relativamente) con $m = 1 \text{ mol}$, allora

$k = \frac{R}{N}$ $R = k \cdot N$

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

(vale anche per i liquidi perché costituiti da mole coesive)

$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k T$

E_{cin} è direttamente proporzionale alla T. quindi al crescere di T, cresce E_{cin} e quindi cresce v . Quindi...

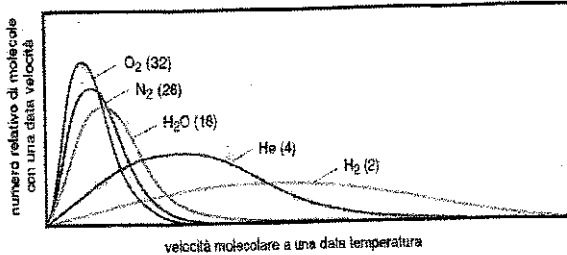
costante di Boltzmann $k = \frac{R}{N} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Il moto delle molecole diventa più caotico al crescere di T, perciò è detto moto di agitazione termica.

Le molecole di un gas sono caratterizzate dal moto di agitazione termica.

Maxwell e Boltzmann hanno anche dedotto le distribuzioni molecolari del gas per gas diversi alla stessa temperatura (costante) e hanno ottenuto un grafico analogo a quello visto in precedenza.

Relazione tra massa e velocità molecolare



È riportata la distribuzione delle velocità molecolari per una serie di gas alla stessa temperatura.

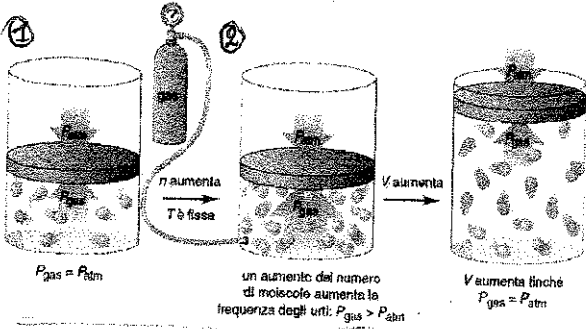
In Ox la velocità delle molecole. In Oy la frazione di molecole che a ogni istante hanno un determinato valore di velocità. La curva tende ad appiattirsi quanto più bassa è la massa molecolare delle singole molecole. L'area sottesa non cambia, è una costante. Quanto c'è la massa molecolare tanto più è la v_{max} per cui la v_{max} è inversamente proporzionale alla massa della molecola.

② Interpretazione a livello microscopico della Legge di Avogadro

Descrizione molecolare della Legge di Avogadro

$$P = \text{cost} \quad c \propto n \text{ di } V$$

$$T = \text{cost}$$



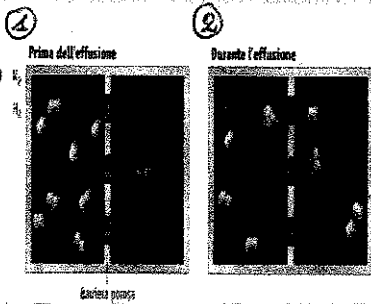
① In un cilindro munito di pistone mobile $P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} (= P_{\text{est}})$

② Mettiamo nel cilindro altro gas così da far aumentare n (con $T = \text{cost}$) ^{numero di molecole / di mol} aumenterà ϵ , la P_{gas} aumenterà e diventerà maggiore della P_{atm} ; finché V aumenta perché il gas si espande finché $P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}}$.

Per tanto all'aumentare di n , è aumentato il V occupato dal gas. c.v.d.

Conseguenza della Teoria cinetica dei gas è la Legge dell'effusione di Graham

Legge dell'effusione di Graham



① A sinistra abbiamo un contenitore che presenta due parti separate da una barriera porosa (parete su cui vengono praticati dei pori). All'istante iniziale nel 1° comparto vi sono molecole di H_2 ed N_2 , mentre il 2° comparto è vuoto. Siamo a $T = \text{cost}$, $V = \text{cost}$ le molecole sono animate dal moto di agitazione termica.

② Alcune molecole sono effuse dal 1° al 2° comparto.

Attraverso il setto poroso. Si osserverà come vi è un maggiore numero di H rispetto al numero di molecole di N perché H ha una massa molecolare più piccola di N .

$$\frac{v \text{ di effusione del gas A}}{v \text{ di effusione del gas B}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

Numero di molecole del gas A

FATTORE A RICCHIMENTO

FATTORE DI PROPORZIONALITÀ INVERSA MASSA MOLECOLARE

Il rapporto tra le v di effusione dei 2 gas è inversamente proporzionale alla radice della massa molecolare del gas.

La velocità di effusione è inversamente proporzionale alla massa molecolare ($v \propto \frac{1}{\sqrt{MM}}$)

Il FATTORE A RICCHIMENTO è sfruttato a livello pratico: è usato per la separazione isotopica.

Es: per la produzione del combustibile nucleare

Nei reattori nucleari "candele" termici si usa come combustibile nucleare l'Uranio 235, uno dei 2 isotopi dell'uranio.

L'Uranio 238 ha un'abbondanza isotopica molto più grande dell'U 235.

Noi vogliamo arricchire il combustibile nucleare di U 235 (altrimenti non è utilizzabile). Si prende UF_6 (esaurimento di Uranio), gas, che sarà una miscela dei due isotopi e lo si fa passare più volte attraverso questi setti porosi.

Sfruttando il fatto che UF_6 di U 235 ha una massa molecolare leggermente più bassa dell'altro si arriverà a un arricchimento sufficiente allo di U 235 che poi verrà convertito in combustibile nucleare. Infatti il rapporto isotopico di arricchimento $UF_6(235) / UF_6(238)$ è circa 1,003, leggermente più alto di 1. $UF_6(235)$ ha MM legg < ed effonde più velocemente.

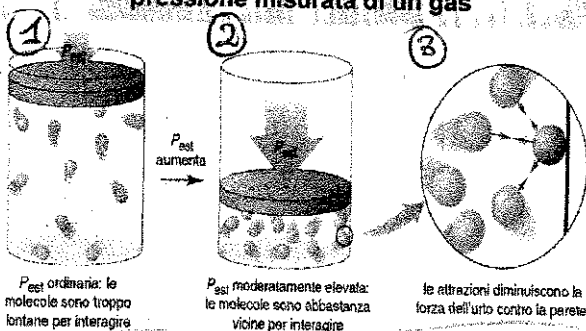
A un certo punto le molecole si troveranno così vicine quasi da toccarsi; a quel punto interviene il volume proprio, le molecole non possono penetrarsi perché entrano in gioco delle repulsioni elettrostatiche fra nuclei degli atomi che formano le molecole e gli elettroni di queste molecole. Quindi il gas si comprime di meno di quanto prevede la legge di Boyle. Nei gas ideali le molecole sono prive di volume proprio, possiamo per $P \rightarrow 0$ ridurre a zero la distanza intermolecolare. Applicatura il $V \rightarrow 0$ se $P \rightarrow \infty$ non è così per i gas reali perché V è il volume proprio. Ecco perché Z aumenta fino a raggiungere valori maggiori di 1.

Inizialmente per basse pressioni esercitate sul gas reale prevale l'effetto legato alle interazioni attrattive, per alte P quelle legate al volume proprio (CO_2, CH_4)

Per H_2 o He invece non esiste il minimo inizialmente la curva coincide, per un intervallo limitato di pressione, con la retta corrispondente al gas ideale. Quindi per basse pressioni l'effetto legato alle interazioni attrattive è trascurabile, e la retta al gas ideale, questi si comportano come un gas reale, in un intervallo limitato di pressione. Se la curva corrispondente a questi gas coincide con la retta corrispondente all'aumento della P , interviene l'effetto del $V_{proprio}$ e Z si discosta dalla retta del gas ideale, cresce uniformemente assumendo valori maggiori di uno.

Questo descrive il comportamento di un GAS REALE legato alle caratteristiche del gas stesso. Queste caratteristiche che conseguenza hanno? e come interverranno sull'eq. di stato del gas ideale? Se Z interviene attrattive fra le molecole si può osservare che a parità di condizioni (T, n) la P di un GAS REALE è minore di quella esercitata da un GAS IDEALE. La pressione a livello microscopico è definita come la frequenza di collisioni esercitate contro le pareti del contenitore in cui è racchiuso il gas nell'unità di tempo (la livello microscopico).

Effetto delle attrazioni intermolecolari sulla pressione misurata di un gas

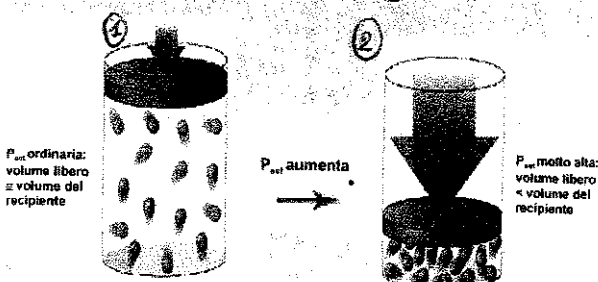


1) Abbiamo un GAS REALE racchiuso in un cilindro munito di pistone mobile. In questo caso una Pest applicabile attraverso il pistone. Inizialmente la Pest si abbassa, il V a disposizione si abbassa, le distanze intermolecolari sono sufficientemente grandi e quindi le interazioni attrattive risultano trascurabili. 2) Poi immaginiamo di aumentare la Pest che grava sul gas, così facendo diminuisce il V e diminuiamo le distanze intermolecolari; interverranno le interazioni attrattive tra le molecole. 3) Se consideriamo una molecola che sta per urtare contro una qualunque delle pareti del recipiente in cui è contenuto questa molecola circostanti che esercitano

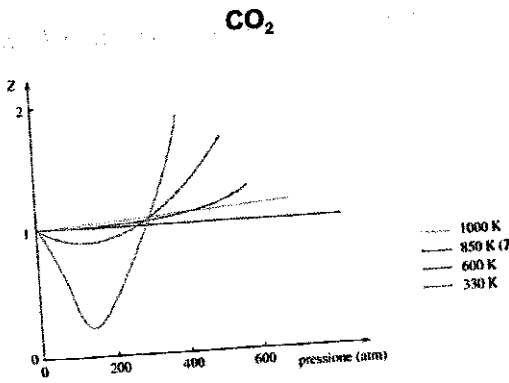
al momento della collisione verso l'interno una attrazione sulla molecola urtante. Per questo vi sono delle conseguenze:

1. l'urto ha un'impulso maggiore rispetto a quello che si avrebbe se Z le interazioni attrattive avessero trascurabile impulso. L'impulso trasmesso dalla molecola urtante alla parete è minore di quello che avrebbe trasmesso se le interazioni attrattive e quindi l'azione frenante non esistesse. Ma se la durata dell'urto è maggiore, la frequenza delle collisioni è minore e quindi per un gas reale esercita una pressione minore di un gas ideale (Z interazioni attrattive). L'azione frenante, durata dell'urto $<$, impulso trasmesso $>$... se la durata $<$, la frequenza delle collisioni $>$, e quindi la P $>$.
2. il volume occupato da un gas reale è trascurabile rispetto al volume del recipiente in cui il gas è contenuto.

Effetto del volume molecolare sul volume misurato di un gas



Abbiamo un gas reale racchiuso in un recipiente cilindrico munito di pistone mobile. Immaginiamo che inizialmente la Pest sia bassa, quindi il volume a disposizione del gas sia sufficientemente grande. In questo caso le distanze intermolecolari sono grandi, quindi il volume libero (a disposizione della molecola) è \approx al volume del recipiente in cui il gas è contenuto. Il volume proprio può essere considerato trascurabile.



Considero $V_{21} \cdot t$ rapporto che Z , in funzione della temperatura, varia in questo modo: se siamo a bassa t (350 K), Z è caratteristico di un minimo molto pronunciato che inizia ad aumentare all'aumentare di t (600 K) e il minimo diventa meno pronunciato. Se aumento ulteriormente la t (850 K) la curva corrispondente viene a coincidere per un certo intervallo di Pressioni con la retta, caratteristica del gas ideale per poi discostarsi al crescere della Pressione che agisce per assumere valori maggiori di uno ecc.

$T_B = \text{temperatura di Boyle} = a / (b R)$

Questa T_B dipende dal gas considerato e si determina sperimentalmente (per la CO_2 dipende da un lato dalle dimensioni delle molecole del gas e dall'altro lato dalle interazioni attrattive che manifestano tra le molecole del gas stesso, dove R è la costante universale del gas e a e b sono le due costanti che compaiono nell'eq. no di stato dei gas reali, l'eq. no di Van der Waals e l'eq. no viriale). Questa T_B si determina sperimentalmente.

GAS	T_B (K)
He	19
H ₂	106
Ne	134
CH ₄	473
CO ₂	850

Per il metano, come lo era per il CO_2 , T_B è decisamente superiore alla T_{amb} . Questo significa che gas come CH_4 o CO_2 a temperatura ambiente sono a comportamento reale, se invece prendiamo He, H₂ e Ne, questi hanno una T_B $< T_{amb}$, quindi a T_{amb} sono già a comportamento ideale perché sono gas formati da molecole di piccole dimensioni, con V quasi trascurabile e quindi anche le interazioni attrattive possono considerarsi trascurabili (per CH_4 da considerare l'approssimazione).

DSS Temp ambiente = 298,15 K a 25°C

In generale possiamo dire che un gas reale può avere condizioni di: a) Bassa Pressione: per citare dal gas stesso, ciò vuol dire gas rarefatto, formato da un numero piccolo di molecole in modo che il volume occupato sia trascurabile rispetto al volume totale. b) Alta temperatura: se aumenta la t infatti, aumenta l'energia delle molecole, il moto di agitazione termica. Questo comporta che le interazioni attrattive che per le elevate risultano trascurabili, non meno delle interazioni attrattive che per le sufficientemente elevate risultano trascurabili.

RAREFATTO: a bassa concentrazione.

INTERAZIONI INTERMOLECOLARI

(Forze di non legame / Legami deboli) in funzione decrescente dell'

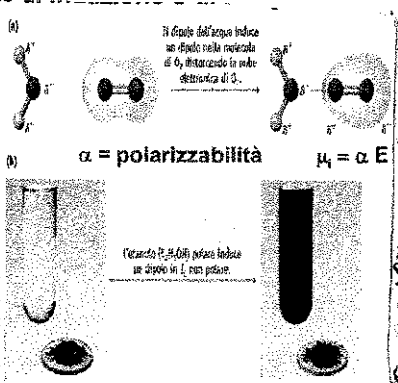
Perché è necessario per spiegare un legame intermolecolare e più spesso di quello necessario per spiegare un legame intramolecolare.

Sono tipicati tutti i (kJ mol⁻¹)

Forze di non legame (intermolecolari)	E (kJ mol ⁻¹)	Decrecente
1) Forze ione-dipolo: Carica dello ione-carica del dipolo. Diagramma: $Na^+ \cdots O-H$	40-600	1
2) Forze di legame idrogeno: Legame polare con carica H-dipolo (alta elettronegatività di N, O, F). Diagramma: $-A-H \cdots B-$	10-40	2
3) Forze dipolo-dipolo: Cariche dei dipoli. Diagramma: $H-Cl \cdots H-Cl$	5-25	3
4) Forze ione-dipolo indotto: Carica dello ione-nuvola elettronica polarizzabile. Diagramma: $Fe^{2+} \cdots O_2$	3-15	4
5) Forze dipolo-dipolo indotto: Carica del dipolo-nuvola elettronica polarizzabile. Diagramma: $H-Cl \cdots Cl-Cl$	2-10	5
6) Forze di dispersione (forze di London): Nuvole elettroniche polarizzabili. Diagramma: $F-F \cdots F-F$	0,05-40	6

1) Il legame intermolecolare più forte è il LEGAME IONE-DIPOLO, tra una molecola polare e un ione + o -. es: $Na^+ + H_2O^+$
 Questo legame si riscontra nelle ossidrilite soluzioni di elettroliti. $E = 40-600$ kJ mol⁻¹ a seconda della molecola e dello ione.
 2) Legame intermolecolare che può riguardare la molecola di gas (che, escludendoli) è il più forte) detto LEGAME (PONTE DI) IDROGENO. Questo coinvolge molecole in cui è presente l'atomo di H, quando è legato ad atomi di piccole dimensioni e molto più elettronegativi (O, N, F).

- 3) Il primo legame intermolecolare che considereremo è il questo vede coinvolte molecole polari.
- 4) Anche questo può avvenire in soluzione. È detto LEGAME IONE-DIPOLO INDOTTO. Questo si forma coinvolgendo uno ione e una molecola non polare.
- 5) e 6) riguardano esclusivamente i gas: 5) DIPOLO-DIPOLO INDOTTO coinvolge molecola polare e molecola non polare.



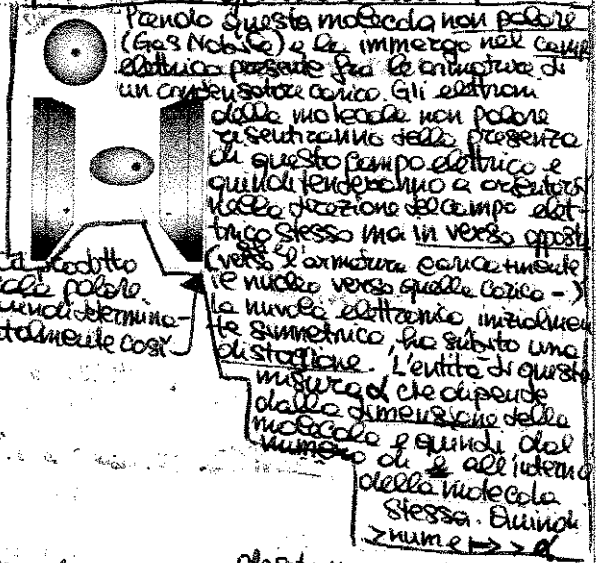
Da un punto di vista pratico, osservando l'interazione tra una molecola di H₂O e uno di O₂ (mol. praticamente omogenea, non polare), la distribuzione della nuvola elettronica di O₂ è simmetrica rispetto ai nuclei dei 2 atomi che formano la molecola. Quando la nuvola di O₂ interagisce con la molecola d'acqua (mol. polare), genera un campo elettrico che provoca una distorsione / deformazione elettronica della nuvola di O₂ diventando asimmetrica. A quel punto il polo + della molecola di O diventa per sua volta un dipolo elettrico grazie alla deformazione della nuvola elettronica, interagisce con il polo negativo della molecola d'acqua, vi sarà quindi un'interazione attrattiva di natura elettrostatica che costituisce il legame.

La molecola di O viene così ad avere un MOMENTO DI DIPLO (ASSOCIATO) detto INDOTTO dato da questa espressione (Associato quindi alla molecola non polare diventata e sua volta polare per effetto del campo elettrico generato dal dipolo permanente)

$M_i = \alpha E$ → Intensità del campo elettrico prodotto dalla molecola polare (H₂O)

Polarizzabilità (della molecola polare) questo misura l'entità della distorsione della nuvola elettronica della molecola non polare sotto l'azione del campo elettrico indotto dalla molecola polare. Grandezza quindi determinabile sperimentalmente così

$u.m. = cm^3 \cdot 10^{-24}$



Molecola	α (cm ³ · 10 ⁻²⁴)
He	0.20
Ar	1.63
CO	1.99
HBr	3.58
Xe	4.0
HI	5.4

Osservando He e Ar, due gas nobili, mostrano nell'orbitale 1s solo 2 e in 1s, pertanto il nucleo esercita sui nuclei una attrazione molto forte (attra. elett. ca. e inversamente proporzionale al quadrato della distanza) in un campo elettrico esercitano molto di più dell'attrazione esercitata dal nucleo che non il campo elettrico esterno generato dal conduttore. Xe, He 54 e Cl e si dispongono in orbitali via via più distorti. Gli e del nucleo più esterno saranno molto distanti dal nucleo e l'attrazione che il nucleo esercita sugli e è molto minore. Immagino le nucl. di Xe in un campo elettrico.

Se e (soprattutto degli orbitali più esterni) molto di più del campo elettrico che non dall'attrazione esercitata dal nucleo. Quindi la deformazione della nuvola elettronica sarà maggiore. Ecco perché $\alpha = 4 \cdot 10^{-24} cm^3$. Quando maggiore sia α e quindi le dimensioni della molecola (tanto più alto risulta il momento di dipolo associato al dipolo indotto e tanto più forte risulta il legame). Osservando infatti l'energia potenziale di interazione questa è direttamente proporzionale a α (polarizzabilità) e al quadrato del μ (momento di dipolo associato alla molecola polare) mentre è inversamente proporzionale alla sesta potenza della x (distanza internucleare). Questo tipo di interazione si manifesta soltanto nei metalli, appena la distanza aumenta, l'intensità delle interazioni diminuisce rapidamente. Più la molecola è polare, più forte risulta il legame e quindi più intensa le interazioni DIPOLO PERMANENTE - DIPOLO INDOTTO.

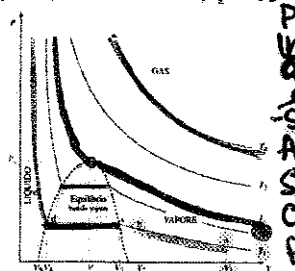
$E = \frac{-2 \alpha \mu^2}{16 \epsilon}$

*L'entità della deformazione della nuvola elettronica della molecola di He sarà molto molto limitata, infatti $\alpha = 0.20 cm^3 \cdot 10^{-24}$. Bisogna ricordare anche l'esistenza del fattore di schermo esercitato dagli elettroni degli orbitali più interni su quelli degli orbitali più esterni, nei confronti dell'attrazione nucleare.

Ripetitiva al comportamento del GAS IDEALE è la legge di Boyle $f \text{ cost}$. Ripetendolo su un gra-
 fico la pressione in funzione del volume otteniamo un I eq \downarrow .
 Se trasponiamo questo caso ai GAS REALI otteniamo questi diagrammi ottenuti su base sperimentale per un gran numero di gas sono detti DIAGRAMMI di ANDREWS dal nome di chi li ha ottenuti. Si ottengono a $T = \text{cost}$ e $n(\text{mol}) = \text{cost}$ così come affiora la legge di Boyle. Esperienza:



Prendiamo il vapore d'acqua come gas reale ($T > 100^\circ\text{C}$). Immaginiamo che sia contenuto in un cilindro munito di pistone mobile così che possiamo comprimelo aumentando la p .



Immaginiamo di operare alla temperatura T_1 , inizialmente siamo nel punto A della curva isoterma. Il vapore d'acqua occupa un V_1 .
 Immaginiamo di comprimere il gas. Avremo le tacche ascendenti della curva AB. Riducendo il volume avviciniamo le molecole, le molecole sono vicine si manifestano le forze intermolecolari. Quando sono a ridosso letteralmente le dist. intermolecolari. Avvicinati in file molecole sono così vicine tra di loro che le interazioni sono così intense da provocare il passaggio di stato: il vapore inizia a CONDENSARE (si forma del liquido). Una volta innescato questo prosegue spontaneamente, senza dover incrementare la p est. (eq) \rightarrow 568

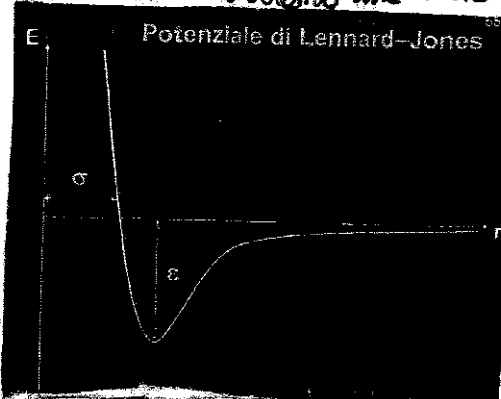
Il Fluoro ha l'ebollizione $v \sim 200^\circ C$, quindi a 1AMB ($25^\circ C$) è un gas. E' così basso perché il F ha q_e , le molecole sono quindi molto piccole e l'interazione di polo istantaneo - dipolo istantaneo è debole e la d è bassa, quindi basso μ e associato.
 Il Cloro ha l'eb. ancora negativa, quindi a 1AMB è ancora un gas, ma è molto meno negativa rispetto al F perché la r è quindi le dimensioni sono $>$, $d >$, $\mu >$ \Rightarrow interazione Di-Di più forte.
 Il Bromo che ha 35e, la l'eb. è superiore alla 1AMB, il Bromo a 1AMB ha cambiato stato di aggregazione, non è più gassoso ma liquido perché la $d >$ rispetto al F, $d >$, $\mu >$ \Rightarrow interazione di London.
 Lo Iodio la l'eb. è positiva $+200^\circ C$ perché la 53e. A 1AMB è SOLIDO perché d è molto più alta per lo I, avendo $>$ dimensioni del Br, quindi $\mu >$, e l'interazione Di-Di è $>$.

Quindi l'Energia potenziale di interazione ha questa espressione:

$$E = \frac{-3E_{ion} \cdot d^2}{4\pi\epsilon_0 r^6}$$

Dipende dal quadrato della d ed è inversamente proporzionale alla sesta potenza della distanza internucleare.

Se riportiamo su un grafico l'Energia potenziale di interazione in funzione della distanza internucleare abbiamo una curva che ricorda quella del legame ionico e di quello covalente.



A $d = 0$ l' E_p di interazione è ∞ (se le molecole si trovano allo stato isolato non c'è interazione) poi man mano che le molecole si avvicinano si manifestano queste interazioni attrattive che stabilizzano le molecole stesse e l' E_p diventa negativa fino a raggiungere un minimo.
 Questo minimo ha una profondità E , questo ha l'u.m. di un'energia.

Se diminuiamo ulteriormente la distanza internucleare, gli altri nuclei delle molecole e degli elettroni delle molecole stesse entrano in repulsione IONE-IONE, ELETTRONE-EL. che si scontrano e la curva dell' E_p interseca l'asse Ox in un punto di equilibrio.

$$E(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

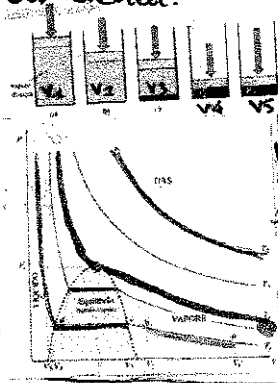
Il σ ha le dimensioni di una distanza / lunghezza, e infatti il valore della distanza internucleare alla quale $E = 0$ è 2σ . Questa è l'espressione analitica della curva $E = 0$ ed è detta POTENZIALE DI LENNARD-JONES.

COMPONENTE REPULSIVA (prevale per distanze minori della distanza internucleare alla quale la curva dell' E_p ha il MIN di profondità E)
 COMPONENTE ATTRATTIVA (predomina per distanze maggiori della quale la curva E_p ha il MIN di profondità E)
 In corrispondenza di E i 2 componenti si compensano.
 dipendono dal gas (incerto non farlo) considerato.

Gas internucleare: maggiore della distanza presenta il minimo di profondità E

Gas	σ (m)	ϵ (J)	$d < 2\sigma$, interazioni $<$
He	$2,56 \cdot 10^{-10}$	$1,41 \cdot 10^{-22}$	
Ne	$2,75 \cdot 10^{-10}$	$4,92 \cdot 10^{-22}$	$10e, d >$, inter $>$
Ar	$3,40 \cdot 10^{-10}$	$1,65 \cdot 10^{-21}$	$18e$ ha MAS μ e μ molto, ha la MAS d
H ₂	$2,93 \cdot 10^{-10}$	$5,11 \cdot 10^{-22}$	
O ₂	$3,58 \cdot 10^{-10}$	$1,62 \cdot 10^{-21}$	
N ₂	$3,70 \cdot 10^{-10}$	$1,31 \cdot 10^{-21}$	

Relativa al Comportamento del GAS IDEALE è la legge di Boyle $f \text{ cost}$. Riportando su un grafico la pressione in funzione del volume otteniamo un I_{eq} \uparrow .
 Se trasportiamo questo caso ai GAS REALI otteniamo questi diagrammi ottenuti su base sperimentale per un gran numero di gas. Sono detti DIAGRAMMI di ANDREWS dal nome di chi li ha ottenuti. Si ottengono a $T = \text{cost}$ e $n(\text{mol}) = \text{cost}$ così come affiora la legge di Boyle.
 Esperienza:



Prendiamo il vapore d'acqua come gas reale ($T > 100^\circ C$). Immaginiamo che sia contenuto in un cilindro munito di pistone mobile, così che possiamo facilmente aumentare la P .
 Immaginiamo di operare alla temperatura T_1 , inizialmente siamo nel punto A della curva isoterma. Il vapore d'acqua occupa un V_1 .
 Immaginiamo di comprimere il gas. Avviciniamo il pistone ascendente della curva AB. Producendo ΔV per comprimere il gas, la distanza internucleare delle molecole sono vicine si manifestano le interazioni attrattive che contribuiscono a ridurre ulteriormente la dist. internucleare.
 Arrivati in B le molecole sono così vicine tra di loro che le interazioni attrattive sono così intense da provocare il passaggio di stato: il vapore inizia a condensare (si formano del liquido). Una volta innescato questo processo prosegue spontaneamente, senza dover aumentare la P (si chiama punto di saturazione).
 Le più forti (gas) H₂O ha la T forte rispetto a N₂ perché è più elettronegativo.

STATO LIQUIDO

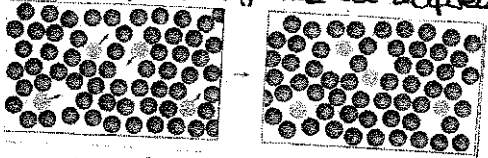
Il 2° stato di aggregazione della materia è lo stato liquido. Effettuando un confronto tra le caratteristiche generali tra liquidi e gas:

L, G + Parametri da molecole animate da moto di agitazione termica, quindi sono in continuo e caotico movimento in tutte le direzioni dello spazio in un moto caotico

+ E di agitazione termica e in funzione soltanto della temperatura $E = \frac{3}{2} kT$

Dist. intermolecolari sono facilmente comprimibili (applicando una P est) sono incompressibili, quindi per diminuire le dist. intermolecolari bisogna applicare delle P molto grandi. Tra le mol. ci sono interazioni molto più intense di quelle caratteristiche dei gas (perché...)

Inflitti G non ha né S Forme? Nel L al contrario il volume proprio ma il volume del recipiente in cui sono contenuti hanno distanze intermolecolari tutto il va loro disposizione



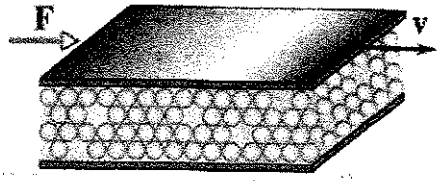
Il giustificabile alla base del concetto del liquido è considerare il volume libero (Perché sembra strano che queste rinascano a vicenda)

Si ammetta che nel liquido esistono delle cavit. (zone non occupate da molecole) queste sono distribuite in modo casuale, strettamente. Se una molecola di liquido si trova in prossimità di una di queste cavit. può diffondere al suo interno (diffusione), lasciando altre cavit. prve occupate da mol. All'aumentare della T, aumenta l'E media di agitazione termica e quindi il moto diventa più caotico. Se la T è sufficientemente alta alcune molecole possono abbandonare il liquido e passare allo stato di vapore (dipende dalle molecole) e si ha il fenomeno dell'evaporazione.

I liquidi presentano delle proprietà:

- 1) Tensione superficiale
- 2) Viscosità
- 3) Tensione di vapore

Si def. VISCOSITÀ l'attrib. inerente di un liquido è la resistenza che opp. -ne il liquido allo scorrimento. Questo si indica con il simbolo η (u.m.: N·m⁻²·s). Si può dimostrare l'Inte della viscosità con un esperimento. Immaginiamo che il liquido sia costituito da un certo numero di piani // ed equidistanti tra loro formato ognuno da un certo numero di molecole. Parliamo di strati. Immaginiamo che siano com-



lo strato superiore inizia a scorrere su quello inferiore mantenuto fissa l'opposto come F // allo strato. Questo strato di liquido si muove con una certa velocità. Movimento trascinato dallo strato con un lo stesso angolo con il 2° strato di liquido. Anche questo inizia a porsi in moto scorrendo sul 3° trasmettendo il moto. Questo metodo trascina i piani inferiori a trascinarsi sullo strato sottostante che iniziano a scorrere su uno strato di un altro. La resistenza offerta da questi strati al loro scorrimento è la viscosità.

La viscosità dipende dal tipo di liquido che si va a considerare ed è legata alle interazioni attrattive esistenti tra le molecole. I valori sono determinati sperimentalmente $\eta = \rho \cdot \nu$

H₂O ha un valore alto di viscosità a 20° perché tra le molecole d'acqua si manifesta un leg. H (più forte). Se consideriamo l'acido acetico CH₃COOH anche esso è caratterizzato da leg. H ma viscosità è maggiore. Anche la glicerina (C₃H₈O₃) ha un valore di η più alto perché si manifestano leg. H ed ha una massa molecolare molto ampia e questo interviene pesantemente (quasi 4 ordini di grandezza di differenza) con la patella in acqua.

Liquido	η (N m ⁻² s)
H ₂ O	10.1 · 10 ⁻⁴
CH ₃ OH	5.93 · 10 ⁻⁴
CH ₃ COOH	12.2 · 10 ⁻⁴
CH ₃ COCH ₃	3.29 · 10 ⁻⁴
CHCl ₃	5.63 · 10 ⁻⁴
C ₆ H ₆	6.97 · 10 ⁻⁴

Ripetiamo che la pressione esercitata da un vapore a livello microscopico è definita come il numero di collisioni che le molecole subiscono nell'unità di tempo. La frequenza di collisione delle molecole in stato vapore, nella situazione di equilibrio in cui, $v_{ev} = v_c$, è la v_c .

Si può quindi definire la **pressione esercitata dal vapore in equilibrio con il suo liquido**.

La proprietà più importante dal punto di vista chimico-fisico nei liquidi.

Questa dipende da alcuni fattori:

① **temperatura**. Si può dim. che la v_{ev} nell'unità di tempo è espresso da questa relazione

$$v_{ev} = C_1 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{ev}}{RT}\right)$$

C_1 : costante che dipende dal liquido
 ΔH_{ev} : entalpia molare di evaporazione (quantità termochimica)
 R : costante universale per gas
 T : temperatura (K)

L'entalpia molare ΔH_{ev} rappresenta la quantità di calore che bisogna fornire a una mole di liquido per portarlo in fase vapore a $P = \text{cost}$. ΔH si misura sperimentalmente e dipenderà dal tipo di liquido che si considera. v_{ev} cresce esponenzialmente al crescere della T . Infatti se $T > T_c$ delle molecole il moto di agitazione termica diventa più caotico, e più facile per le molecole vincere le interazioni attrattive e passare da $L \rightarrow V$.

L'evaporazione è un processo che interessa solo la superficie del liquido, non interessa la massa.

Si può dimostrare che

$$v_c = C_2 P$$

C_2 : costante
 P : pressione esercitata dalle mole in fase vapore (num di collisioni esercitate dalle molecole in fase vapore contro la S del contenitore e contro le pareti nell'unità di tempo)

All'aumentare del numero di molecole in fase vapore aumenta anche il numero di molecole che possono tornare da $V \rightarrow L$. Infatti la velocità di condensa- zione è direttamente proporzionale alla pressione esercitata dalle molecole in fase vapore.

A un certo istante si raggiunge la situazione di equilibrio e $v_{ev} = v_c$.

Se sono uguali possiamo sostituire le loro espressioni analitiche e ottenere:

$$C_1 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{ev}}{RT}\right) = C_2 P$$

num mol $L \rightarrow V$ unit. num mol $V \rightarrow L$ unit.

Se C_1 e C_2 le inglobiamo in un'unica costante C , otteniamo:

$$P = C \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{ev}}{RT}\right)$$

La pressione di vapore dipende quindi dall'entalpia molare di evaporazione ed è una costante se siamo a $P = \text{cost}$ ed è una variabile esponenziale al crescere della temperatura.

Questa è la forma esponenziale di un'eq. ne molto importante. Possiamo riportarla in forma logaritmica

ELAZIONE DI CLAUZIUS-CLAPYRON

P_1 : pressione di vapore alla temperatura T_1 $T_2 > T_1$
 P_2 : " " " " " "

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \left(\frac{-\Delta H_{ev}}{R}\right) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

utilizzata anche in stechiometria

ci permette di calcolare la P di vapore di un liquido in funzione della temperatura.

possiamo riportare in un grafico l'eq. ne di Clausius-Clapeyron in entrambe le forme. Ci aspettiamo di ottenere in forma \exp , un \exp , in forma \log . Effetto della temperatura sulla distribuzione delle

la P di vapore tende esponenzialmente al crescere della temperatura. Questo è spiegato a livello microscopico spaziale. Le molecole di un L essendo sottoposte anche esse da un moto di agitazione termica, che caratterizza le molecole di un gas, presentano la stessa distribuzione. Questa è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità molecolari per un liquido qualunque ottenuto sperimentalmente a due differenti temperature T_1 e T_2 . Le ordinate riportano la frazione di molecole del liquido che avranno, a un determinato istante, un certo valore di velocità.

In eccesso è riportata la velocità delle molecole e l'energia cinetica delle molecole stesse.



$$N_E = N \exp(-E/RT)$$

del liquido stesso ma va a interessare l'intera MASSA (il tutto?) - Il liquido può in quel punto subire il TRANSIZIONE ALL'EVAPORAZIONE. Tutte le molecole possono $L \rightarrow V$

Infatti quando il liquido va in ebollizione, si formano sul fondo del recipiente delle bolle di vapore che poi vi si staccano e migrano verso l'alto

La Pressione è quella atmosferica $P_{est} = 760 \text{ mmHg}$ la temperatura alla quale si verifica il fenomeno della ebollizione è detta TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE (temp alla quale si verifica l'EVAPORAZIONE, per cui $P_v = P_{atm}$)

- A 760 mmHg = 1 atm infatti la TEMPERATURA del liquido perché dipende dal tipo di interazioni che si manifestano tra le molecole
- a $T = 34,5^\circ$ l'etere dietilico bolle. (metà? altri?)
 - a $T = 78,5^\circ$ l'etanolo bolle. È maggiore perché l'intensità delle interaz. attr. è >
 - a $T = 100,0^\circ$ l'acqua bolle. Alta perché vi sono le legH.

LEGAME A IDROGENO

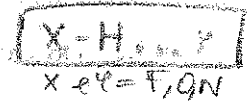
Il legame H è il più forte tra le forze di legame intermolecolare se escludiamo l'interazione ione-dipolo

Questo è un leg. che vede coinvolte molecole in cui sono presenti atomi di H. Questo vede molecole in cui l'atomo di H è legato a atomi di piccole dimensioni ma molto più elettronegativi di H stesso.

Il F è l'atomo più elettronegativo in assoluto ($X=4$)

L'O è il secondo più elettronegativo ($X=3,5$)

Il N è il terzo più elettronegativo ($X=3$)



Esempi di molecole che possono essere caratterizzati oltre all'acqua

es: HF \rightarrow il + elettronegativo in assoluto acquista un'interazione - e partecipa a formare ioni H^+ e F^- negativamente

es 2: NH_3 Ammoniac



Rappresentazione schematica del legame a idrogeno nell'acido fluoridrico (HF)

HF è una molecola biatomica eteronucleare. Abbiamo un dipolo elettrico (polo + H)

Essendo l'atomo di H, l'atomo più piccolo in assoluto, essendo tra l'altro parzialmente ionizzato positivamente, questo genera nello spazio circostante un campo elettrico molto intenso (minore sono le dimensioni della carica, maggiore è l'intensità del campo elettrico che può essere prodotto).

Se c'è una molecola di "acido fluoridrico" in prossimità dello primo, questo essendo una molecola polare, esistente della presenza del campo elettrico generato da H della 1^a molecola e tenderà ad orientarsi in modo da favorire delle interazioni elettrostatiche molto forti tra H^+ e F^-



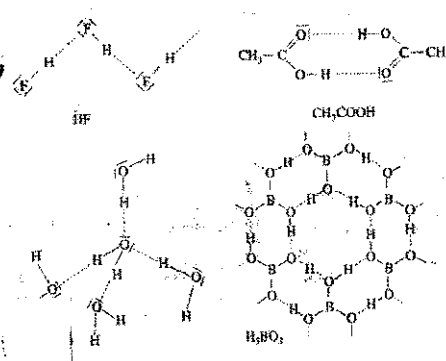
secondo la rappresentazione di Lewis possiamo dire che l'atomo di H fa da "parte" tra l'atomo di F della molecola di cui fa parte e l'atomo di F della 2^a molecola che si avvicina con la parte

in realtà ci sarebbe anche il Cl che ha elettronegatività molto alta (3) come N, eppure tra le molecole di acido cloridrico (HCl) si manifesta il legame dipolo-dipolo

Questa avviene per via delle dimensioni dell'atomo di H. Questa ha 17 elettroni ($F=9e$). Le distanze intermolecolari sono più piccole nel caso di HF che non nel caso di HCl dato questo lo intensità delle interazioni attrattive tra H (della 1^a mol) e F (della 2^a) sono decisamente più forti delle interazioni attrattive tra H e Cl.

Le proprietà che conferisce il leg H alle molecole che ne sono caratterizzate:

Non si verifica solo tra molecole inorganiche ma anche tra molecole di composti organici pes. Acido acetico $C_2H_4O_2$ (HF, H_2O , Acido borico $H_3BO_3 \rightarrow$ inorganico)



Se voglio rappresentare i campi di esistenza dei tre stati di aggregazione SLV posso agire, specularmente e ottenere i diagrammi di fase. Qui è riportato il diagramma di stato dell'acqua.

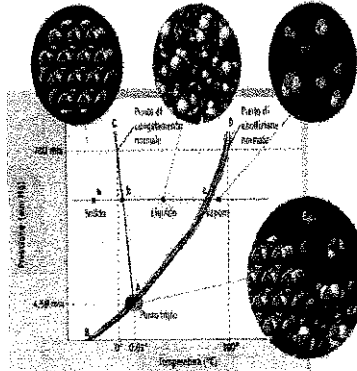


Diagramma di stato dell'acqua

Questo è un grafico molto importante in Ox è riportata la temperatura ($^{\circ}C$) in Oy la pressione (atm) (mmHg; etc)

Le curve delimitano i campi di esistenza dei tre stati di aggregazione dell' H_2O

- SOLIDO
- LIQUIDO
- VAPORE

Ognuno di questi corrisponde a un determinato intervallo di P e T.

Queste convergono in un punto detto PUNTO TRIPLO, il punto in cui coesistono gli stati di aggregazione. Dipende dalla sostanza considerata.

Per l' H_2O corrisponde a $T=0,01^{\circ}C$ e $P=4,58$ mmHg. Per l' H_2O corrisponde a $T=374^{\circ}C$ e $P=218$ atm. Per l' H_2O corrisponde a $T=0,01^{\circ}C$ e $P=4,58$ mmHg. Per l' H_2O corrisponde a $T=0,01^{\circ}C$ e $P=4,58$ mmHg.

Se immagino di essere nel campo di esistenza dello stato SOLIDO ed effettuo delle trasformazioni a $P=cost$, aumentando la T (mi sposto verso Dx), posso $S \rightarrow L$ (LIQUEFAZIONE) e poi $L \rightarrow V$ (EVAPORAZIONE).

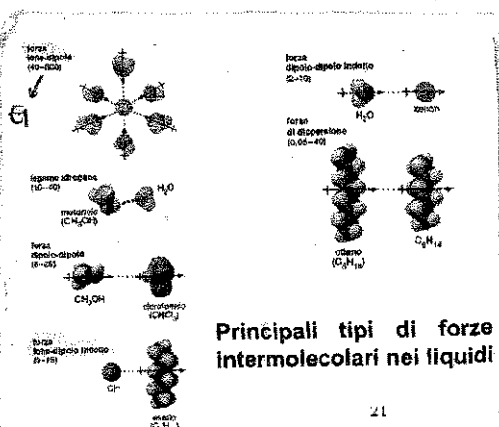
Se effettuo il percorso opposto $V \rightarrow L$ (CONDENSAZIONE) e poi $L \rightarrow S$ (SOLIDIFICAZIONE), agendo sempre a $P=cost$ e T variabile.

Immaginiamo di essere nel campo di esistenza dello stato VAPORE ed effettuo una trasformazione a $T=cost$ e P variabile. Aumentando la pressione posso ottenere la CONDENSAZIONE ($V \rightarrow L$) perché comprimiamo il vapore quindi avviciniamo le molecole d'acqua, si manifestano i leg H molto forti e l' H_2O può cambiare stato di aggregazione.

Se effettuo il percorso inverso ottengo l'EVAPORAZIONE.

Qui siamo allo stato vapore, non è infatti indicata la Temperatura Critica. L' H_2O (liquida) non può essere condensata.

L' H_2O è la sostanza più utilizzata per preparare le cosiddette soluzioni. ($P_c = 218$ atm)



All'interno di una soluzione ci possono essere # tipi di legami

- 1) Forza DIPOLO-DIPOLO
- 2) Forza IONE-DIPOLO
- 3) Forza IONE-DIPOLO INDOTTO
- 4) Legame a H
- 5) Forza DIPOLO-DIPOLO INDOTTO
- 6) Forza di DISPERSIONE

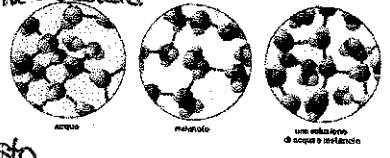
- 2) ... per una classe di soluti chimici determinati. Questo è il leg. più forte fra tutti i leg. intermolecolari. E (40-500) molto grande
- 3) ... con meccanismo n ed D-DI

Se il legame fra { soluto } e lo stesso che caratterizza le sole particelle di { soluto } allora il soluto può effettivamente sciogliersi nel solvente.

Esempio classico è il solvente H_2O come SOLUTO Alcol. Gli alcoli sono composti organici derivati dagli idrocarburi. Hanno nella molecola il gruppo funzionale caratteristico che per gli atomi è il cosiddetto gruppo ossidrilico OH (in ogni atomo) che è fortemente polare perché l'O è molto più elettronegativo dell'H. Il gruppo OH è legato al resto della molecola. La restante parte è costituita da atomi di Carbonio C e Idrogeno H e si parla di parte idrocarburica della molecola ed è legata a OH.

Questo è il gruppo OH non è polare, è apolare. Una molecola di alcool potrebbe dare origine, attraverso la parte idrocarburica, di dei LEGAMI DIPOLO-ISTANTANEO-DIPOLO-ISTANTANEO. Mentre attraverso OH (fortemente polare) può dare origine a un LEGAME H. A seconda di quale dei due legami prevale (e ciò dipende dalle dimensioni della parte idrocarburica) la mol. di alcool può dare origine a 2 LEGAMI con il solvente? E una, in grado di sciogliersi? In ogni caso, almeno quella a basso peso molecolare, CH_3OH (soluto) (gli alcoli sono li- quidi, almeno quelli a basso peso molecolare, CH_3OH e + basso in assoluto).

Questo ha una molecola di dimensioni molto piccole: il gruppo OH ha dimensioni confrontabili con la parte idrocarburica (piccola).



Solubilità del metanolo in H_2O

Quando mettiamo in H_2O il Metanolo se questo è puro, visto che le dim. della molecola sono molto piccole, prevale il gruppo OH rispetto alla parte idrocarburica. Fra le molecole di CH_3OH si manifesta lo stesso tipo di legame (legH) dell' H_2O .

Il Metanolo si scioglie in acqua, la sua solubilità è infinita se si scioglie in qualunque concentrazione: il "simile scioglie il simile".

- Questa solubilità illimitata riguarda anche altri 2 alcoli oltre all'1) Metanolo CH_3OH che ha 1 atomo di C.
- 2) Etanolo o Alcol etilico CH_3CH_2OH → ha 2 atomi di Carbonio
 - 3) Propanolo o Alcol propilico $CH_3(CH_2)_2OH$ → ha 3 atomi di C.

Per questi 3 alcoli la parte idrocarburica della molecola non polare è relativamente piccola (come dimensione) Prevale il gruppo OH rispetto alla parte idrocarburica, quindi formando (2) (3) in H_2O si manifesta di nuovo il LEGAME H, che caratterizza da solo anche le sole molecole di (2) (3).

- Infatti di nuovo la loro solubilità in H_2O è infinita, si sciogliono in qualunque concentrazione. Però, quando aumentiamo il numero di atomi di C, nelle molecole di H_2O (4, 5, 6, 7 atomi)
- 4) Butanolo o Alcol butilico $CH_3(CH_2)_3OH$
 - 5) Pentanolo $CH_3(CH_2)_4OH$
 - 6) Esanolo $CH_3(CH_2)_5OH$

Poniamo un solido S in un solvente e questo si scioglie. La quantità massima di solido che può sciogliersi in un determinato volume di solvente a una data temperatura è la solubilità.

Se la solubilità viene superata la soluzione è detta SATURA caratterizzata dal corpo di fondo.

Es: Zucchero in acqua. Quando siamo al di sotto del limite di solubilità lo zucchero si scioglie, quando lo raggiunge e lo supero non si scioglie e precipita sul fondo.

Se siamo al di sotto del limite di solubilità si parla di soluzione INSATURATA, cioè in cui non si forma il corpo di fondo (tutto il solido si scioglie).

Si definisce SOLUZIONE di una soluzione $n = M_1V_1 = M_2V_2$

Immaginiamo di avere un certo volume di soluzione che ha una certa MOLARITÀ.

Se aggiungiamo solvente alla soluzione, il volume della soluzione aumenta di $V_2 > V_1$ e la molarità diminuisce ($M_2 < M_1$). Il prodotto è costante tra la soluzione più concentrata e quella diluita, perché per definizione il prodotto è il numero di moli del solido (la cui concentrazione non è stata modificata).

Si dice MISCOLAMENTO di due o anche più soluzioni $M_1V_1 + M_2V_2 = M_3V_3$

I volumi sono additivi: $V_3 = V_1 + V_2$

Se abbiamo una soluzione che ha un certo volume V_1 , e una molarità M_1 e lo mescoliamo con una seconda con V_2 e M_2 , otteniamo una nuova soluzione il cui volume è la somma dei volumi additivi e M_3 è tale che il prodotto M_3 è uguale alla somma dei prodotti delle molarità per le volumi di ciascuna delle due soluzioni di partenza. Quindi M_3V_3 sarà il numero di moli di solido delle due soluzioni. Anche il numero di moli n è additivo.

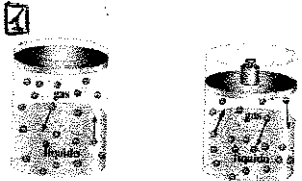
Una tipologia importante di soluzioni sono quelle di GAS in LIQUIDO che obbediscono alla cosiddetta LEGGE di HENRY.

Ci dice che la solubilità di un gas in un liquido è direttamente proporzionale alla sua pressione.

Definita come la quantità massima di gas che può sciogliersi in un determinato volume di solvente a una data temperatura.

P è la pressione esercitata dal gas, e k_H è una costante di proporzionalità detta di Henry. Si pensa che solido, solvente e temperatura.

Se siamo a $T = \text{cost}$ la S è proporzionale a P esercitata dal gas stesso.



$$S = k_H P$$

Immaginiamo di avere un cilindro munito di pistone mobile, riempito per metà con un liquido (il nostro solvente).

Nel volume libero del recipiente (volume di spazio compreso tra pistone e superficie del liquido) ci sia il gas (solido).

Le molecole di gas sono animate dal moto di agitazione termica, casuale e disordinato, e entreranno in collisione fra loro, con le pareti del contenitore e con la superficie del liquido.

Se entrano in collisione con la superficie del liquido, possono essere catturate nella fase G → L.

Se immagino di abbassare il pistone esercito una certa P riduco il volume libero a disposizione del gas. Ma per la legge di Boyle $PV = \text{cost}$ se V diminuisce, la P aumenta il numero di collisioni che le mol. esercitano con le pareti, la superf. del pistone e contro quella del liquido. Ma aumenta anche il numero di mol. che possono essere catturate e passare G → L. Quindi è aumentata S .

Se al solvente puro aggiungo un soluto non volatile (la sua T_v è trascurabile rispetto a quella del solvente) quindi le molecole di soluto non passano in vapore ma restano in soluzione.

Da diminuisce la concentrazione molare (la densità molecolare del solvente) quindi il numero di molecole di solvente per unità di volume diminuisce se è presente del soluto perché nell'unità di volume ci saranno meno molecole di solvente.

ma se diminuisce il numero di molecole di solvente per unità di volume, diminuisce anche il numero di molecole di solvente che potranno passare $L \rightarrow V$ e conseguentemente diminuisce la pressione di vapore del solvente puro per effetto della presenza di un soluto.

Una soluzione ha una $T_v <$ di quella del solvente puro. La pressione di vapore della soluzione sarà uguale a:

$$P = P_0 \cdot \frac{n}{N+n}$$

Questa è una delle 2 espressioni della legge di Raoult e ci dà l'abbassamento della pressione di vapore della soluzione per effetto di un soluto non elettrolita e non polare (che possa passare dal $L \rightarrow V$)

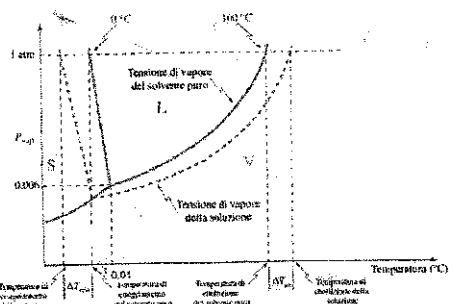
P è la pressione di vapore della soluzione
 P_0 è la pressione di vapore del solvente puro
 X è la sua frazione molare

$$X_B = 1 - X_A \quad X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

n è il numero di moli del soluto
 N è il " " " " del solvente

Ci aspettiamo che maggiore sia il numero di particelle del soluto, presenti in un determinato volume di solvente, maggiore sia la frazione molare del soluto e tanto più bassa risulta la pressione di vapore della soluzione, e quindi tanto più bassa sarà la pressione di vapore del solvente puro. La P_v va a incidere sugli stati di aggregazione del solvente puro.

Diagramma di stato dell'acqua in presenza di un soluto



Immaginiamo di considerare come solvente l'acqua. OSS: il Diagramma di stato (pag 64) definisce i campi di esistenza di 3 stati di aggregazione. LINEE TRATTEGGIATE \downarrow se all'acqua pura aggiungo un soluto non volatile, elettrolita o non, il diagramma di stato dell' H_2O si modifica.

LINEE CONTINUE \rightarrow diag. di stato del solvente puro. Conseguenza dell'abbassamento delle P_v del solvente: [SOLIDO, VAPORE.]

Si riducono le ampiezze di 2 dei 3 stati di aggregazione. Mentre aumenta in ampiezza quello dello stato LIQUIDO. Se prendiamo il punto di congelamento dell' H_2O (solvente puro), detto punto normale di congelamento alle $P = 1 \text{ atm}$ questo è pari a 0°C , se vi aggiungiamo un soluto questo diventa MINORE di 0°C (negativo). Quindi una soluzione congela a una temperatura più bassa di quella del solvente puro e si ha il cosiddetto **ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO**, un'altra delle proprietà colligative.

Inoltre la T_{EB} dell' H_2O è 100°C , a $P = 1 \text{ atm}$, se aggiungo un soluto la T_{EB} aumenta ed è superiore ai 100°C . Si parla di **INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO** e quindi la soluzione bolle a una temperatura più alta di quello del solvente puro.

Fino ad adesso abbiamo considerato soluzioni formate da
 ① solvente volatile e ② soluto non volatile

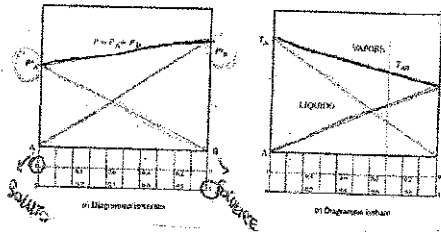
$T_{EB} < T_{TR}$ evaporiamo

Se considero invece un soluto volatile, la Pressione di vapore del soluto non è più trascurabile rispetto alla P_v del solvente puro, quindi anche le molecole di soluto possono passare dalla soluzione in fase vapore.

La Pressione di vapore della soluzione dovrà tener conto sia delle

- 1) P_v del solvente
- 2) P_v del soluto

Soluzioni ideali



$$P = P_A + P_B = P_A^0 X_A + P_B^0 X_B$$

Se consideriamo [A] non volatile e
MAGGIORANZA ISOTERMO (T=cost)

Vi sarà $P = P_A + P_B$

(adesso sia soluto che solvente contribuiscono alle P_v della sol.)

Per la legge di Dalton

$$P_{TOT} = P_A + P_B + P_C \dots$$

somma delle Pressioni (soluto e solvente)

Quindi P_A^0 e P_B^0 sono le P_v del soluto puro e del solvente puro

mentre X_A e X_B sono le loro frazioni molar.

$$\frac{n_A P_A^0}{n_{TOT}} + \frac{n_B P_B^0}{n_{TOT}} = \frac{n_{TOT} (P_A^0 + P_B^0)}{n_{TOT}}$$

Questa è l'eq. ne di una retta.

Sono rispettati anche gli andamenti delle P_v del soluto e del solvente in funzione della concentrazione molare o della frazione molare X del soluto X_A e del solvente X_B

Nel momento in cui andiamo ad aggiungere del solvente, X_A diminuisce (retta) e diminuisce la P_{TOT} (retta) perché X_A aumenta, finché a un certo punto abbiamo soltanto solvente.

$$X_A = \frac{n_{SOLUTO}}{n_{SOLUTO} + n_{SOLVENTE}} \quad X_B = \frac{n_{SOLVENTE}}{n_{SOLUTO} + n_{SOLVENTE}} < X_A$$

Quest'eq. ne ricorda la legge di Raoult (questo vale ancora per le soluzioni formate da soluto e solvente puri e le soluzioni sono ideali)

Il tipo di legame che si manifesta tra molecole di soluto e di solvente è uguale al tipo di legame che si manifesta tra le sole molecole di solvente o tra le sole molecole di soluto. es: Acqua e Metano (leg. H)

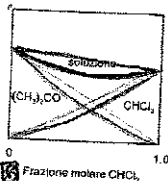
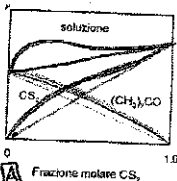
Ci sono molte soluzioni, le soluzioni reali non obbediscono alla legge di Raoult (non ideali)

a seconda dell'intensità di questo legame tra soluto e solvente possiamo avere delle deviazioni della legge di Raoult o positive o negative.

Questi grafici così si modificano.

Soluzioni non ideali (REALI)

Abbiamo una soluzione che da luogo a deviazioni positive. Soluzione di Acetone (CH_3CO) solvente met. leg. D-D e soluto met. leg. D-D. $D_1 - D_1$ → mol. non polari di grosse dimensioni fra le mol. leg. D-D



Il legame che si manifesta fra molecole di CH_3CO e $CHCl_3$ è più debole di quello che caratterizza le sole mol. di soluto o di solvente

SOLUZIONI ELETTROLITICHE o di elettroliti

Queste rispetto a quelle non elettrolitiche, hanno caratteristiche e proprietà in parte differenti.

"Elettrolitiche" perché al sciolto è detto ELETTRITA, sostanze che in soluzione di un opportuno SOLVENTE (formato da molecole polari) subiscono il fenomeno di DISSOCIAZIONE IONICA.

In realtà si parla di DISSOCIAZIONE se l'elettrolita è formato da ioni mentre si parla di IONIZZAZIONE se l'elettrolita è formato da molecole polari.

Le sostanze che appartengono agli elettroliti sono $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ acidi} \\ 2 \text{ basi} \\ 3 \text{ sali} \end{array} \right.$



Per capire come avviene la dissociazione in un elettrolita, come esempio consideriamo un sale (il discorso non cambia con acidi o basi) il sale è formato da ioni + e-. es: NaCl (Cloruro di Sodio)

Tutti i sali possiedono un reticolo cristallino una struttura regolare e ordinata tridimensionale (x, y, z) degli ioni + e- che costituiscono il composto ionico.

Nel caso di solidi ionici l'interaz. elettrostatica di natura attrattiva o repulsiva fra ioni + e- che costituiscono il reticolo cristallino obbedisce alla LEGGE di COULOMB che esprime l'intensità della F di attrazione/repulsione fra le due cariche che interagiscono.

L'espressione analitica generale è
$$F = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right) \left(\frac{q_1 q_2}{r^2} \right)$$

L'intensità dell'attraz. elett. fra le cariche elettriche è dir. prop. al prodotto delle q e inversamente proporzionale al quadrato della distanza fra le due q, ma dipende anche dal mezzo in cui si trovano immerse le q che stanno interagendo.

Si tiene conto del mezzo attraverso il 1° termine che compare al 2° termine $\frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0}$

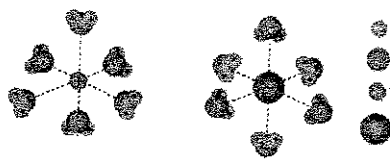
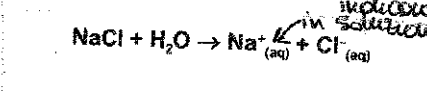
ϵ_0 è la costante dielettrica nel vuoto $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{Nm^2}$

ϵ è la costante dielettrica relativa, caratteristica intrinseca del mezzo. Questo ha valori diversi a seconda del mezzo che stiamo considerando.

Se consideriamo come mezzo l'aria, $\left[\frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{ARIA}}} = 1 \right]$ Se prendiamo il cristallo NaCl, l'interazione fra ioni di segno opposto (CATIONI Na⁺ ANIONI Cl⁻) sarà forte.

Ma se questo lo pongo in un solvente (es. acqua $\rightarrow \left[\frac{\epsilon}{\epsilon_{\text{acqua}}} = 80 \right]$), la F di interazione tra ioni Na⁺ e Cl⁻ in H₂O è 80 volte inferiore a quella dell'aria (si trova al denominatore).

In acqua il leg. ionico si indebolisce tanto che basta la collisione delle molecole d'H₂O che sono emulso da moto di agitazione termica (ioni del reticolo cristallino dell'NaCl) per rompere il leg. così il reticolo cr. viene distrutto e tutti gli ioni vengono LIBERATI in seno alla soluz.



$$E = -q^2 \mu^4 / (3 r^4 k T)$$

Gli ioni sono particelle elettricamente cariche cioè comporta che questi generano nello spazio circostante un campo elettrico. Le molecole d'acqua (fortemente polari) quindi si orientano verso il positivo di questo campo elettrico generato dagli ioni (LEG. IONE-DIPOLLO) e si accostano al modo da favorire interaz. elettrostatiche attrattive.

Na⁺ viene + è circondato da molecole d'H₂O che orientano la parte - verso lo ione +, non che l'atomo di O, parzialmente carico negativamente.

Non ci sono soltanto gli acidi e le basi, non ci sono i sali perché in linea teorica i sali sono tutti considerati elettroliti forti. In realtà non è vero perché anche per i sali. In una reazione di equilibrio, sebbene non la abbiamo tutti.

Per quantificare o distinguere un elettrolita forte da uno debole si utilizza α (grado di dissociazione) che dà la frazione di molecole o moli dissociate in ioni. $\alpha = \frac{n}{n_0}$ dove n è il numero di moli di elettroliti dissociati in ioni in soluzione e n_0 è il numero di moli di elettroliti presenti inizialmente in soluzione.

Per gli elettroliti FORTI (tutti dissociati in ioni)

DEBOLI

$n \approx n_0$
 $\alpha \approx 1$

$n \ll n_0$
 $\alpha \ll 1$

Perché il numero di molecole di elettrolita dissociato è << di quello inizialmente presente in soluzione.

Questo numero dipende dalla concentrazione dell'elettrolito diluito in soluzione.

tutti i SALI

ACIDI INORGANICI
es: HNO_3 , $HClO_4$, HCl , H_2SO_4
acido perclorico, acido cloridrico, acido solforico

BASI INORGANICHE
quelle dei metalli alcalini (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)
es: $NaOH$, KOH

ACIDI ORGANICI (es. CH_3COOH)
BASI ORGANICHE (es. composti AMMINICI)
ACIDI INORGANICI deboli
es: H_2CO_3 , HPO_4 , H_2S , $HClO$
acido carbonico, acido ipocloroso, acido solforoso

Per quanto riguarda gli elettroliti deboli la reazione è detta di equilibrio. Per queste esiste la costante di equilibrio o di dissociazione/ionizzazione (K) che dipende soltanto dalla temperatura. (Non cambia con $T = cost$)

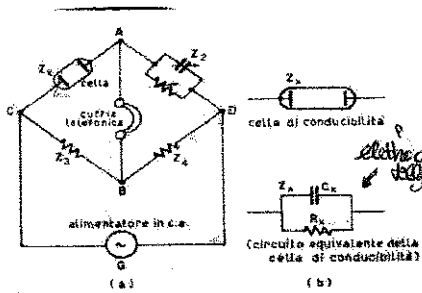
Si può esprimere analiticamente: $K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$ dove K è il grado di dissociazione. $c = \frac{n}{V}$ dove n è il numero di moli di soluto e V è il volume della soluzione.

Questa è detta LEGGE di DILUIZIONE di OSTWALD. Molto importante perché dalla sua espressione possiamo ricavare α .

$$\alpha = \frac{1 + \sqrt{1 + 4Kc}}{2Kc}$$

Si deduce che se sono a $T = cost$, e quindi K non cambia, e effettuiamo la diluizione della soluzione (aggiungere solvente), diminuiamo la concentrazione molare della soluzione, e aumenta. All'aumentare della diluizione, aumenta il numero di molecole di elettrolita debole dissociate in ioni e quindi aumenta α .

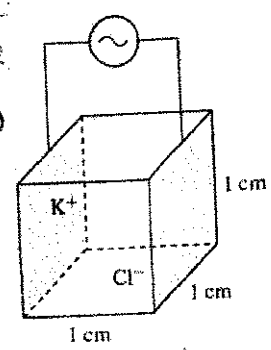
La conduttività di una soluzione elettrolitica si determina sperimentalmente attraverso un apparato chiamato **PONTE DI KOHLRAUSCH**



Questo è una variante del cosiddetto ponte di Wheatstone delle resistenze. Una delle resistenze del ponte è sostituita da quella che è chiamata **CELLA DI CONDUCEBILITÀ / CONDUCEMETRICA**

Questa cella di conduttività è un'ampolla di vetro al cui interno vi sono 2 lamine metalliche // che rappresentano i cosiddetti elettrodi.

A questi viene applicato un'opportuna differenza di potenziale alternata tale che all'interno della cella, che viene riempita con la soluzione elettrolitica, fluisce un'intensità di corrente bassa (minore di 0,5 mA (milliampere)) ma una frequenza molto alta (100/2000) in modo che non si verificano fenomeni di polarizzazione agli elettrodi della cella che potrebbero alterare la misura di conduttività. La **CONDUTTIVITÀ** è definita come quantità di elettricità trasportata in 1 sec. da una soluzione elettrolitica posta all'interno di una cella conduttimetrica avente geometria cubica, avente le lato di 1 cm e fra i cui elettrodi è applicata una ddp alternata di 1V (ca).

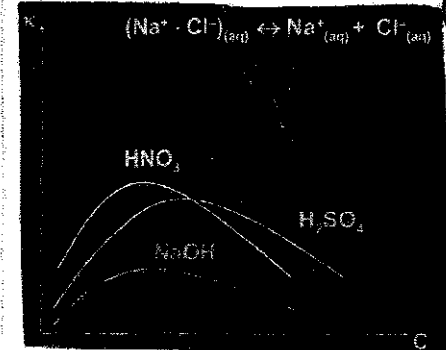


- Questa dipende da:
- 1 TEMPERATURA
 - 2 CARICA OMOLOGA
 - 3 MOBILITÀ dello IONE
 - 4 CONCENTRAZIONE dello IONE in SOLUZIONE

Per quanto riguarda la carica (2) a parità di concentrazione del soluto e quindi dell'attività maggiore è la carica dello ione, maggiore è la conduttività della soluzione. $\rightarrow q \Rightarrow \rightarrow k$

Per la mobilità (3) vale lo stesso discorso: $\rightarrow \text{mobilità} \Rightarrow \rightarrow k$

Per concentrazioni e temperature (4) la osserviamo separatamente.



Analizziamo il valore della k in funzione della concentrazione. Quest'andamento è riportato per elettroliti FORTI

Ox CONCENTRAZIONE degli ioni in soluzione (C)
 Oy CONDUCEBILITÀ (k)

Inizialmente si osserva che la k cresce al crescere di C, raggiunge un valore massimo e poi aumentando ulteriormente C la k diminuisce.

Quest'andamento si spiega perché inizialmente vi è il fenomeno della dissociazione ionica, vi è una certa C di elettrolita, questo si dissocia in ioni e abbiamo un certo numero di ioni disponibili per la conduzione e k raggiunge un certo valore. Aggiungo elettrolita (FORTE) che si dissocia completamente in ioni, quindi aumento il numero di ioni presenti in soluzione, aumenta il numero di portatori di carica in conseguenza di disponibilità per la conduzione elettrica e la k cresce fino a raggiungere un MAX. Poi diminuisce perché, quando C dell'elettrolita è molto grande, e quindi il numero di ioni presenti in soluzione è molto grande le distanze interioniche si riducono sensibilmente. Allora, dato che gli ioni sono elettricamente carichi, generano nello spazio circostante un campo elettrico. I campi elettrici generati da vari ioni presenti in soluzione iniziano a influenzarsi reciprocamente, quindi iniziano a manifestarsi delle interazioni elettrostatiche attrattive fra ioni di segno opposto che portano alla formazione delle coppie ioniche (NaCl) 78

conduzione delle famose coppie ioniche che sottopongono portatori di carica alla condizione elettrica.

Quindi per V_m piccoli, Λ_m è relativamente bassa (molto iniziale della curva).

Se però aumento V_m , quindi aggiungo solvente (diluisco la soluzione), aumento il numero di molecole che possono circondare Na^+ e Cl^- derivanti dalla dissociazione del sale, aumento le dimensioni del mantello o guscio di idratazione.

Dato che queste si interpongono tra ione e ione, se aumento le dimensioni del mantello o guscio, aumentano le distanze inter-ioniche, diminuendo così l'intensità dell'interazione attrattiva tra ioni di segno opposto quindi diminuisce anche il numero di coppie ioniche che possono formarsi, aumento il numero di ioni $+e-$ per i portatori di q , disponibili per la conduzione elettrica, e la Λ_m cresce fino a raggiungere un valore MAX.

Questo è raggiunto quando, aumentando ulteriormente il volume molare della soluzione, il numero di molecole di H_2O che circondano ogni ione $+e-$ è tale che le distanze inter-ioniche diventano così grandi da annullare le inter. elettrostatiche attrattive fra di ioni di segno opposto.

Non si ha più la formazione di coppie ioniche e tutti gli ioni $+e-$ derivanti dalla dissociazione del sale sono disponibili per la conduzione elettrica, massimo numero di portatori di carica, combattuti con la concentrazione dell'elettrolita.

Questo valore MAX sarà costante se diluisco ulteriormente la soluzione perché il MAX numero di ioni derivanti dalla dissociazione del sale è già disponibile per la conduzione elettrica compatibilmente con la concentrazione del sale stesso.

Il valore MAX viene indicato con Λ_m^0 ed è detta "limiting molar conductivity" **CONDUTTIVITÀ MOLARE LIMITE**

Elettrolita	Λ_m^0 (S cm ² mol ⁻¹)
KNO ₃	144.9
KCl	149.6
LiNO ₃	110.1
LiCl	115.0
NaNO ₃	121.5
NaCl	120.4
NH ₄ NO ₃	144.6
NH ₄ Cl	149.7

Questa è la somma di conduttività molari limite del catione e dell'anione.

$$\Lambda_m^0 = \lambda_{m(+)}^0 + \lambda_{m(-)}^0$$

Queste si determinano sperimentalmente a differenza della Λ_m che non si può determinare sperimentalmente se non con queste grandezze. Espressione della **LEGGE DI KOHLRAUSCH** o della **MIGRAZIONE**

INDIPENDENTE degli IONI.

numero di portatori di carica disponibile per la conduzione elettrica e quindi la Λ_m cresce progressivamente.

Questa raggiunge il valore MAX soltanto per diluizioni molto molto grandi perché soltanto in questo caso $\alpha = 1$.

Tutte le molecole dell'elettrolita potranno così dissociarsi in ioni. Quindi ovviamente il numero di elettrolita deve essere il MAX numero di carica disponibile per la conduzione e quindi Λ_m raggiunge il MAX, seppure asintoticamente.

Solo nel caso di diluizioni infinite, l'elettrolita debbe si comporta alle stregua dell'elettrolita forte

elettroliti Forti (tutti sali)

possiamo allora esprimere la CONDUITIVITA' MOLARE in funzione di μ_+ (del catione) e μ_- (anione)

$$\Lambda_M = \alpha (\mu_+ + \mu_-) F \rightarrow \text{COSTANTE DI FARADAY}$$

$F = 96487 \text{ Coulomb}$

grado di dissociazione

Le mobilità μ_+ e μ_- si possono determinare sperimentalmente

Ione	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Li ⁺	4.01 · 10 ⁻⁴
Na ⁺	5.19 · 10 ⁻⁴
K ⁺	7.62 · 10 ⁻⁴
Mg ²⁺	5.50 · 10 ⁻⁴
Ca ²⁺	6.17 · 10 ⁻⁴
Ba ²⁺	6.60 · 10 ⁻⁴
Cl ⁻	7.91 · 10 ⁻⁴
Br ⁻	8.10 · 10 ⁻⁴

Li⁺ → Na⁺ → K⁺ **Maumentu**
 all'aumentare delle dimensioni dello ione, la mobilità cresce
 più piccoli sono le dimensioni dello ione, maggiore è l'interazione
 del campo elettrico che questo ione è in grado di generare
 nello spazio circostante, maggiore è il numero di molecole
 di H₂O che lo ione potrà legare e se per fornire il guscio di
 idratazione, lo ione sarà più appesantito e la sua mobilità
 sarà minore.

A parità di q, > dimensioni dello ione => > la sua mobilità.

Tra la Λ_M e la Λ_M^0 esistono delle relazioni che le legano che dipendono dal fatto che l'elettrolita possa essere forte o debole.

nel caso degli elettroliti forti esiste questa relazione
LEGGE DI KOHLRAUSCH

$$\Lambda_M^0 = \Lambda_M + k \sqrt{c}$$

mobilità

- di dipende da
- 1 TEMPERATURA
 - 2 CARICA dello IONE
 - 3 VISCOSITA' DEL SOLVENTE
 - 4 COSTANTE DIELETTICA

per gli elettroliti DEBOLI visto che questi hanno α anche molto < 1
 questa relazione

$$\alpha = \frac{\Lambda_M}{\Lambda_M^0}$$

Si sperimentalmente aumenta se aumentiamo la diluizione della soluzione (LEGGE DELLA DILUIZIONE di OSTWALD)

Esiste una teoria secondo la quale il grado di dissociazione per gli elettroliti FORTI $\alpha = 1$

In realtà non è totalmente vero perché fra gli ioni + e - in cui si dissocia la molecola, fanno parte di un elettrolita FORTE possono manifestarsi delle interazioni elettrostatiche attrattive che possono influenzare negativamente la sua dissociazione. La teoria di Debye tiene conto di questo

Le soluzioni di elettroliti forti a concentrazione finita, che si formano, la cui approssimazione si ottiene con la legge di Kohlrausch, che si applica alle celle elettrolitiche. Perché si interviene il legami, le molecole del solvente (H₂O) sono attratte dal moto di agitazione, quindi possiedono l'energia che aumenta all'aumentare della t.
 Le molecole di H₂O risentono meno del campo elettrico generato dagli ioni della soluzione. Di conseguenza avranno più difficoltà a orientarsi in modo da favorire le interazioni che costituiscono il leg. e il leg. si indebolisce.
 Se $t \gg$ il leg. può rompersi e lo ione si libera del guscio di idratazione. La mobilità aumenta, assieme alla conduttività ($\Lambda_M \rightarrow + F$)

1) Sperimentalmente si osserva che la conduttività molare varia in funzione della temperatura secondo questa relazione

$$\Lambda_M^t = \Lambda_M^{25} [1 + \beta(t - 25)]$$

Λ_M^{25} a TAMB=25°C

Aumento lineare dell'aumentare della temperatura
 A parità di una TAMB=25°C, per ogni aumento di °C la conduttività molare aumenta del 2% (annuo) perché fra i vari fattori della dissociazione di elettroliti e la mobilità del solvente si manifesta il leg. ID. E di interazione e inversamente proporzionale alla temperatura (st. PPI)

EFFICIENTE TERMICO della CONDUITIVITA' MOLARE dipende dalla { elettrolita } { soluto } { solvente }

Dall'ultimo termine, MHz , vi sono sistemi simili. Avvicinano molecole di cui un'è molto grandi, dimensioni, molecole molto grandi, forti leg e cambio di stato di aggregazione.

Gli alcheni formati da molecole non polari, sono insolubili in solventi polari, sono invece solubili in solventi non polari ("le simili sciolgono le simili")

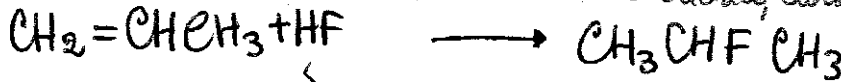
Gli alcheni danno origine a REAZIONI di ADDIZIONE.

Questi presentano il doppio legame $\text{C}=\text{C}$ di tipo σ , ibridizzato sp^2 e un leg π per contro non è ibridizzato.

Il leg π di per sé è più debole del legame σ secondo la teoria dell'orbitale di valenza del leg di valenza perché le zone di copertura che si originano dalla sovrapposizione degli orbitali sono meno ampie per il leg π che non per il leg σ . (ie σ è più forte del π , poi è ibridizzato quindi è ancora più forte).

Non posso spezzare il leg σ , ma neanche spezzare facilmente il leg σ C-H , mentre posso rompere abbastanza agevolmente il leg π del $\text{C}=\text{C}$ con un modesto dispendio di energia. Grazie alla rottura di quest'ultimo leg, gli alcheni danno origine a reazioni di addizione sul doppio legame, possono "strutturare" le molecole con cui agiscono, quindi cambiare struttura.

Es: addizione di ACIDI ALOGENIDRICI (Fluoridrico, Cloridrico, Iodidrico...)



PROPENE
 ↑
 acido fluoridrico che reagisce con il π

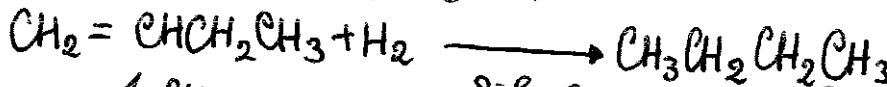
Si avrà così la rottura del doppio legame $\text{C}=\text{C}$ della molecola di propene e la molecola di acido fluoridrico viene totalmente inglobata. Si forma così il composto 2-FLUORO-PROPANO.

l'atomo di F è legato al 2° atomo di C

l'alcano con 3 atomi di C caratterizzato da tutti leg. semplici

Stesso discorso si può fare per l'acido $\left\{ \begin{array}{l} \text{cloridrico} \\ \text{Bromidrico} \\ \text{Iodidrico} \end{array} \right.$

Es2: addizione di IDROGENO



1-BUTENE C_4H_8

reagisce con una molecola di H_2

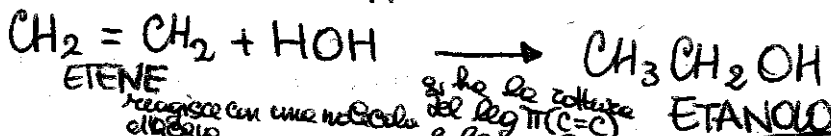
si ha la rottura del leg π ($\text{C}=\text{C}$) e la molecola di alene

si ha la rottura del leg π ($\text{C}=\text{C}$) e la molecola di H_2 viene totalmente inglobata

perché abbiamo una catena lineare non ci sono ramificazioni.

possiamo trasformare l'alene in alcano

Es3: addizione di ACQUA



ETENE

reagisce con una molecola di acqua

si ha la rottura del leg π ($\text{C}=\text{C}$) e la molecola di acqua viene inglobata

ETANOL

Se nei casi precedenti partivamo da un idrocarburo e ottenevamo ancora un idrocarburo, in questo caso non abbiamo più un idrocarburo ma un composto derivato. l'etanolo infatti è un alcole ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

Tra l'altro le proprietà di tutte le sostanze derivate dagli idrocarburi cambiano sensibilmente

potremmo dire che come gli alcani, gli alcheni danno origine a reazioni di combustione così come loro reagisce con O_2 e altri elementi.

GRUPPI FUNZIONALI

Se escludiamo i composti appartenenti al settore della biochimica, tutti i composti organici si possono suddividere nelle 8 classi funzionali. Ciascuna vede le molecole di tutti i composti appartenenti a quella classe essere caratterizzati dal gruppo funzionale che conferisce ai composti determinate proprietà, in parte simili tra le classi funzionali, in parte differenti. Ogni gruppo funzionale caratterizza una ben determinata classe di composti.

$R-OH$	alcoli
$R-C=O$ H	aldeidi
$R-C-R'$ O	chetoni
$R-C-OH$ O	acidi carbossilici
$R-O-R'$	eteri
$R-C-O-R'$ O	esteri
$R-N-R''$ R'	ammine
$R-C-NH_2$ O	ammidi

- 1) Gli **Alcoli** hanno come gruppo funzionale il gruppo $(-OH)$
- 2) Le **Aldeidi** hanno come gruppo funzionale il gruppo carbonilico aldeidico $(C=O-H)$
- 3) Gli **Acidi Carbossilici** hanno come gruppo funzionale $(COOH)$
- 4) I **Chetoni** hanno come gruppo funzionale il gruppo carbonilico $(C=O)$
- 5) Gli **Eteri** hanno come gruppo funzionale il gruppo funzionale più semplice, l'atomo di O
- 6) Gli **Esteri** con gruppo funzionale il gruppo $O (COO)$
- 7) Le **Ammine** con gruppo funzionale l'atomo di Azoto N (N)
- 8) Le **Ammidi** con il gruppo funzionale più complesso $(CONH_2)$

I simboli R, R' rappresentano i RADICALI che possono essere specie atomiche reattive

- ALCHILICI (derivati dagli idrocarburi alifatici)
- ARIUCI (derivati dagli idrocarburi aromatici) → in particolare del Benzene.

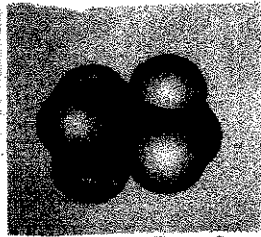
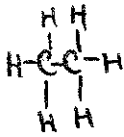
Possono essere o entrambi alchilici o alchilico e ariucico, difficilmente sono ariuci, ma sono molto rari.

Per ciascuna di queste classi funzionali è una particolare nomenclatura e particolari proprietà faremo esempi di molecole appartenenti e ciascuna di esse e in particolare considereremo la formula di struttura secondo la simbologia di Lewis.

Aromatici			
	Formula	T _f (°C)	T _b (°C)
benzene	C_6H_6	-95	80
toluene	$C_6H_5CH_3$	-95	111
o-xilene	$1,2 C_6H_4 (CH_3)_2$	-25	144
m-xilene	$1,3 C_6H_4 (CH_3)_2$	-48	139
p-xilene	$1,4 C_6H_4 (CH_3)_2$	13	138

es: ETANO

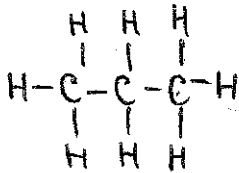
Se aumentiamo n, consideriamo n=2, otterremo C₂H₆



Anche in questo caso ovvero leg. semplice (C-C) i carboni sono sp³, tutti legami polari di tipo S. Sarebbero tutti leggermente polari (K > X_H) però la molecola ha una geometria tale da essere nuovamente non polare (come tutti gli alcani). Il dipolo associato alla molecola nel suo insieme (risultante) è 0 anche se i singoli leg. CH sono leg. cov. polari.

3^o termine della serie: **PROPANO**

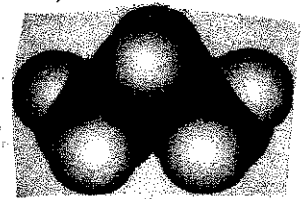
n=3 C₃H₈



Al crescere del numero di atomi di C, si formi la CATENA LINEARE (> n, > lunghezza).

Tutti leg. semplici i carboni sp³

Modello condensato:
 • sfere chiare H
 • sfere scure C



Questa mol. è ALCANE ovvero se i singoli legami CH sono cov. pol.

4^o termine: **BUTANO**

n=4 C₄H₁₀

Dal 5^o termine in poi il nome deriva dal numero di C presenti nella sua molecola.

C _n H _m	Formula	M _r	T _{eb}	T _{amb}
metano	CH ₄	16	-162	-182
etano	C ₂ H ₆	30	-89	-182
propano	C ₃ H ₈	44	-42	-188
butano	C ₄ H ₁₀	58	0	-138

Considerando T_{eb} questa serie cresce dall'alto verso il basso

oss dal C₁ al C₄ lo stato di aggregazione è GASSOSO

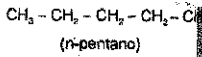
dal C₅ al C₁₀ lo stato di aggregazione è divenuto LIQUIDO
 dal C₁₁ al C_{...} abbiamo alcani SOLIDI a T_{AMB}

Il legame che esiste tra le molecole è cambiato. Le mol. sono ALCANI, quindi passano a LEGAMI DI FORZA DI DISPERSIONE / LONDON

Queste dipendono dalle dimensioni della molecola (le loro dimensioni molecolari perché aumenta la polarizzabilità) intensità cresce al crescere delle dimensioni molecolari perche aumenta la polarizzabilità

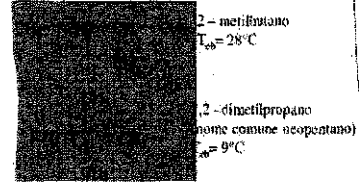
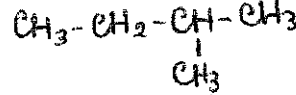
C₅-C₁₀, dim. maggiori, leg. DI-DI hanno intensità maggiori → liquidi
 C₁₁-C_{...}, dim. talmente grandi che for. sp. così alto da far cambiare stato di agg. → Solido

Dato che sono formate da molecole apolari ci aspettiamo che gli alcani non siano solubili in solventi polari (è difficile scioglierli ad es. in H₂O). Ci aspettiamo che si sciolgano in solventi simili e loro quindi con molecole non polari (es. benzene, alcani dell'Oro)

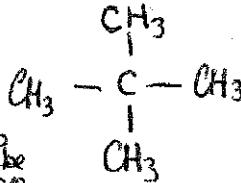


1° e 2° esempio
un alcano liquido chiamato **NORMAL-PENTANO** ha formula C_5H_{12} .
Se la molecola presenta esclusivamente la catena lineare vi sarà il NORMAL.
Ma a C_5H_{12} possono corrispondere più composti (ISOMERI)

ci sono 4 atomi di C e l'alcano con 4 atomi di C è il BUTANO
2-METILBUTANO
contiene il numero di atomi di C della ramificazione più vicina alla ramificazione (OX), il metile è legato al 2° atomo di C.



2,2-DIMETILPROPANO
"2-mighele 2" alcano con 5 atomi di C.



(isomeri) Composti con \neq form. chimica \neq form. strutturale
proprietà chimico-fisiche diverse in parte

ci sono 2 radicali METILE che formano 2 ramificazioni legate entrambe al 2° atomo di C della catena lineare. Simmetrico

Sono ripetute le TEB che si presentano diverse.

- o NORMAL-PENTANO \rightarrow TEB = 36°C \rightarrow LIQUIDO a TAMB
- o 2METIL BUTANO \rightarrow TEB = 28°C \rightarrow LIQUIDO a TAMB ma con volatilità molto alta
- o 2,2-DIMETILPROPANO \rightarrow TEB = 9°C \rightarrow GASSEI a TAMB

ISOMERIA DI POSIZIONE RIFERITA AGLI ATOMI SOSTITUENTI DELLA CATENA DEGLI ALCANI

Gli alcani possono dare origine a **REAZIONI DI SOSTITUZIONE**:
10+ atomi di H dell'alcano sostituiti da atomi di altri elementi chimici

L'isomeria di posizione può anche riferirsi alla posizione di questi atomi di elem. ch. che hanno sostituito gli atomi di H nella catena lineare della molecola dell'alcano

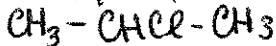


1-CLOROPROPANO

questo ha form. chim. $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$

si parte a contare il numero di atomi di C della catena principale dall'estremità a cui è legato il sostituto dell'atomo di H

Ma a questo corrisponde anche un secondo isomero

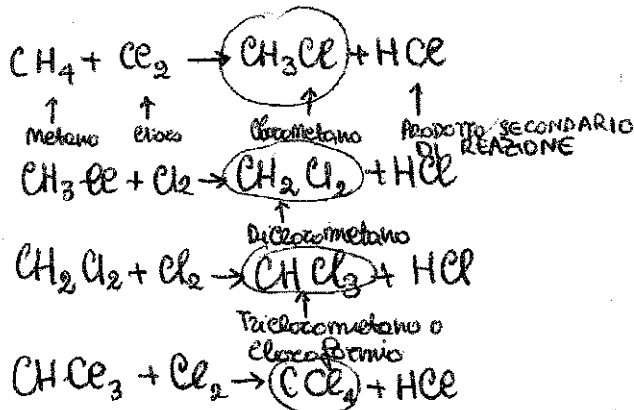


2-CLOROPROPANO

Attenzione che ~~non~~ **non** c'è **TRICLOROPROPANO** perché è la molecola speculare dell'1-cloroPROPANO (lo stesso)

REAZIONI DI SOSTITUZIONE

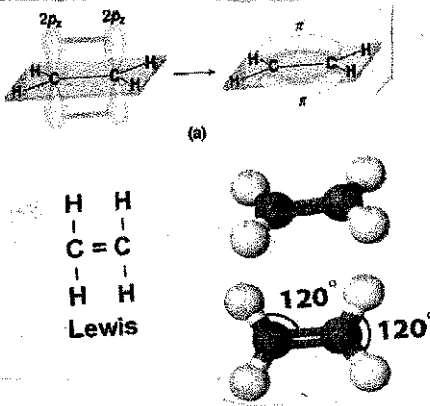
Uno o più atomi di H della molecola di un alcano possono essere sostituiti da altri elementi chimici \neq .



Se facciamo reagire una molecola di CH_4 con una di Cl_2 , l'atomo di H viene sostituito da un atomo di Cl nel CH_3Cl .

Ma CH_3Cl può reagire con un'altra molecola di Cl_2 dando origine al CH_2Cl_2 che ha sostituito il 2° atomo di H

Se il metano non è polare, i primi 3 prodotti di reazione di combustione al carbonio suo polare CCl_4 è come il metano, non polare, anche se i singoli legami C-Cl sono cov. polari.



L'ibridazione sp^2 da una geometria TRIGONALE PIANARE in cui i lobi di maggiore dimensione degli orbitali ibridi sono orientati lungo direzioni che formano angoli di 120° . La disposizione dell'orbitale $2p_z$ rispetto agli orbitali ibridi è tale che questo sia \perp al piano degli orbitali ibridi con $\alpha = 90^\circ$.

Il 1° termine della serie degli alcheni: ETENE/ETILENE con $n=2$ e formula chimica C_2H_4 (alcuno si chiamava ETANO)

La disposizione atomica degli orbitali $2p_z$ del C è \perp al piano della molecola. I singoli leg. CH sono leg. con σ sovrapposcono selettivamente al piano della molecola.

ibridizzati sp^2 , poi vi è un doppio legame C=C. Uno dei 2 è ibridizzato sp^2 ed è un legame di tipo σ , l'altro è dovuto ai 2 orbitali $2p_z$ dei 2 atomi di carbonio che si sovrappongono selettivamente al piano della molecola. I lobi superiori si sovrappongono al di sopra, i due inferiori al di sotto del piano molecolare. Si ottiene un leg. π (osserva la nuvola elettronica che rappresenta questo leg. π orientato sopra e sotto)

La nuvola TRIGONALE PIANARE con $\alpha = 120^\circ$ caratterizzata da un leg. doppio (1σ e 1π) è questa e questo sono dati intrinseci insostituibili. Gli alcheni possono dare origine a dei tipi di radicali che si ottengono sottraendo un atomo di H dalle molecole però il NOME è diverso, sono radicaloni e non derivano dall'alchene corrispondente.

RADICALI DEGLI ALCHENI (specie molecolare reattive perché hanno perso l'atomo di H) la molecola C_2H_4 (Etene/Etilene) a cui abbiamo sottratto un atomo di H. Ora abbiamo questo mol. specie radicalica C_2H_3 detta **RADICALE VINILE** imp. per una classe di sostanze.

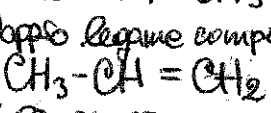
es: $CH_2 = \overset{\bullet}{C}H$ (dove il \bullet è un elettrone spaiato su uno dei 2 atomi di C) **RADICALE VINILE**
 es: $CH_2 = CH - \overset{\bullet}{C}H_2$ (dove il \bullet è un elettrone spaiato su uno dei 2 atomi di C) **RADICALE ALLILE**

Gli alcheni non danno origine a reazioni di sostituzione (come avviene per gli alcani) perché hanno il doppio legame (sp^2 è ibridizzato quindi leg. molto forte) e leg. π è più debole del leg. σ ed in più c'è anche ibridizzato il leg. π con un modesto dispendio si può rompere per cui gli alcheni danno origine a REAZIONI DI ADDIZIONE sul doppio leg. C=C. La condiz. del doppio legame da origine a un isomeria di posizione.

Negli alcani questa riguardava la posizione di molecola che formava la cosiddetta ramificazione (che si ripartiva lateralmente dalla catena dell'alcano o alla posizione di un sostituito di H nella catena dell'alcano stesso).

Negli alcheni (anzi anche per gli altri) questa si riferisce alla posizione del doppio legame C=C. **ISOMERIA DI POSIZIONE**

esempio di alchene che non da origine a isomeria di posizione è: **1-PROPENE**

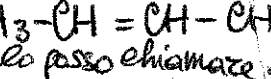


La prima struttura vede il doppio legame compreso tra il 1° e il 2° atomi di C contandosi da sinistra.

La seconda struttura è l'1-PROPENE ed è speculare della prima. Anche se scambiamo il doppio legame abbiamo sempre la stessa sostanza.

Se aumentiamo il numero di atomi di C presenti nella molecola, ecco che entra in gioco l'isomeria di posizione. $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$

Il doppio leg. C=C è compreso tra il 1° e il 2° atomo, quindi lo si può chiamare **1-BUTENE**. Questo può dare origine a isomeria:



e=C tra il 2° e il 3° quindi lo si può chiamare **2-BUTENE**.