



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 627

DATA: 12/09/2013

A P P U N T I

STUDENTE: La Malfa

MATERIA: Chimica

Prof. Penazzi

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.

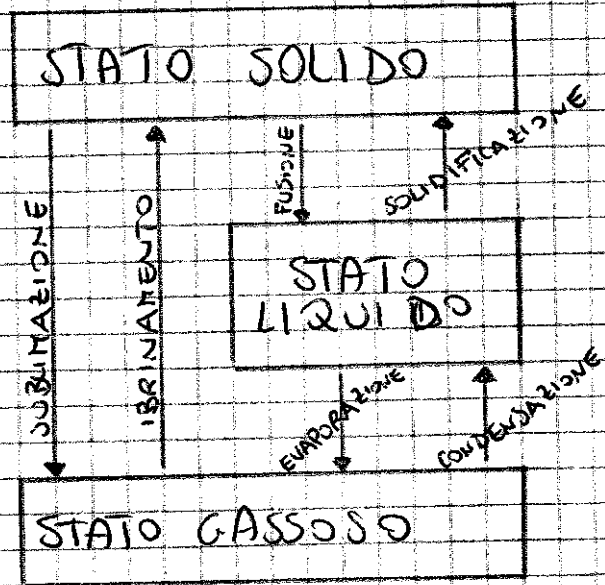
**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

INTRODUZIONE ALLA CHIMICA

La chimica è la scienza che studia le sostanze, la loro struttura, le loro proprietà e le reazioni con cui una sostanza si trasforma in un'altra.

Definizioni fondamentali

MATERIA: ciò che costituisce l'universo, mai e tutto quanto ci circonda. La materia può presentarsi sotto tre stati di aggregazione: lo stato solido, lo stato liquido e lo stato gassoso.



CORPO: oggetto materiale caratterizzato dalle sue caratteristiche contingenti (proprietà fisiche e chimiche).

SISTEMA: porzione definita e limitata del mondo fisico, con tutta la materia e l'energia che contiene, isolata materialmente o almeno concettualmente dal resto dell'universo. In particolare si parla di:

- sistema omogeneo, quando è costituito

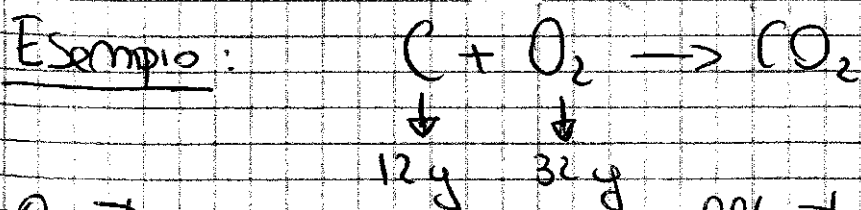
LEGGE DI LAVOISIER

In una reazione chimica la somma delle masse delle sostanze che si formano è uguale alla somma delle masse delle sostanze reagenti (legge conservazione delle masse).

In realtà, poiché le reazioni chimiche, come ogni processo nell'universo, sono accompagnate da un assorbimento o uno sviluppo di ~~energia~~ energia, a questo deve corrispondere un aumento o una diminuzione di massa, secondo l'equazione di Einstein:

$$\boxed{\Delta E = \Delta m \cdot c^2}$$

Si può dimostrare che, nonostante la legge di Lavoisier sia concettualmente errata, può essere applicata perché si va incontro ad un errore trascurabile.



Questa reazione cede all'esterno 392.920 J. Secondo la relazione di Einstein, il sistema finale è più leggero del sistema iniziale di:

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} = \frac{392.920}{(2,9 \cdot 10^8)^2} = 4,6 \cdot 10^{-22} \text{ kg}$$

valore assolutamente trascurabile anzi difficilmente misurabile.

PESI ATOMICI E UNITÀ DI MASSA ATOMICA
 Si definisce massa atomica relativa il valore che indica quante volte la massa di un determinato elemento è più grande di quella di un ~~atomo~~ altro preso come unità di riferimento. Tradizionalmente le masse atomiche relative vengono indicate come pesi atomici. L'unità di riferimento fissata è la massa dell'isotopo più abbondante in natura del carbonio, posta uguale a 12.

PESO ATOMICO (MASSA ATOMICA RELATIVA): è il rapporto tra la massa di un atomo dell'elemento in esame e la massa di riferimento.

Mediante tecniche analitiche moderne e sofisticate come la spettrometria di massa è possibile determinare le masse atomiche assolute degli elementi. I valori ottenuti sono estremamente piccoli: infatti l'atomo più pesante ha una massa inferiore a $5 \cdot 10^{-22}$ g. È stato perciò convenientemente definita una particolare unità di misura, l'unità di massa atomica (u.m.a.) che rappresenta $1/12$ della massa del carbonio-12.

$$1 \text{ u.m.a.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$$

IL MODELLO ATOMICO

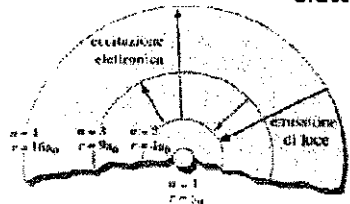


Niels Bohr (1885-1962). Oltre al lavoro sull'atomo di idrogeno, Bohr fu a capo dell'Istituto di Fisica Teorica di Copenhagen, che divenne un punto di riferimento per i fisici teorici negli anni 1920-1930.

Modello di Bohr

- gli elettroni si muovono intorno al nucleo percorrendo orbite come fanno i pianeti intorno al sole
- le orbite sono solo quelle che soddisfano certe condizioni chiamate stazionarie (condizione di quantizzazione)
- quando un elettrone passa da un'orbita ad una più interna sviluppa energia sotto forma di radiazione elettromagnetica. Per passare ad un'orbita più esterna, l'elettrone deve acquistare energia sotto forma di onda elettromagnetica

Atomo planetario



Un sistema atomico può emettere od assorbire pacchetti di energia elettromagnetica corrispondenti al passaggio di un elettrone da un'orbita all'altra

Ipotesi di Planck

L'energia viene trasportata dalle radiazioni elettromagnetiche in quantità fisse e costanti, pacchetti discreti, detti QUANTI. L'energia trasportata da un quanto è proporzionale alla frequenza della radiazione.

$$E = h \cdot f, \quad h: \text{costante di Planck} = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Ipotesi di De Broglie

La materia possiede proprietà ondulatorie. Un corpo che si può trattare come un'onda

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

dove v è la velocità di spostamento del corpo



$\psi(x,y,z)$ funzione d'onda • ORBITALE

$|\psi|^2$ dà la probabilità di trovare l'elettrone in un certo punto dello spazio

Gli orbitali (soluzioni dell'equazione d'onda) sono identificati dai numeri quantici:

- n n. quantico principale (tutti i numeri interi da 1 a ∞)
- l n. quantico secondario (tutti i numeri da 0 a n-1)
- m n. quantico magnetico (tutti i numeri da -l a l, 0 compreso)

ogni orbitale può descrivere il comportamento di due elettroni che sono identificati dai numeri quantici descritti e da:

- s n. quantico di spin (vale +1/2 o -1/2)

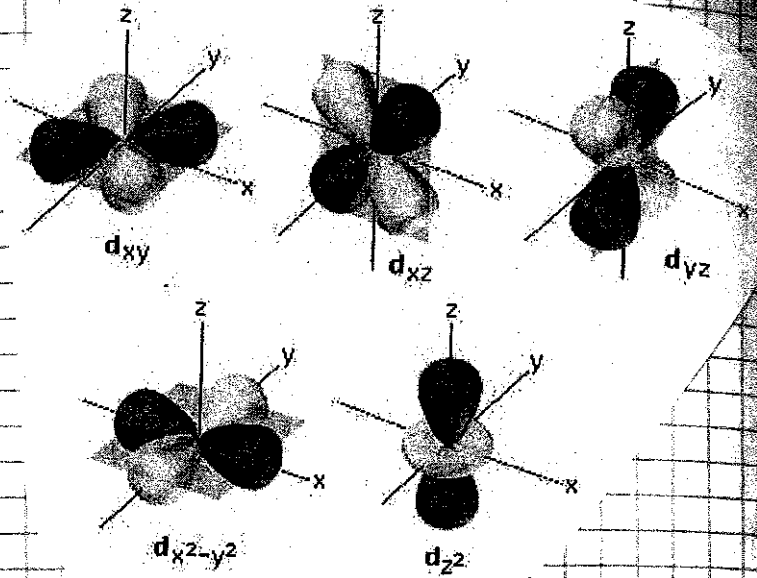
Numero quantico principale: può assumere tutti i valori interi ≥ 1 , ma già con $n=7$ vengono sistemati tutti gli elettroni degli elementi della tavola periodica.

In un atomo, in assenza di campi magnetici o elettrici esterni, è essenzialmente il valore del numero quantico principale che determina il valore dell'energia dell'orbitale. Inoltre, maggiore è il numero quantico n, maggiore sono le distanze medie del nucleo dagli elettroni.

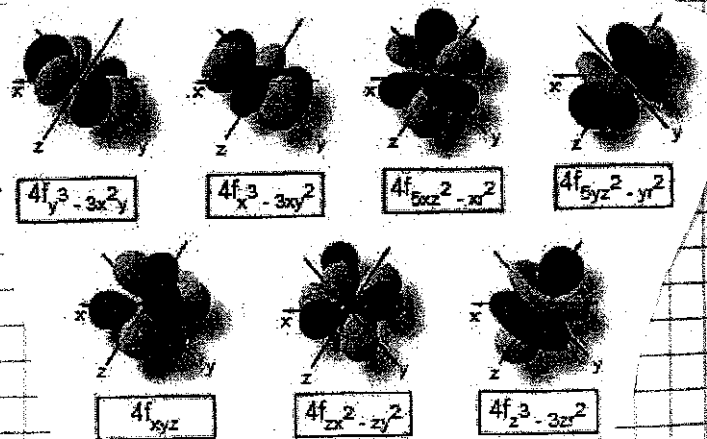
Numero quantico secondario o azimutale: per un determinato valore di n può assumere tutti i valori interi compresi tra 0 e n-1. Nella tavola periodica assume al massimo il valore 3.

A seconda del valore assunto dal numero

Per $l=2$, m assume
 i valori $-2, -1, 0, 1, 2$
 \Rightarrow cinque possibili
 orientazioni
 speciali



Per $l=3$, m assume
 i valori $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$
 \Rightarrow sette possibili
 orientazioni
 speciali



III LEGATTE CHIMICO

Valeenza: Indica il numero di legami che un atomo di un dato elemento è in grado di dare con altri elementi per formare un composto. Cioè, la valeenza indica il numero di elettroni esterni che l'atomo acquista, cede o condivide con gli atomi a cui si lega. Esistono elementi che si possono combinare in modi diversi e quindi possiedono diverse valeenze a seconda del composto che formano, mentre altri hanno in tutti i composti la stessa valeenza.

Regola dell'ottetto: nella formazione di legami ogni atomo tende, attraverso la cessione, l'acquisto o la messa in comune di elettroni, a raggiungere la configurazione elettronica dei gas nobili, corrispondente alla presenza di 8 elettroni negli orbitali s e p dello stato più esterno.

Energia di legame: due atomi si legano perché il sistema "ATOMO 1 + ATOMO 2" è più stabile del sistema in cui i due atomi sono separati. Per separare due atomi legati, bisogna fornire energia: l'energia di legame, cioè l'energia necessaria per separare due atomi legati tra loro.

LEGATTE IONICO

legame che si stabilisce, mediante forze di natura coulombiana, tra ioni di segno opposto. Le cariche positive e negative si devono compensare per dare origine ad una struttura elettricamente neutra.
 È un legame:

- polare: un sistema si dice polare tutte le volte che il baricentro delle cariche positive non è fisicamente allo stesso posto del baricentro delle cariche negative.
- non direzionale, poiché l'attrazione tra cariche di segno opposto non si sviluppa in un'unica direzione, ma agisce con ugual forza in tutte le direzioni con simmetria sferica.

Potenziale di ionizzazione: rappresenta l'energia che è necessario fornire ad un atomo isolato nel suo stato fondamentale per portare a distanza infinita un elettrone di valenza (E_n 1° ionizzazione) $X_{(s)} \rightarrow X_{(s)}^+ + e$

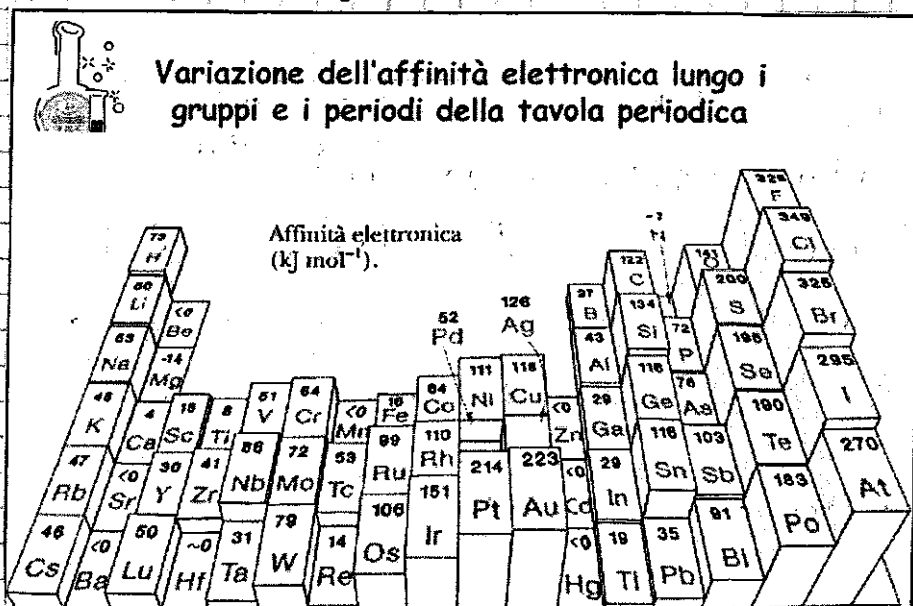
L'energia di 1° ionizzazione diminuisce lungo un gruppo e aumenta lungo un periodo da sinistra a destra. Gli andamenti prescritti possono essere messi in relazione con le dimensioni atomiche e quindi con

Affinità elettronica: è l'energia sviluppata da un atomo isolato nel suo stato fondamentale quando gli viene aggiunto dall'esterno un elettrone: $X(g) + e \rightarrow X^-(g)$

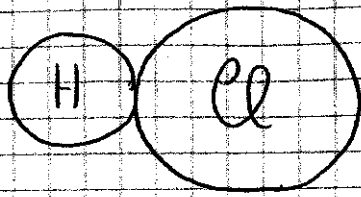
Affinità elettronica aumenta procedendo lungo un periodo e tende a diminuire lungo i gruppi: Infatti, negli atomi di piccole dimensioni l'attrazione del nucleo è più forte nei riguardi dell'elettrone aggiunto a causa del campo magnetico più intenso.

ALOGENI: gli elettroni di valenza sentono fortemente l'attrazione del nucleo. Se si aggiunge un elettrone viene liberata molta energia e il sistema si stabilizza.

ALCALINI: se si aggiunge un elettrone, l'energia liberata è molto bassa.



LEGAME COVALENTE POLARE



Dalla figura si osserva che l'estensione della nuvola dalla parte di Cl è molto più grande data le dimensioni della nuvola $3p$ molto maggiori della nuvola $1s$ di H. È facile quindi desumere che gli elettroni di legame passeranno più tempo nelle vicinanze di Cl che di H generandosi una parziale carica negativa della parte di Cl e una conseguente parziale carica positiva della parte di H.

Per valutare la maggiore o minore polarità di un legame si può ricorrere a una particolare caratteristica degli atomi, chiamata ELETTRONEGATIVITÀ

↓
 è la tendenza di un atomo ad attrarre gli elettroni che partecipano al legame (covalente) con un altro atomo

- L'elettronegatività non è un dato sperimentale infatti indica una tendenza e i valori numerici associati non hanno unità di misura
- L'elettronegatività è applicabile solo nell'ambito del legame covalente

percentuale di ionicità di un legame può essere calcolata in modo improprio mediante l'espressione

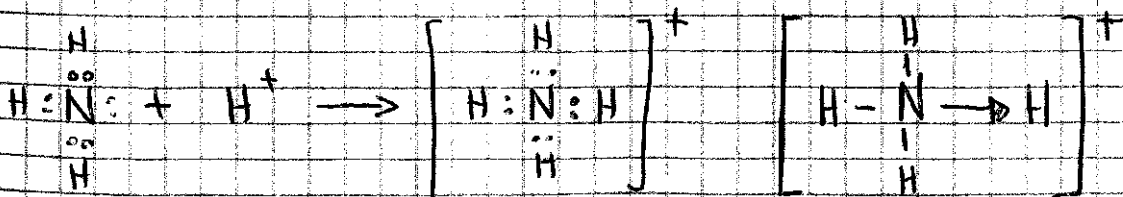
$$\%I = 100 \left[1 - e^{-\frac{(X_A - X_B)^2}{4}} \right]$$

Quando la %I supera il 60%, cioè quando $X_A - X_B \geq 2$, il legame è già da considerarsi tipicamente ionico.

LEGAME COVALENTE DATIVO (o COORDINATIVO)

Può accadere che la coppia di elettroni condivisi sia formata da un solo atomo si parla in tal caso di legame covalente dativo. Un atomo fornisce un orbitale di valenza pieno (atomo donatore) che si sovrappone con un orbitale vuoto dell'altro atomo (atomo accettore).

ESEMPIO: Ione ammonio NH_4^+

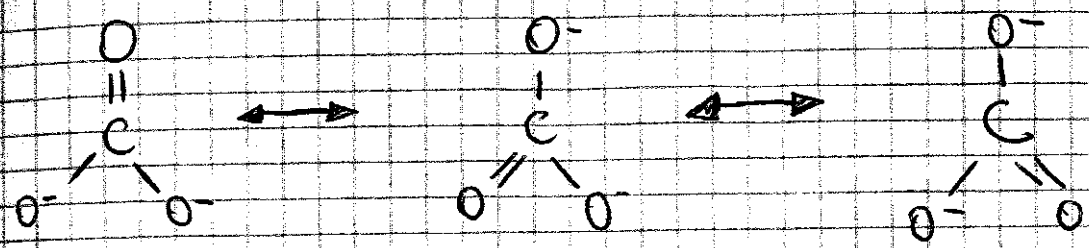


Il legame dativo non si differenzia dal normale legame covalente: una volta formatosi risulta essere perfettamente equivalente agli altri legami covalenti presenti nella molecola. Il legame covalente è indicato con una

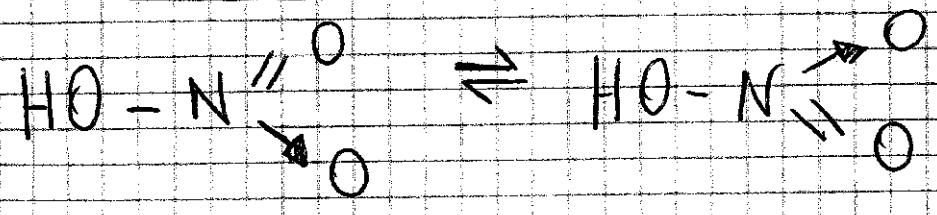
Questo fenomeno importante importante proprietà alle molecole che lo presentano, particolare maggiore è il numero delle formule limite, tanto più stabile risulta la molecola reale.

Altri esempi di mesomerie sono:

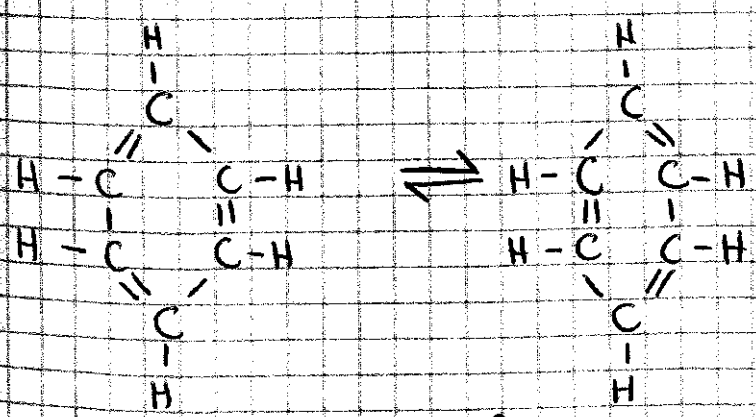
- lo ione carbonato CO_3^{--} :



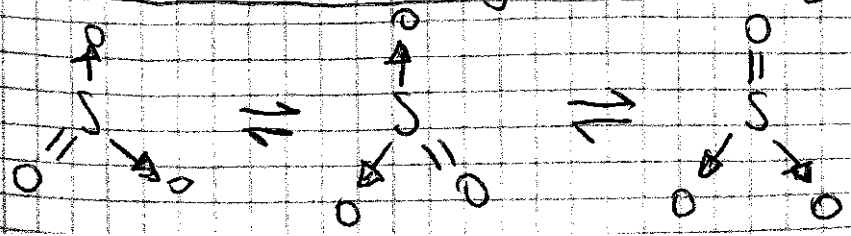
- l'acido nitrico HNO_3 :



- Il benzene C_6H_6 :

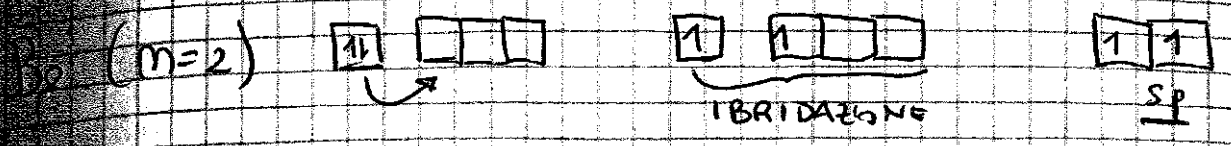


- L'anidride solforosa SO_2

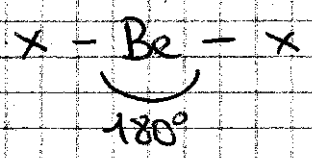


Configurazione sterica di alcune molecole

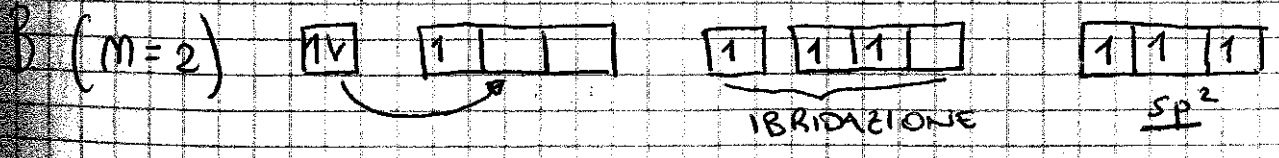
1) $\text{BeCl}_2, \text{BeH}_2$ } STRUTTURA LINEARE, FOATA DELLE DUE MOLECOLE DATA DALL'IBRIDAZIONE SP DEL BERILLIO.



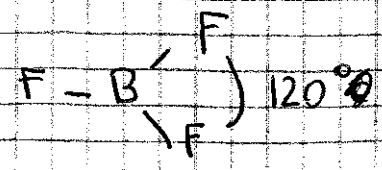
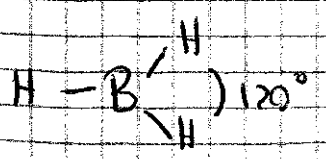
Si può pensare ad una promozione di un elettrone dall'orbitale 2s ad un orbitale 2p e successiva ibridazione. Tutti questi processi richiedono energie, recuperate in ragione della maggiore stabilità del prodotto che si viene a creare.



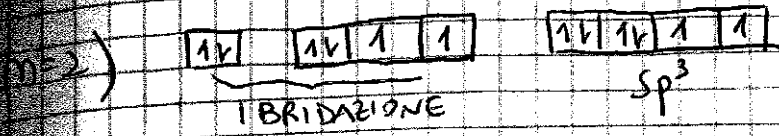
2) BH_3, BF_3 } STRUTTURA PLANARE, CON IL B IBRIDATO sp^2 AL CENTRO DI UN TRIANGOLO EQUILATERO (TRIGONALE PLANARE)



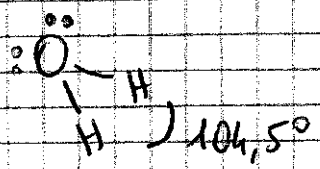
Anche in questo caso, data la configurazione del boro, è necessario considerare la promozione di un elettrone 2s verso l'orbitale 2p e successiva ibridazione.



2) STRUTTURA TETRAEDRICA: L'O HA TUTTI GLI ORBITALI 2s e 2p OCCUPATI DA 2^e, PERCIÒ NON C'È PROMOZIONE

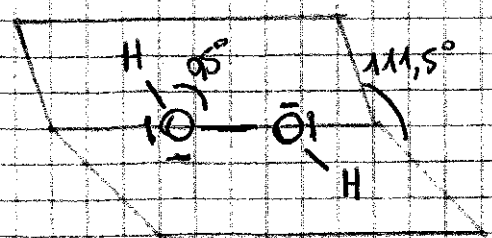


l'esempio di legame H-O-H non è quello perfettamente tetraedrico, ma risulta ancora in parte rispetto a quello già visto nel caso precedente a causa della presenza di ben due doppietti elettronici non impegnati in legame.

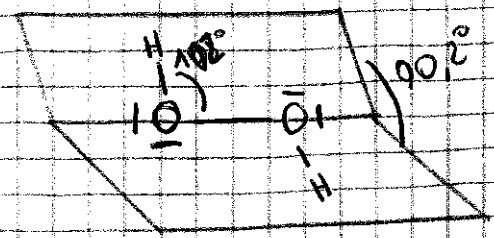


6) H₂O₂

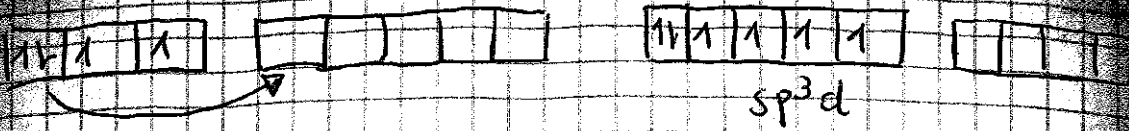
I due atomi di ossigeno possono considerarsi ibridizzati sp^3 (come nel caso dell'acqua). La struttura non è planare a causa della reciproca repulsione dei doppietti elettronici non impegnati in legami. Le molecole tendono a disporsi a catene oblique ("a girache") sistemandosi su due piani che si intersecano come un foglio aperto.



H₂O₂ in fase gassosa

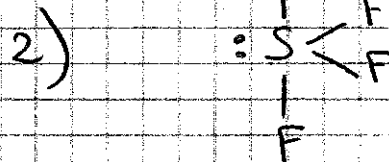
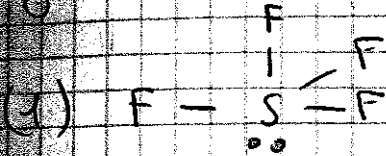


H₂O₂ in fase solida

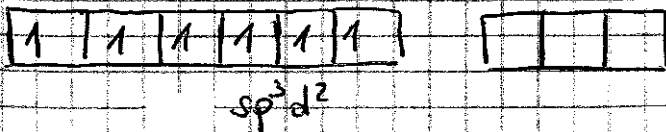
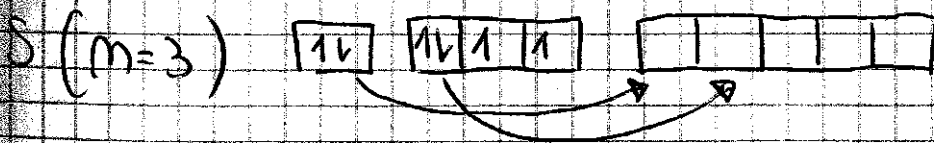


Si ha la promozione di 1 e⁻ da un orbitale 3p a un orbitale 3d, con successiva ibridazione.

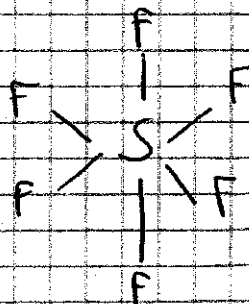
Un orbitale ibrido risulta occupato da un doppietto di non legame; esso può essere disposto in posizione assiale (1) o equatoriale (2). In entrambi i casi la geometria è distorata (angolo di legame 187°)



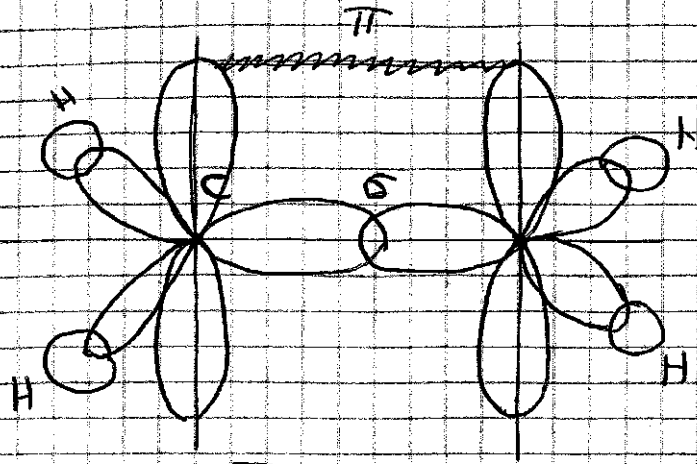
9) SF_6 } STRUTTURA OTTAEDRICA (BIRATTIDALE A BASE QUADRATA),
 CON S AL CENTRO DEL QUADRATO ED I LEGANTI AI VERTICI DELL'OTTAEDRO. IBRIDAZIONE sp^3d^2



Si ha una doppia promozione dell'orbitale 3s a uno 3d e dall'orbitale 3p ad un altro 3d, con successiva ibridazione.



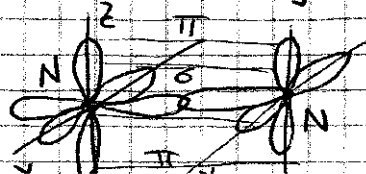
caso della minore sovrapposizione, un
 legame π è meno forte di un legame σ
 tra atomi equivalenti.



LEGAME TRIPLO

Consideriamo la molecola dell'azoto $N \equiv N$.
 Sperimentalmente si osserva che la molecola è
 lineare: pertanto i due atomi di azoto
 risultano ibridizzati sp .

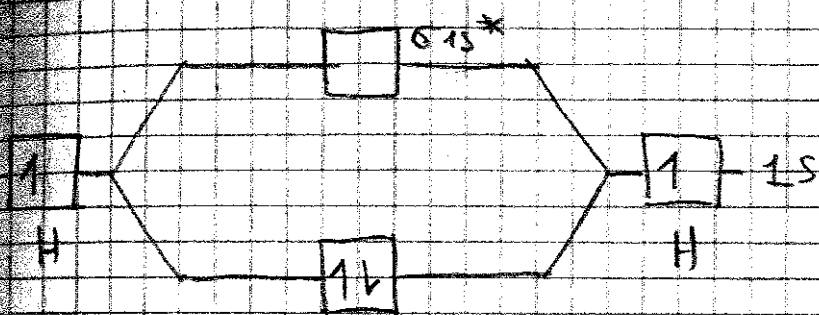
Ciascun atomo di azoto usa un orbitale
 ibrido sp per formare 1 legame σ N-N.
 In queste condizioni ogni atomo di azoto
 ha ancora gli orbitali p_y e p_z contenenti
 ciascuno un elettrone, perpendicolari tra loro.
 Una volta formatosi il legame σ , gli
 orbitali p_y e p_z dei due atomi vengono e
 trovano vicini e quindi possono interagire
 lateralmente a due a due su due piani
 ortogonali. Tra loro: queste interazioni
 formano due legami di tipo π .



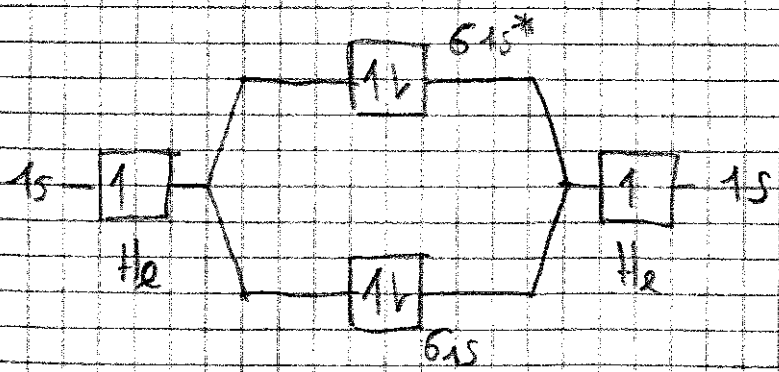
$$\text{ORDINE DI LEGAME} = \frac{\text{elettroni leganti} - \text{elettroni antileganti}}{2}$$

l'ordine di legame è maggiore di zero legame ci sono; se l'ord. è uguale a zero il legame non esiste.

H_2 : $OL = 1$ la molecola esiste



He_2 : $OL = 0$ la molecola non esiste

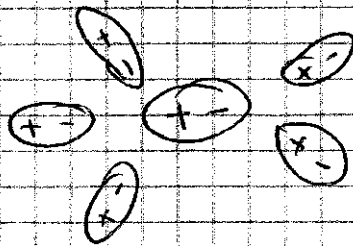


Il modello degli orbitali molecolari dà la possibilità di prevedere correttamente il comportamento magnetico delle molecole. Un esempio di quest'ultima capacità si vede a proposito dell'ossigeno. Se si versa dell' O_2 liquido tra i poli di un magnete, il filo liquido devia verso uno dei due estremi, dimostrando un

LEGATE INTERMOLECOLARI

LEGATE DIPOLO - DIPOLO: Si instaura tra molecole che hanno una polarità, dove il baricentro delle cariche positive è in una zona differente del baricentro delle cariche negative.

È un'attrazione di tipo coulombiano che lega insieme le molecole. Il numero di molecole che si dispone attorno a un dipolo non è precisabile, in quanto dipende da diversi fattori, quali la temperatura e il valore del momento del dipolo.



LEGATE DIPOLO INDOTTO - DIPOLO INDOTTO: è il più debole che esiste. Consideriamo una molecola non bipolare: il baricentro delle cariche positive è nello stesso posto del baricentro delle cariche negative. Al suo interno gli elettroni sono disposti statisticamente in maniera simmetrica. Può esserci un istante in cui la maggior parte dei suoi elettroni sta nella parte destra e la parte sinistra risulta a bassa densità elettronica, o viceversa. In quest'istante la molecola è un dipolo e questo induce

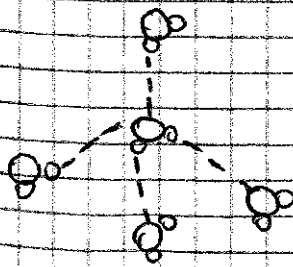
nomi perché si abbia legame idrogeno
 legame che ci sia l'H: infatti l'H è
 così piccolo da poter arrivare così vicino
 ad un altro elemento da poter stabilire
 un legame

La differenza di elettronegatività deve
 essere sufficientemente alta:

$F-H \approx 2$ OK, SI FORMA LEGAME IDROGENO
 $C-H \approx 0,5$ NON SI FORMA LEGAME IDROGENO

La dimensione dell'atomo legato all'H
 deve essere sufficientemente piccola
 HCl non presenta legame idrogeno per
 le dimensioni di Cl. Questo atomo è così
 grande che l'atomo di H di una molecola
 non riesce ad avvicinarsi sufficientemente
 da instaurare un'interazione sufficientemente
 forte, perché più forte è la repulsione
 tra i due atomi di Cl.

H₂O L'atomo di O di ciascuna molecola
 è circondato tetraedricamente
 da due coppie di atomi di H:
 ciascuna H₂O forma 4 legami
 idrogeno stabili.



Nella struttura solida, le molecole
 si dispongono lasciando una maggiore quantità di
 spazio libero rispetto alla struttura dinamica

NOMENCLATURA INORGANICA

Il numero di ossidazione di un atomo in un composto, LA CARICA CHE L'ATOMO AVREBBE SE, PER OGNI LEGATE, VENISSERO ASSEGNATI GLI ELETTRONI DI LEGATE ALL'ATOMO PIÙ ELETTRONEGATIVO.

La differenza della valenza (grandezza che si riferisce ad un fenomeno esistente), il numero di ossidazione non ha nessun valore concettuale; è un artificio formale utilizzato per riconoscere e bilanciare le reazioni REDOX.

Regole pratiche per assegnare il n. di ox.

La somma dei n. di ox dei vari atomi in una formula deve dare lo stesso carica netta della formula.

Il n. di ox per F è sempre -1.

Il n. di ox degli atomi degli elementi liberi è zero.

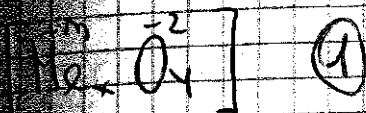
Il n. di ox di O è generalmente -2 come nei perossidi -1 (es. H_2O_2) e nei composti con F +2.

Il n. di ox di H è generalmente +1 come negli idruri metallici -1 (es. NaH).

OSTII BINARI TRA ELEMENTO E OSSIGENO

Due classi

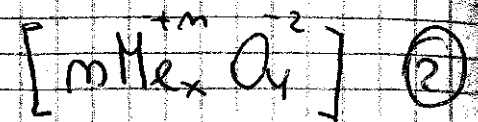
PROPRIAMENTE
(CON I METALLI)



formano di sostanze
di natura BASICA

reazione con H_2O :
BROSSIDI

OSSIDI ACIDI / ANIDRIDI
(CON I NON METALLI)



formano sostanze
di natura ACIDA

reazione con H_2O :
ACIDI OSSIGENATI

OSSIDI DEGLI ELEMENTI DEL PRIMO GRUPPO



OSSIDO DI IDROGENO



OSSIDO DI LITIO



OSSIDO DI SODIO



OSSIDO DI POTASSIO



OSSIDO DI CESIO

OSSIDI DEGLI ELEMENTI DEL SECONDO GRUPPO



OSSIDO DI BERILLIO



OSSIDO DI MAGNESIO



OSSIDO DI CALCIO



OSSIDO DI STRONZIO



OSSIDO DI BARIO

OSSIDO DI CROMO II / CROMOSO

OSSIDO DI CROMO III / CROMICO

OSSIDO DI CROMO VI / ANIDRIDE CROMICA

OSSIDO DI MANGANESE II / MANGANOSO

OSSIDO DI MANGANESE III / MANGANICO

OSSIDO DI MANGANESE IV / BISSIDO DI MANGANESE

OSSIDO DI MANGANESE VII / ANIDRIDE MANGANICA

OSSIDO DI MANGANESE VIII / ANIDRIDE PERTANGANICA

OSSIDO DI ARGENTO

OSSIDO DI MERCURIO I / MERCUROSO

OSSIDO DI MERCURIO II / MERCURICO

TERZO GRUPPO

ANIDRIDE BORICA

QUARTO GRUPPO

MONOSSIDO DI CARBONIO

ANIDRIDE CARBONICA

ANIDRIDE SILICICA

ANIDRIDE GERMANICA

QUINTO GRUPPO

PROTOSSIDO DI AZOTO (+1)

OSSIDO DI AZOTO (+2)

ANIDRIDE NITROSA (+3)

ANIDRIDE NITROSO-NITRICA / IPOAZOTIDE (+4)

ANIDRIDE NITRICA (+5)

OSSIDI

GENERALMENTE COMPOSTI IONICI CONTENENTI IL RADICALE SUPEROSSIDO (O_2^-)

IGENIO HA N. DI OX = $\frac{1}{2}$

SUPEROSSIDO DI IDROGENO

SUPEROSSIDO DI SODIO

SUPEROSSIDO DI CALCIO

IDROSSIDI

COMPOSTI TERNARI FORMATI DA $\left\{ \begin{array}{l} \text{IDROGENO} \\ \text{METALLO} \\ \text{OSSIGENO} \end{array} \right.$

CONSIDERATI DERIVATI FORTALMENTE DALLA REAZIONE TRA UN OSSIDO BASICO E L' H_2O (NON SEMPRE PERO').

SCRITTURA: SI PREMETTE IL METALLO SEGUITO DA TANTI GRUPPI OH QUANTO E LA VALENZA DEL METALLO $M(OH)_m$

KOH

IDROSSIDO DI POTASSIO

$Mg(OH)_2$

IDROSSIDO DI MAGNESIO

$Zn(OH)_2$

IDROSSIDO DI ZINCO

$Fe(OH)_2$

IDROSSIDO FERROSO

$Fe(OH)_3$

IDROSSIDO FERRICO

$Ni(OH)_2$

IDROSSIDO NICHELOSO

$Ni(OH)_3$

IDROSSIDO NICHELICO

$Sn(OH)_2$

IDROSSIDO STANNOSSO

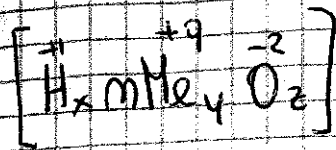
$Sn(OH)_3$

IDROSSIDO STANNICO

OSSIGENATI

TERNARI FORMATI DA

- IDROGENO
- OSSIGENO
- NON METALLO



oppure metallo
il cui ossido
abbia proprietà
acide

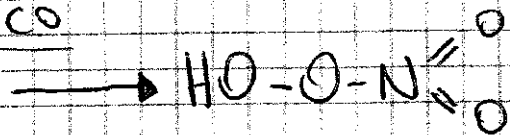
FORMATI DALLA REAZIONE TRA UN
ACIDO E L'ACQUA

ACIDO (META)CARBONICO

ACIDO SILICICO

ACIDO METASILICICO

ACIDO NITROSO

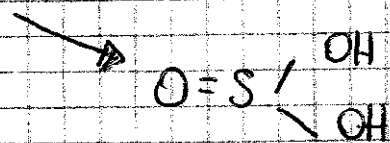


ACIDO NITRICO

ACIDO FOSFOROSO

ACIDO FOSFORICO (ORTOFOSFORICO)

ACIDO SOLFOROSO



ACIDO SOLFORICO

ACIDO METABORICO

ACIDO ORTOBORICO

ACIDO IPOFOSFOROSO

ACIDO METAFOSFOROSO

ACIDO PIROFOSFOROSO

ACIDO (ORTO)FOSFOROSO

ACIDO METAFOSFORICO

ACIDO PIROFOSFORICO

ACIDO ORTOFOSFORICO

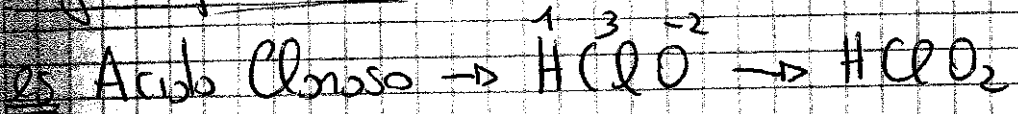
ACIDO SELENICO

ACIDO METARSENIOSO

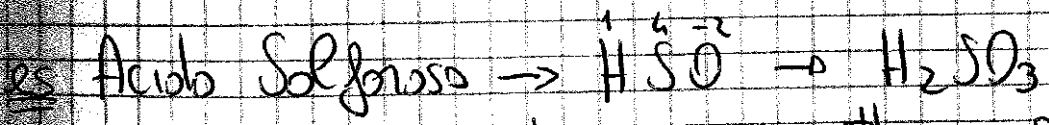
"META", "ORTO", "PIRO": prefissi che indicano il "GRADO DI IDRATAZIONE" di un acido. La nomenclatura di tale grado non è sempre applicabile nella pratica: talvolta lo è solo parzialmente.

- Gli acidi "META" hanno 1 o 2 atomi di H
- Gli acidi "PIRO" hanno 4 atomi di H e 2 atomi del non metallo
- Gli acidi "ORTO" hanno 3 o 4 atomi di H

Regole pratiche: dal nome alla formula



$1+3=4 \rightarrow$ somma pari \Rightarrow dividere per 2, risultato al pedice di O'



$1+4=5 \rightarrow$ somma dispari \Rightarrow mettere 2 al pedice di H; somma $2+4=6$; dividere $6:2=3 \rightarrow$ al pedice di O

anioni:

NITRITO

NITRATO

IPOCLORITO (ClO_2^- CLORITO)
CLORATO (ClO_4^- PERCLORATO)

BISOLFATO / IDROGENOSOLFATO

FOSFATO

IDROGENOFOSFATO

DIIDROGENOFOSFATO

SOLFATO

Esempi di sali:

NaNO_2 NITRITO DI SODIO

NaNO_3 NITRATO DI SODIO

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ NITRATO DI CALCIO

Na_2CO_3 CARBONATO DI SODIO

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ IDROGENO CARBONATO DI CALCIO

CuSO_4 SOLFATO RAMEICO

$\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2$ IDROGENOSOLFATO RAMEICO

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ FOSFATO DI CALCIO

CaH_2PO_4 IDROGENOFOSFATO DI CALCIO

NaClO IPOCLORITO DI SODIO

$\text{Ba}(\text{ClO})_2$ IPOCLORITO DI BARIO

I GAS

per semplificare la trattazione dei sistemi gassosi si prendiamo in considerazione i detti gas ~~reali~~ ideali:

- il volume delle particelle dei gas ideali è nullo
- le interazioni tra le molecole dei gas ideali sono nulle

I gas reali si comportano tanto più da gas ideali:

- quanto più la pressione ha valori bassi
- quanto più la temperatura ha valori maggiori della T di liquefazione

CONDIZIONI NORTALI
$T = 0^\circ\text{C} = 273\text{ K}$
$P = 1\text{ atm}$
$1\text{ mol} = 22,414\text{ l}$

EQUAZIONE DI STATO DEI GAS PERFETTI

$$PV = nRT \rightarrow d = \frac{P \cdot PM}{RT}$$

R è chiamata COSTANTE UNIVERSALE DEI GAS:

$$\begin{aligned}
 R &= 0,0821 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} & R &= \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,414 \text{ l}}{1 \text{ mol} \cdot 273 \text{ K}} \\
 &= 1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

il volume (m^3/V_n) al quadrato perché una molecola di gas "entra in gioco" due volte: una nel caso in cui urti con la parete, e un'altra nel caso in cui interagisce con un'altra molecola "rallentabile".

mb) → rappresenta il volume che il gas reale avrebbe se fosse ideale. $V_n > V_i$

il covolume e rappresenta il minimo volume che una molecola di gas reale può e deve occupare

CALEORE SPECIFICO DEI GAS

Calore necessario ad aumentare di un grado la temperatura di 1 g di sostanza. Questo calore può essere fornito:

- a PRESSIONE COSTANTE e abbiamo il calore specifico a pressione costante c_p .
- a VOLUME COSTANTE e abbiamo il calore specifico a volume costante c_v .

Risulta che il calore specifico a pressione costante è maggiore del calore specifico a volume costante: infatti, il gas dilatarsi a pressione costante, compie un lavoro chiamato LAVORO DI ESPANSIONE. La differenza tra c_p e c_v rappresenta tale lavoro.

MISCELE DI GAS

miscele di più gas forma sempre una
 unica, cioè è una unica fase

$$\left. \begin{array}{l} \text{moli del gas } G_1 \\ \text{moli del gas } G_2 \\ \text{moli del gas } G_3 \end{array} \right\} \Rightarrow PV = (n_1 + n_2 + n_3)RT$$

una miscela di gas ideali la pressione
 totale è pari alla somma delle pressioni
 parziali:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \quad \text{LEGGE DI DALTON}$$

La pressione parziale si intende la pressione
 che ciascun componente del miscuglio
 gassoso avrebbe se occupasse da solo l'intero
 volume occupato dalla miscela.

PESSO MOLECOLARE MEDIO

$$\bar{M} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3}{n_1 + n_2 + n_3}$$

dove:

n_1, n_2, n_3 numero moli dei componenti;
 M_1, M_2, M_3 peso molecolare dei componenti.

LIQUIDI E SOLUZIONI

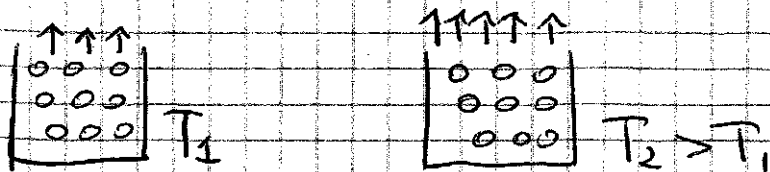
In un liquido le particelle sono in continuo movimento, anche se questo risulta più lento rispetto al caso dei gas. In particolare esse posse- dono un movimento caratteristico a zig-zag, chiamato MOTO BROWNIANO.

Tensione di vapore

In qualsiasi liquido lasciato in un recipiente aperto tende a evaporare spontaneamente. Alcune tra le molecole che si trovano sulla superficie del liquido hanno un'energia cinetica sufficiente per poter vincere le forze attrattive e liberarsi nella fase vapore soprastante.

A seguito di questo, l'energia cinetica media delle particelle del liquido diminuisce. Allora il liquido assorbe energia dall'ambiente esterno per ripristinare il livello medio di energia cinetica delle particelle. Il processo di evaporazione avviene quindi con assorbimento di energia e può essere definito ENDOTERMICO.

L'evaporazione è favorita dall'aumento di T .



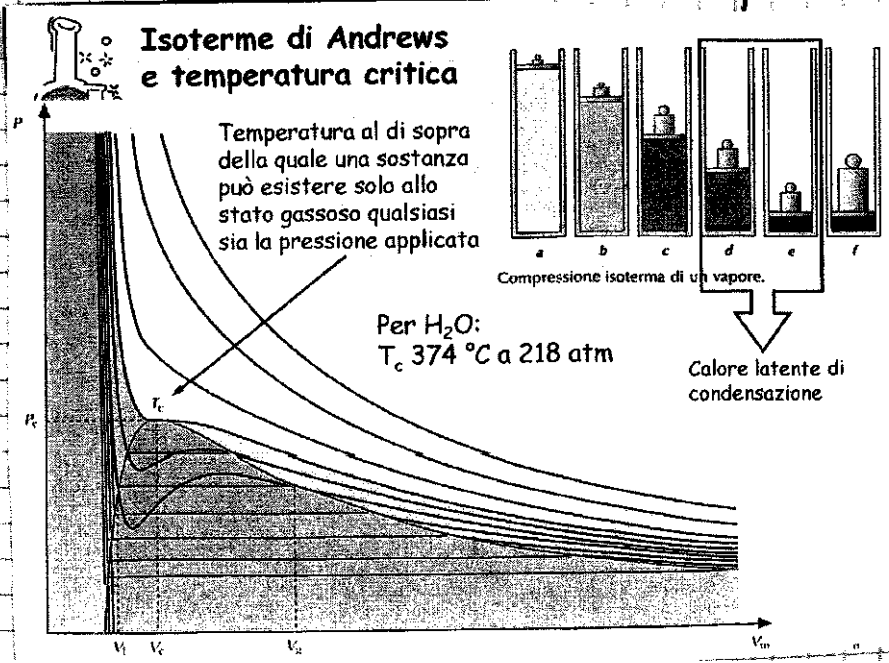
Se, invece, il recipiente è chiuso, il processo di fuga delle molecole dalla fase liquida non procede indefinitamente:

come quando la pressione esterna è pari a 1 atm. Diminuendo la pressione esterna, si produce in modo sensibile la temperatura di ebollizione.

La differenza dell'evaporazione che riguarda solo le molecole che si trovano sulla superficie del liquido, l'ebollizione è un fenomeno che coinvolge tutta la massa del liquido.

Isoterme di Andrews

sono le rappresentazioni nel piano P-V del comportamento gas-liquido di una sostanza. Consideriamo un gas racchiuso in un cilindro chiuso mediante un pistone mobile. Se il gas è IDEALE, mantenendo la T costante, sul piano P-V si ottengono delle iperboli equibere di equazione $PV = \text{costante}$. Se invece consideriamo un gas REALE, notiamo che solo per T abbastanza alte e P abbastanza basse le isoterme si avvicinano a delle iperboli.



Solubilità

La solubilità di una sostanza in un certo solvente è la massima concentrazione che può raggiungere in quel solvente senza che avvenga la separazione di fase.

Se si supera tale valore di concentrazione, una parte della sostanza rimane indisciolta e nella soluzione si instaura un equilibrio di solubilità.

DELLA CRIOSCOPIA ED EBULLIOSCOPIA

In un solvente si scioglie un soluto non volatile, la temperatura di ebollizione della soluzione e, a parità di pressione esterna, superiore a quella del solvente e la temperatura di inizio congelamento della soluzione è inferiore a quella di congelamento del solvente.

$$T_b(\text{soluzione}) - T_b(\text{solvente}) = \Delta T_b = K_{eb} \cdot m \quad \boxed{\text{INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO}}$$

K_{eb} è chiamata costante ebullioscopica; si misura in $^{\circ}\text{C}/\text{mol}$.

Analogamente, definendo la temperatura di congelamento come la temperatura alle quale liquido e fase solida hanno la stessa tensione di vapore, si può scrivere:

$$T_c(\text{soluzione}) - T_c(\text{solvente}) = \Delta T_c = K_{ca} \cdot m \quad \boxed{\text{ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO}}$$

K_{ca} è chiamata costante crioscopica.

Le due costanti K_{eb} e K_{ca} variano in funzione del tipo di solvente considerato.

SOLIDI

Un solido qualsiasi corpo rigido e invariabile che ha forma e volume proprio e si distingue:

AMORFI la cui struttura microscopica è tutto disordinata. Hanno proprietà fisiche uguali in tutte le direzioni, cioè sono isotropi.

CRISTALLINI caratterizzati da una struttura ordinata formata dalle particelle che li costituiscono, chiamata reticolo cristallino. Essi hanno una forma geometrica ben precisa.

Definisce la cella elementare la più piccola porzione del reticolo cristallino che ne possiede tutte le caratteristiche geometriche e che, ripetute nelle tre dimensioni spaziali, genera l'intero cristallo.

È interessante calcolare il numero di particelle che si oppongono alla cella elementare.

RETIICOLO CUBICO SEMPLICE



Ognuna delle 8 particelle presente sui modi è contemporaneamente condivisa tra 8 celle elementari diverse.

Ogni particella sul modo appartiene alla

cella per $\frac{1}{8} \Rightarrow 8 \cdot \frac{1}{8} = 1$

PARTICELLA EFFETTIVAMENTE APPARTENENTE AL RETICOLO CUBICO SEMPLICE

LEGAME METALLICO

Modello a gas di elettroni.

I metalli sono costituiti da atomi che hanno gli elettroni di valenza trasformandosi in ioni positivi. Detti ioni occupano le posizioni reticolari, mentre gli elettroni liberatisi si comportano come una specie di nuvola o gas elettronico che permea l'intero cristallo. Tali elettroni possiedono una notevole libertà di movimento, che giustifica l'elevata conducibilità elettrica dei metalli. Questo modello giustifica la formazione del legame metallico e causa dell'attrazione di tipo elettrostatico tra ioni positivi e il gas elettronico.

L'equivalenza delle particelle che costituiscono il reticolo e l'uniformità di distribuzione del gas elettronico spiegano anche come, sottoposti a sforzo, i metalli mostrano una notevole capacità di deformazione prima di rompersi: lo scivellamento di uno strato di atomi rispetto ad un altro lo riporta, infatti, in una situazione perfettamente equivalente, senza praticamente alterare le forze che teneranno uniti il reticolo cristallino.

I metalli sono tutti opachi alla luce. Se la superficie è liscia ed esente da impurezze, il metallo riflette molto bene la luce visibile.

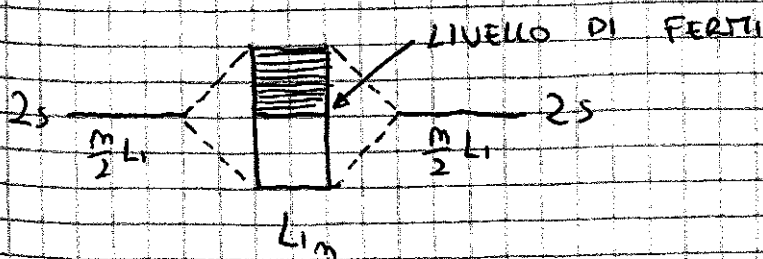
vicine un numero m di atomi uguali
 sono e costituire un cristallo, l'interazione
 orbitali atomici $2s$ dello stesso tipo porta
 formazione di m orbitali molecolari diversi, che
 vengono all'interno cristallo.

Un cristallo è costituito da un numero molto
 di atomi, (dell'ordine del numero di Avogadro),
 e gli orbitali molecolari sono tanti
 da costituire una banda continua di energie.
 Ogni livello energetico può contenere solo
 elettroni, degli m livelli energetici a disposizione
 occupiamo solo quelli corrispondenti agli
 orbitali molecolari di legame. Pertanto:

la mezza banda di energie inferiore
 è sempre piena;

la mezza banda superiore risulta vuota
 o mezza vuota, data la vicinanza dei livelli

energetici, quanto affermato si verifica solo in
 assenza di perturbazioni esterne, condizione
 che si verifica solo allo zero assoluto. Il livello
 più alto contenuto energetico che risulta
 occupato a $0K$ è detto livello di Fermi.



Le particelle costitutive sono legate tra loro mediante legami covalenti.

Il DIAMANTE, in cui ogni atomo di carbonio è unito mediante legami omopolari con altri atomi situati ai vertici di un tetraedro di cui esso occupa il centro.

- CARATTERISTICHE:
- elevata energia coesione
 - scarsa volatilità
 - temperatura fusione elevata
 - fragilità
 - elevata durezza e bassa comprimibilità
 - scarsa conducibilità elettrica

L'unità che si ripete nel reticolo è costituita da una molecola o da un atomo chimicamente identificabili. I legami, che sono deboli, sono dovuti a forze di Van der Waals, e possono essere anche legami idrogeno.

- CARATTERISTICHE:
- bassa T di fusione
 - elevata volatilità
 - scarsa durezza ed elevata deformabilità
 - scarsa conducibilità elettrica

SOLUZIONI SOLIDE

Soluzioni solide possono essere classificate in soluzioni solide per SOSTITUZIONE: si formano quando in un determinato reticolo cristallino un numero di atomi o ioni è sostituito da un numero equivalente di atomi o ioni di elemento diverso.

Soluzioni solide per INTRUSIONE: si originano per l'intrusione di atomi di piccole dimensioni (H, B, C, N, O) nel reticolo cristallino di un altro elemento, in genere un metallo.

DIFETTI STRUTTURALI NEI SOLIDI

VACANZE O VACANZE: si osservano quando il reticolo è costituito da una sola specie di atomi o di molecole e consistono nella mancanza di una particella in una posizione reticolare ben precisa.

IMPUREZZE INTERSTIZIALI: in questo caso sono presenti atomi estranei che si sistemano nelle cavità tra gli atomi nel reticolo.

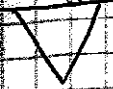
IMPUREZZE SOSTITUZIONALI: in questo caso sono presenti nel reticolo atomi estranei che sostituiscono atomi nel reticolo nelle loro posizioni.

TERMOCHIMICA

STATO INIZIALE



(meccanico, fisico, chimico, etc)
trasmissione o assorbimento di
energia



STATO FINALE

1° PRINCIPIO TERMODINAMICA

$$E_f - E_i = \Delta E = Q - W$$

Ogni sistema possiede un'energia interna che è l'insieme di tutte le energie dei suoi componenti, cioè le energie sia potenziali sia cinetiche di tutte le particelle che costituiscono le specie chimiche presenti. Il primo principio afferma che IN UN SISTEMA CHIUSO LA VARIAZIONE DI ENERGIA INTERNA ΔE È UGUALE ALLA DIFFERENZA TRA LA QUANTITÀ DI ENERGIA ASSORBITA DAL SISTEMA SOTTO FORMA DI CALORE Q E LA QUANTITÀ DI ENERGIA CROGATA COME LAVORO W .

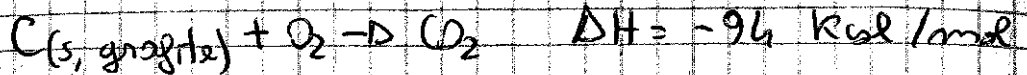
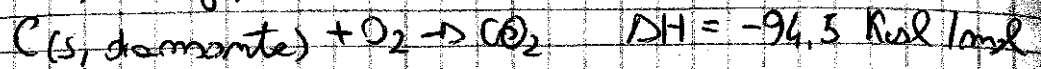
Convenzioni sul segno

- $Q < 0$ se il calore è ceduto dal sistema all'ambiente
- $Q > 0$ se il calore è assorbito dal sistema
- $W > 0$ se il lavoro è compiuto dal sistema nei confronti dell'ambiente
- $W < 0$ se il lavoro è assorbito dal sistema

scambiato nel corso di una reazione
(detti CALORE DI REAZIONE), dipende da

IDENTITÀ DELLE SOSTANZE REAGENTI;

STATO FISICO REAGENTI E PRODOTTI:



grafite è più stabile del diamante perché è a un livello energetico più basso

TEMPERATURA, secondo ~~la~~ ~~equazione~~ l'equazione di Kirchhoff:

$$\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1} = C_p - C_r$$

dove C_p e C_r sono le capacità termiche medie a pressione costante tra T_1 e T_2 di prodotti e reagenti.

CONDIZIONI IN CUI AVVIENE LA REAZIONE:

- A V COSTANTE ($Q = \Delta E$)
- A P COSTANTE ($Q = \Delta H = \Delta E + P\Delta V$)



$$\boxed{\Delta H = \Delta E + \Delta n RT}$$

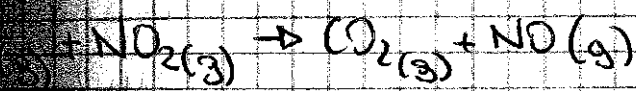
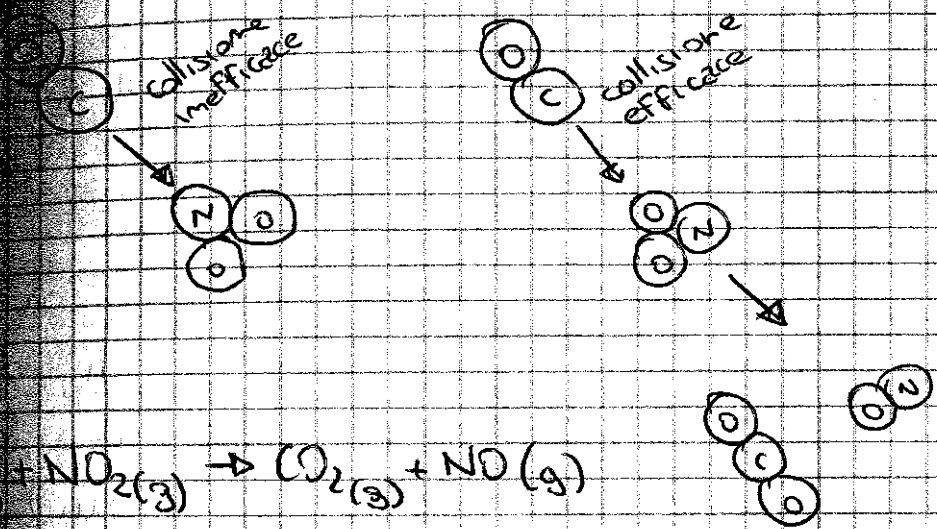
con $R = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

LEGGE DI HESS: il calore di reazione relativo ad un dato processo chimico è uguale alla somma dei calori di reazione

CINETICA CHIMICA

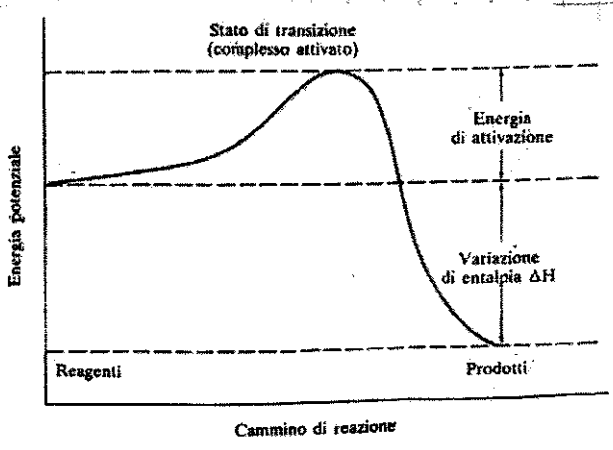
degli urti efficaci: alla base di una
sta l'urto tra le particelle dei reagenti

CONDIZIONE: le due molecole che si urtano, devono
avere posizioni relative opportune.



CONDIZIONE: le molecole che si urtano devono
avere un sovrappiù di energia rispetto al
minimo più probabile capace di dar luogo alla
formazione del complesso attivato.

comparando riferimenti al
dinamica che riporta
la variazione dell'energia
dei reagenti O₃ e NO man
che le reazioni li
formano in prodotti, la
come raggiunge un
sommato di energia in
rispondente del picco che separa i reagenti



una reazione chimica è rappresentata da una equazione di reazione che rappresenta il processo di reazione solo nel suo complesso ed indica solo lo stato iniziale e lo stato finale: in realtà il processo di reazione ha luogo attraverso una serie di stadi successivi. I processi elementari consecutivi in cui in realtà è scissa la reazione complessiva avvengono spesso con energie diverse e la velocità dell'intero processo è determinata dalla velocità del più lento di loro.

TEMPERATURA

La costante di velocità di reazione k varia da reazione a reazione e per una stessa reazione varia in funzione della temperatura ed è invece indipendente della concentrazione delle sostanze reagenti.

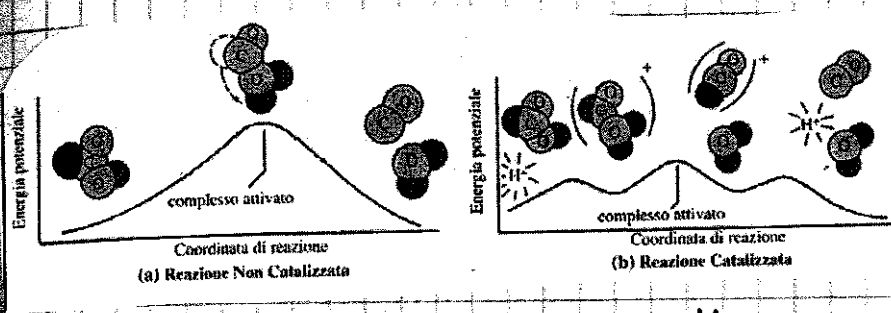
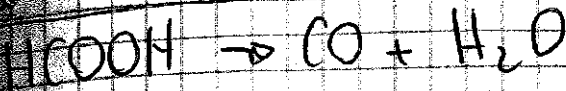
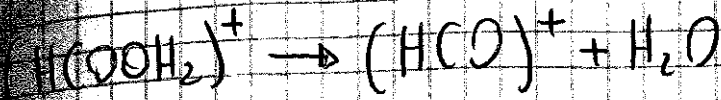
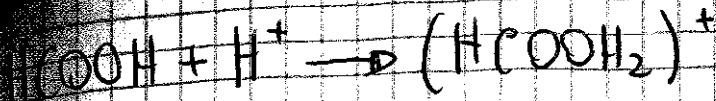
$$k = a \cdot e^{\left(-\frac{A}{RT}\right)}$$

LEGGE DI ARRHENIUS

a è chiamato "FATTORE DI FREQUENZA":

representa una misura del numero di urti tra le molecole reagenti nell'unità di tempo e della probabilità che tali urti avvengano quando un fattore sterico favorevole

A è l'ENERGIA DI ATTIVAZIONE, ovvero l'energia in eccesso di energia che le molecole dei reagenti devono possedere in più rispetto



osserva che l'energia di attivazione di questi stadi è minore dell'unico stadio del meccanismo precedente: in presenza del catalizzatore il processo avviene con un meccanismo che si può dire più complicato ma con lo stadio lento della reazione, più veloce dello stadio lento (unico) del meccanismo senza catalizzatore.

...paggiate con marmitta catalitica ossidante, però, non si possono definire puliti perché la catalitica ossidante non è in grado di abbattere l'ossido di azoto. Per eliminare l'ossido di azoto NO non bisogna ossidare (aggiungere ossigeno), ma bisogna piuttosto ridurre, cioè togliere l'ossigeno. Una marmitta catalitica efficiente dovrebbe quindi ossidare HC_{par} e CO e inoltre ridurre l'ossido di azoto.

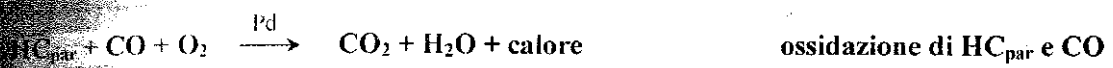
Le moderne marmitte catalitiche sono dette **trivalenti** perché riescono ad eliminare tutti e tre gli inquinanti dai fumi di scarico: HC_{par}, CO e NO. Sono realizzate unendo nella stessa struttura due catalizzatori uno riducente e l'altro ossidante.

Il catalizzatore **riducente** è a base di rodio Rh e favorisce la decomposizione dell'ossido di azoto in N₂ e O₂ secondo la seguente **reazione di riduzione di NO**:

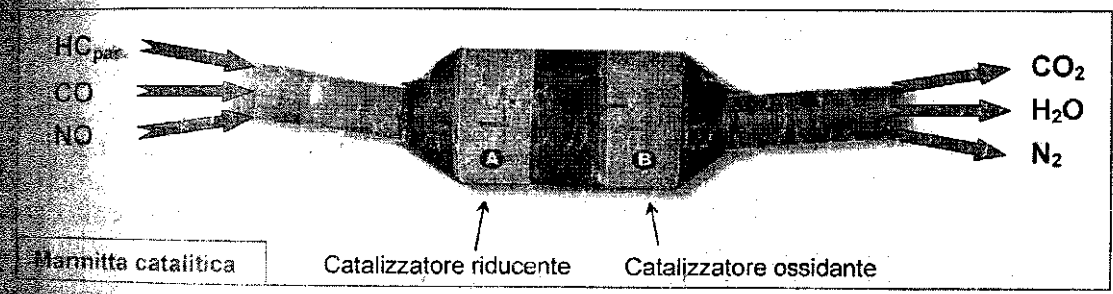


L'ossido di azoto NO non è una molecola molto stabile e a temperature comprese tra 300 e 900 °C si può facilmente trasformare in N₂ e O₂ che risultano più stabili.

Il catalizzatore **ossidante** che utilizza l'ossigeno, ancora presente nei gas di scarico, per completare la combustione dei composti non completamente ossidati, HC_{par} e CO, secondo la reazione:



In questo modo si sono eliminati dai gas di scarico i tre principali inquinanti.



Il rapporto ideale aria/benzina per ottenere una combustione completa è **14,7/1** ed è chiamato **rapporto stechiometrico**. Una carburazione più magra (con meno benzina) non è accettabile perché comporta una certa perdita di potenza del motore. Una carburazione più grassa non è accettabile perché mancherebbe l'ossigeno O₂ necessario al catalizzatore ossidante per abbattere HC_{par} e CO. Appare evidente, quindi, che, per avere la massima efficienza del motore e della marmitta catalitica, è indispensabile che la carburazione sia attentamente controllata: né troppo grassa, né troppo magra, ma esatta, **stechiometrica**. In queste condizioni la marmitta catalitica raggiunge la sua massima efficienza abbattendo il 90% degli inquinanti.

Dato però che la carburazione può essere influenzata dalla pressione atmosferica e dall'umidità dell'aria, per mantenerla ideale bisogna continuamente correggerla. Per questo si utilizza l'**iniezione elettronica** cioè una centralina elettronica che regola la quantità di aria e carburante immessa nei cilindri in base al segnale fornito dalla **sonda lambda**, un sensore del livello di O₂ nei gas di scarico, situato in entrata al convertitore catalitico.

La marmitta catalitica è un reattore chimico piuttosto delicato che non sopporta grandi sbalzi termici né la presenza di alcuni "veleni" come piombo Pb e zolfo S e che, per funzionare correttamente, richiede una temperatura di esercizio compresa tra 300°C e 900°C. Per questo, quando il motore parte a freddo, la marmitta catalitica non entra in funzione immediatamente, ma è inefficiente per qualche minuto fino a quando la sua temperatura non raggiunge i **300 °C**. Questo è chiamato **tempo di light-off** o di accensione della marmitta.

la più misura la probabilità di avere
una configurazione.

SPONTANEITÀ DI UNA REAZIONE

un sistema chimico tende ad evolvere verso lo stato più stabile ($\Delta H < 0$) e verso la distribuzione di energie più probabile ($\Delta S > 0$).

La grandezza che dà informazioni sulla spontaneità di una reazione deve tenere conto di:

- ΔH (fattore energetico)
- ΔS (fattore probabilistico)

ENERGIA LIBERA
 ΔG

Energia che il sistema può fornire all'ambiente esterno come lavoro utile.

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

$$\Delta G > 0$$

REAZIONE
NON
SPONTANEA



EQUAZIONE DI
GIBBS-HELMHOLTZ

$$\Delta G < 0$$

REAZIONE
SPONTANEA

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

ESEMPLO: REAZIONE FORTEMENTE DIPENDENTE DA T.

FUSIONE DEL PIOMBO



$$\Delta H^\circ_f(Pb) = 1141 \text{ cal/mol}; \Delta S^\circ_f(Pb) = 1.9 \text{ cal/K mol}$$

$$T < 327.5^\circ C (327):$$

$$\Delta G^\circ = 1141 - (600 * 1.9) = 1 \text{ cal/mol}$$

$$T > 327.5^\circ C (328):$$

$$\Delta G^\circ = 1141 - (601 * 1.9) = -1 \text{ cal/mol}$$

Il corso della reazione non si ha
 come del numero di moli gassose:

$$K_c = K_p$$

molto grande \Rightarrow equilibrio spostato
 verso destra

molto piccole \Rightarrow equilibrio spostato
 verso sinistra

EQUILIBRIO CHIMICO

OMOGENEO:

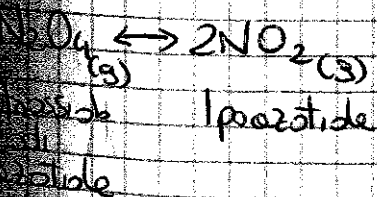
in equilibrio il
 corso non smette
 nemmeno, ma
 procede con $v_d = v_r$.

MOBILE:

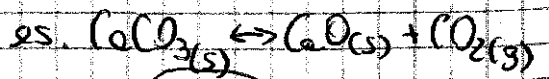
Principio di
 Le Chatelier -
 Braun

EQUILIBRIO CHIMICO

OMOGENEO



ETEROGENEO



$$K_c = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]}$$

sono gasi pure,
 quindi, questi
 valori di concentrazione
 sono costanti, e si
 possono inglobare
 nella K_c

$$K_c = [CO_2]$$

Lo stesso ragionamento
 si può applicare per
 la K_p

REAZIONE

variazioni della pressione hanno i seguenti effetti su sistemi in equilibrio con componenti gassosi. A T costante:

se aumenta P (ovvero diminuisce V) l'equilibrio si sposta dalla parte in cui la reazione avviene con diminuzione di V.

se diminuisce P (ovvero aumenta V) l'equilibrio si sposta dalla parte in cui la reazione avviene con aumento di V.

VARIAZIONE DI T

Reazione esotermica
 $\Delta E < 0$

AUMENTO DI T
↓
spostamento verso sinistra

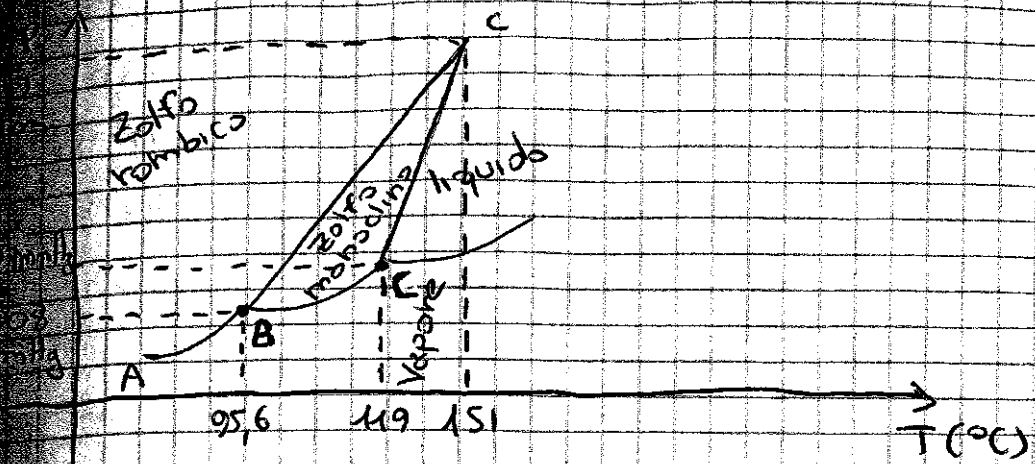
DIMINUIZIONE DI T
↓
spostamento verso destra

Reazione endotermica
 $\Delta E > 0$

AUMENTO DI T
↓
spostamento verso destra

DIMINUIZIONE DI T
↓
spostamento verso sinistra

Diagramma di stato dello zolfo



PUNTI B, C, E, D sono punti tripli