



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 729

DATA: 07/10/2013

# **A P P U N T I**

STUDENTE: Appicciafuoco

MATERIA: Chimica

Prof. Onida

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.**

Anno accademico 2012-2013

Politecnico di Torino

CHIMICA

TEORIA

Prof.ssa Barbara Oniola

## Chimica:

- studio della materia
- = della sua composizione e struttura,
- delle sue proprietà, delle sue trasformazioni,
- dell'energia associata a queste trasformazioni.

**MATERIA**: tutto ciò che ha **MASSA** e **VOLUME**

- 3 Stati di aggregazione: MASSA, VOLUME e FORMA  
PROPRIA
- Solido → particelle molto strettamente impaccate e ordinate nello spazio interagenti
  - liquido → particelle interagenti ma disordinate
  - gas (MASSA, VOLUME PROPRI, FORMA del RECIPIENTE)

Solido ⇒ liquido = Fusione  
 Solido ⇒ gas = Sublimazione

particelle libere  
 completamente

MASSA PROPRIA - si muovono.  
 FORMA e VOLUME NO

**Sistema**: porzione di spazio con tutta la materia ed energia in esso contenute.

~~MATERIA~~: - eterogeneo: sistema in cui le proprietà fisiche e chimiche non sono uguali in ogni volume di spazio di dimensioni superiori a  $10^{-6}$  cm. → grani

- omogeneo: sistema in cui le proprietà fisiche e chimiche sono UGUALI in ogni volume di spazio (e di dimensioni superiori a  $10^{-6}$  cm)

ottone S. OMOGENEO = FASCIA

Volume della sfera è definito dalla traiettoria degli elettroni che si muovono intorno al centro, costituito da protoni e neutroni.

Atomo: oggetto neutro (stesso numero di elettroni e protoni)

Elettroni  $\rightarrow$  Carica NEGATIVA  $-1$

Protoni  $\rightarrow$  " POSITIVA  $+1$

Nomenclatura:

Numero A  
No  
massa

X  $\rightarrow$  famiglia cui atomo appartiene  
(elemento)

Z

$\hookrightarrow$  numero atomico  $\rightarrow$  numero di soli protoni

numero di particelle: somma di neutroni e protoni

Atomo ha dimensioni dell'ordine dell'Angstrom  
( $1 \cdot 10^{-10}$  m) = Å

Chimica si basa sugli elettroni non sugli atomi.

N. di protoni determina l'appartenenza di 1 atomo a un elemento.

Isotopi: atomi che differiscono per il solo numero dei NEUTRONI (quindi per la massa).

Gli isotopi di uno stesso elemento hanno uguali proprietà chimiche

es.  $^1_1\text{H}$  idrogeno;  $^2_1\text{H}$  deuterio;  $^3_1\text{H}$  trizio  $\rightarrow$  instabile decade

$1,660540 \cdot 10^{-27}$  kg è CIRCA la massa di un neutrone o protone.

Quando parlo di una massa di protone e di neutrone, parlo della massa di protone e di neutrone separato.

Quando protoni e neutroni si legano insieme la parte della loro massa si trasforma in ENERGIA, che viene eliminata / che si disperde.

Cosa rappresenta il peso atomico di un elemento se ha atomi di massa diverse (isotopi)?

- ↳ Peso atomico tiene conto di:
- isotopi dell'elemento.
  - abbondanza relativa (= quantità presente sulla Terra)
- La maggior parte degli elementi è presente in natura nella forma di più isotopi stabili secondo la loro abbondanza relativa percentuale.

Faccio la media pesata ~~composita~~ tra gli isotopi dell'elemento per avere ~~la~~ il peso atomico dell'elemento in media / elemento medio:

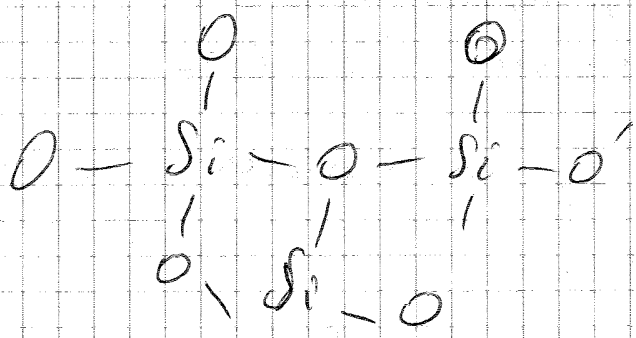
Es.  $^{12}_6\text{C}$  98,89%;  $^{13}_6\text{C}$  1,11% considero 10000 atomi, ce ne saranno 9889 di  $^{12}_6\text{C}$  e 111 di  $^{13}_6\text{C}$ :

$$p.a. = \frac{9889 \cdot 12 + 111 \cdot 13}{10000} = 12,01 = \frac{\% ^{12}_6\text{C} \cdot 12 + \% ^{13}_6\text{C} \cdot 13}{10000}$$

Nel NaCl ci sono molti anioni e cationi.  
 Quando fonde il ghiaccio, esso si trasforma  
 in un liquido incolore.  
 Quando fonde il NaCl, esso si spezza negli  
 ioni di Cl e di Na, è formato da un  
 impacchettamento di atomi  
 è formato da un impacchettamento di atomi  
 un impacchettamento di Na.  
 da molecole di Cl<sub>2</sub>

Esempio:

vetro è costituito da SiO<sub>2</sub> → ~~biomolecole~~  
 abbiamo un impacchettamento di atomi tra loro → ~~biomolecole~~



Non si sono molecole di SiO<sub>2</sub>.

Formula chimica: nome del composto/elementi e stoichiometria degli elementi.

Formula minima: quali elementi e in che rapporti  
 es.: CH<sub>2</sub> NaCl

Se ho una sostanza <sup>non</sup> molecolare la formula minima è la formula del composto, perché non posso dare altre informazioni.

Invece per le molecole abbiamo anche la formula molecolare (+ nome): es. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Tra trasformazioni chimiche si <sup>esprimono</sup> ~~scrittano~~  
 in EQUAZIONI CHIMICHE, che, non <sup>matematiche</sup>  
 sono altro che una traduzione della  
 legge di Lavoisier. <sup>coefficienti</sup>  

$$3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$$
<sup>stechiometrici</sup>  
 "reagisce con"      "un solo"      <sup>ammmoniaca</sup>

- descrizione di una trasformazione chimica
- bilanciamento delle masse.
- // delle cariche.

### ↳ Scale microscopica

Paragogo da SCALA MICRO a SCALA  
 MACROSCOPICA (= un kg, tonnellate) è  
 data dalla MOLE, <sup>numero di</sup>  
<sup>oggetti</sup>

↑ Unità di misura della quantità di materie  
 nel SI.

Una mole di sostanza contiene un numero costante  
 numero di Avogadro di particelle ( $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ ),  
 dove quanti sono gli atomi contenuti in 12,000 g di  
<sup>12</sup><sub>6</sub>C.

Storicamente prima della mole si parlava  
 del grammo mole.

$\text{H}_2\text{O}$        $PM_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 1,0 + 16 = 18$  unità di massa atomica  
 (uma)

18g di  $\text{H}_2\text{O}$  → quante particelle di  
 $\text{H}_2\text{O}$  ci sono in 18g di  $\text{H}_2\text{O}$ ?



	u.m.a	Particelle	Per mole (g/mol)
H <sub>2</sub> O	18,0 (peso molecolare)	molecole	18,0
NaCl	58,4 (peso formula)	unità formula	58,4

NH<sub>3</sub> → ammoniaca

3/10/2012

1 mole  
quanti moli di H? 3

1 molecola di NH<sub>3</sub> contiene 3 atomi di H.

1 mole di NH<sub>3</sub> contiene 3 moli di H.

quanti moli di ~~H<sub>2</sub>~~ H<sub>2</sub>? 3/2

## Teoria quantistica e struttura atomica

- Natura della luce
- Spettro atomico
- Il dualismo onda-particelle
- Il modello quantistico-meccanico dell'atomo

Risonanza atomica → natura ondulatoria e corpuscolare della luce

Maggiore è lunghezza d'onda, minore è la frequenza → numero di cicli al secondo

$$c = \lambda \cdot \nu \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$\lambda$  e  $\nu$  due inversamente proporzionali

Intensità della luce

è legata all'AMP (B77) → quanto è alto il

$$c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

MAX

radiazione.

Primo anno + pacchetto al secondo, meno pacchetto al secondo.

## Effetto Fotoelettrico

scoperto da Einstein  
 quando una radiazione elettromagnetica colpisce un corpo (es. metallo) si osserva che se l'energia ~~del quantum~~ ma l'intensità della radiazione è inferiore di un valore soglia\*, se invece la frequenza è maggiore del valore soglia vengono EMESSI dal corpo degli ELETTRONI (detti FOTOELETTRONI) con una certa Energia Cinetica.

Quanto di luce / fotone  $\rightarrow$  colpendo un atomo può fare allontanare l'e<sup>-</sup> dell'atomo colpito solo se ha un'energia sufficiente.

Se l'energia è maggiore dell'Energia  $E_0$  necessaria ad estrarre l'elettrone, si ha l'effetto fotoelettrico e l'elettrone viene emesso con energia cinetica pari a  $E = \frac{1}{2}mv^2 = E - E_0 = h\nu - h\nu_0$

Se  $E > E_0$  l'elettrone può essere espulso  $\rightarrow$  energia soglia

Se  $E < E_0$  non  $\rightarrow$  effetto fotoelettrico

Gli elettroni non legati all'atomo solo attraverso Energia QUANTIZZATA

$\rightarrow$  si vede attraverso gli SPETTRI:

- in assorbimento  $\rightarrow$  luce assorbita

- in emissione  $\rightarrow$  luce emessa  $\rightarrow$  atomi eccitati

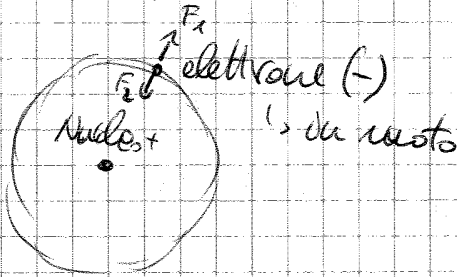
1 fotone <sup>è emesso da</sup> 1 atomo, perché si perde di  $h$  (1 atomo)  $h \nu = E_n - E_m$   
 può assumere energie quantizzate  
 come differenza tra 2 livelli di SOSTA.

### Modello planetario dell'atomo di H

1, Atomo di Bohr: atomo si comporta come un pianeta  
 2, Esponeva a livello quantitativo e qualitativo bene lo spettro di H.

Modello basato sulla FISICA CLASSICA, con sui moti dei pianeti.

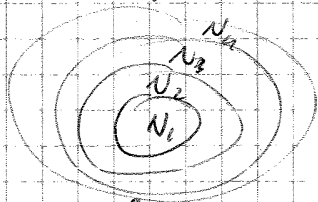
### Modello atomico di Bohr



$F_1 =$  Forza centrifuga  
 $F_2 =$  Forza elettrostatica attrattiva

Bohr disse, come postulato, che l'e non perde energia se rimane nell'orbita originaria in uno stato stazionario.

A ogni orbita corrisponde un raggio e un'energia quantizzata.



Da  $N_2$  e  $N_3$  abbiamo banda del visibile.  
 Da  $N_3$  e  $N_5$  abbiamo infrarosso.

B. Impone delle quantizzazioni dei raggi e dei livelli

$$\text{Energia del fotone} = E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = \Delta E = E_n - E_m$$

# PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE di Heisenberg

Il prodotto <sup>dell'incertezza</sup> con cui si conosce la posizione di un corpo per l'INCERTEZZA con cui si conosce la quantità di moto è sempre maggiore o uguale a  $\frac{h}{4\pi}$ :

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

↳ NON si possono conoscere CONTEMPORANEAMENTE la POSIZIONE e VELOCITÀ di una particella. ↳ si parla di ORBITALI e non più ORBITE. ↳ incertezza  
↓  
certezza.

# EQUAZIONE di SCHRÖDINGER 8/10/2012

Se l'elettrone può essere descritto come un'onda (De Broglie) deve soddisfare l'equazione delle onde (equazione di propagazione).

## EQUAZIONE di SCHRÖDINGER:

Equazione delle onde scritta per l'elettrone-onda si risolve analiticamente solo per  $1\text{e}^{-}$  i sistemi

$\hookrightarrow$  è un'equazione di 2° grado: idrogenati  
 le variabili sono funzioni che  $n$  (tipo  $1\text{e}^{-}$ )  
 indicano con  $\Psi(x, y, z)$ .

Le soluzioni, indicate con  $\Psi$ , dette funzioni d'onda **ORBITALI**, sono funzioni matematiche delle coordinate spaziali. Il quadrato della funzione  $\Psi^2$  rappresenta la **DENSITÀ DI PROBABILITÀ** di trovare l'elettrone in un punto dello spazio.

Modello classico di Bohr: c'è **CERTEZZA** nel trovare l'e<sup>-</sup>, perché mentre in considerazione il tempo.

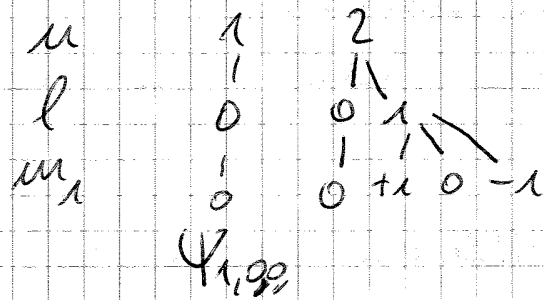
Modello **QUANTISTICO**: c'è una **PROBABILITÀ** nel trovare l'e<sup>-</sup> in una certa area, perché non viene preso in considerazione il tempo.

$$|\Psi|^2 dV = \text{probabilità di trovare l'e}^{-} \text{ in } dV$$

**CONDIZIONE di NORMALIZZAZIONE**: condizione che la soluzione ( $\Psi$ ) dell'eq. di Schrödinger deve averne un valore significato fisico.

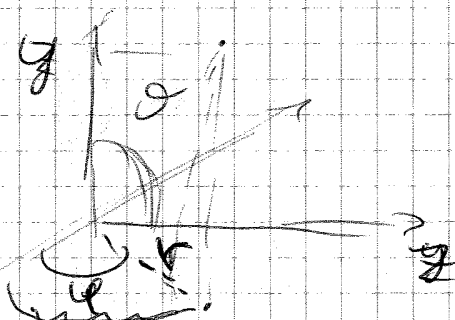
$l$  = numero quantico del momento angolare (forma)  
da 0 a  $n-1$ .

$m_l$  = numero quantico magnetico (orientamento)  
da  $-l, \dots, 0, \dots, l$  (dell'orbitale)



Coordinate radiali:

Definisco 2 angoli ( $\theta, \varphi$ ) e una distanza / vettore ( $r$ ) nelle coordinate cartesiane.



**DENSITA' di PROBABILITA'**

Funzioni d'onda  $\psi_{n,0,0}$ , non c'è  $\varphi$  né  $\theta$ , hanno solo la distanza dal nucleo. Perché abbia senso fisico la funzione deve andare da 0 a  $+\infty$ .

uguale ~~insieme dei punti~~  
Superficie di probabilità: una superficie fatta da tutti i punti di probabilità con lo stesso valore / insieme dei punti per cui  $\psi$  è costante.

$|\psi|^2$  = costante  $\rightarrow$  sfera = descrizione geometrica dell'orbitale S.

**SUPERFICIE LIMITE:** Superficie nella quale c'è una **PROBABILITÀ ALTISSIMA** che avvenga qualcosa alla certezza.

è il modo in cui <sup>finite -> salto arbitrariamente = 0,99%</sup> descriviamo l'orbitale. -> la **FORMA** dell'**ORBITALE** orbitale s ha una sfera come rappresentazione geometrica.

Quando si parla dell'orbitale p entrano in gioco anche gli angoli  $\theta, \varphi$ .

simmetria axiale

3 orbitali =  $p_x, p_y, p_z$

**FORMA BILOBATA**

Orbitale d forma ancora + complessa

~~Alti~~ Quando andremo a considerare tutte le forme su orbitali <sup>contemporaneamente</sup> p e nei d, si nota che la forma complessiva tende a una sfera.

09/10/2012

Nell'atomo H allo stato fondamentale l'e<sup>-</sup> sta nell'orbitale 1s.

Esiste un 4° numero QUANTICO:

**SPIN** (ruotare il proprio asse in E<sub>sp</sub>)

~~ruotare~~ la rotazione dell'e<sup>-</sup> attorno al proprio asse: abbiamo un **MOMENTO MAGNETICO**.

Così come gli  $e^-$  schermo PARZIALEMENTE l'altro nei confronti della carica nucleare completa e aumentano l'energia dell'orbitale.

(b) Elettroni negli orbitali interni:  
c'è effetto MAGGIOR schermatura: gli elettroni interni schermano gli  $e^-$  esterni più efficacemente di quanto non facciano gli elettroni dello stesso orbitale.

Consideriamo la STRUTTURA ELETTRONICA degli atomi POLIELETTRONICI.

Saperne la CONFIGURAZIONE ELETTRONICA

ovvero gli  $e^-$  dell'elemento negli orbitali seguendo 2 regole principali:

1) Principio di ESCLUSIONE di Pauli:

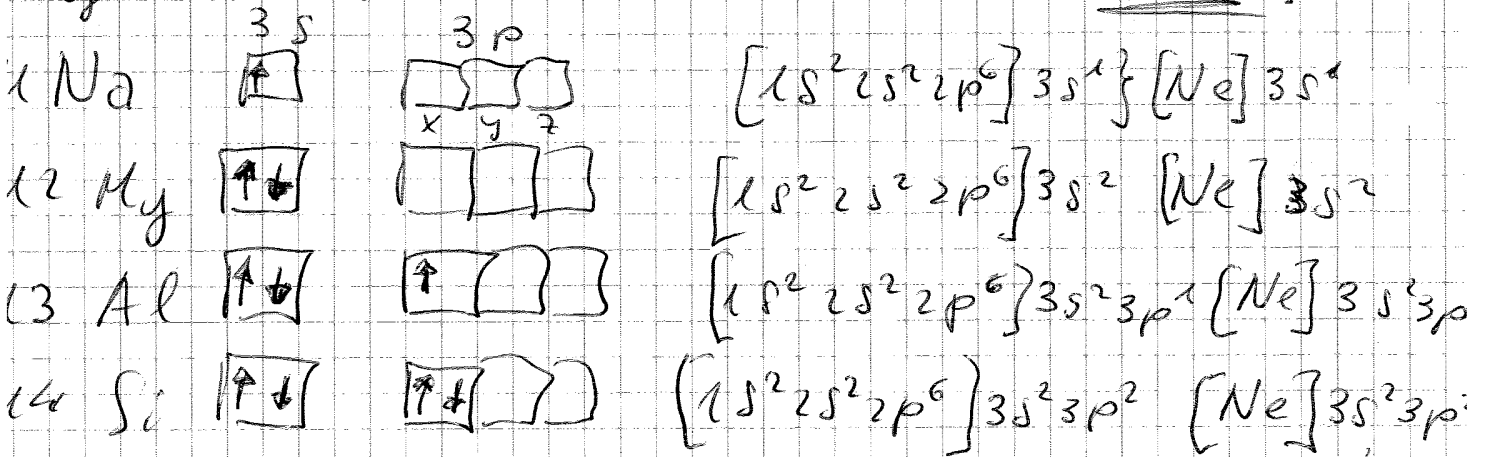
In uno stesso atomo non può esistere + di un  $e^-$  in uno STATO definito da una data quadrupla di numeri QUANTICI: non ci possono essere due  $e^-$  con numero quantico di spin uguali.

2) Regole di Hund:

Entro un gruppo di ORBITALI AVANTI gli stessi valori di  $n$  e di  $l$  gli elettroni tendono a distribuirsi in orbitali diversi occupandone il maggior numero a SPIN SINGOLI (PARALLELI), finché ci siano in quel gruppo orbitali VACANTI.



Gli elettroni interni sono detti di cuore.



e così via...

Le configurazioni <sup>elettronica</sup> del gruppo ~~18~~ <sup>18°</sup> è una situazione di particolare **STABILITÀ**: hanno raggiunto l'**OTTETTO** **SFERICO** e quindi non tendono a legarsi con altri atomi. → **NON FANNO LEGAMI CHIMICI**

serve a stabilizz. re

↳ Sono il gruppo dei **GAS NERCI** o **INERTI**

Da III I a VIII → numerose vecchie  
 Da 1 a 18 → numerose moderne

SINCRISI

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1	2	3	4	5	6	7	8
e <sup>-</sup>	e <sup>-</sup>	e <sup>-</sup>	e <sup>-</sup>	e <sup>-</sup>	e <sup>-</sup>	e <sup>-</sup>	e <sup>-</sup>
esterni	esterni	esterni	esterni	esterni	esterni	esterni	esterni

1° e 2° gruppo costituiscono il ~~pr~~ blocco s.  
 Da 13° a 18° // // // // p.

Alcuni elementi rappresentativi

I gas nobili sono atomi già completi quindi non si legano e gli altri.

Legame chimico: 10/10/2012

- modello del legame ionico
- modello del legame covalente
- modello del legame metallico

Forza = ion positivo + ion negativo attratti da attrazione coulombiana / elettrostatica

es. NaCl

trasferimento di energia da atomi ad un elemento ed atomi dell'altro.

- Covalente: molti elementi non formano il legame ionico ma covalente.



C'è una CONDIVISIONE di ELETTRONI tra gli atomi: non c'è trasferimento di energia, quindi né acquisto, né cessione.

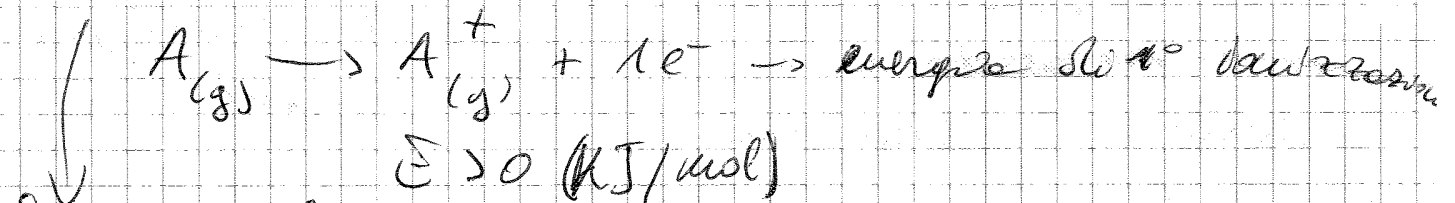
↳ gli elementi hanno scambi tra loro

Modello + semplice: una massa di elementi che è il legame che si ha un legame covalente NON METALLI

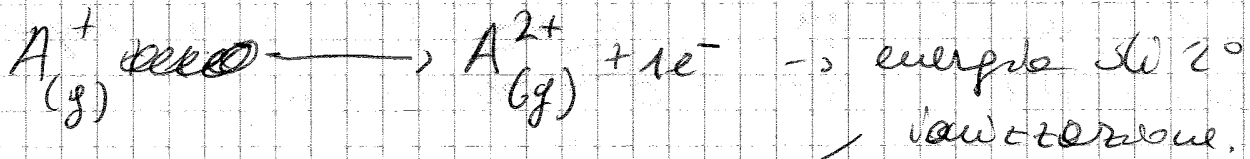
- Metallico: gli elettroni di cuore stanno effettivamente insieme ordi } mente nel nucleo come nello stato nato di ion } fondamentale, mentre gli elettroni avvolti in } di valenza sono DELOCALIZZATI. un "MARE" di elettroni

## Altre PROPRIETÀ PERIODICHE:

### ENERGIA DI PRIMA IONIZZAZIONE

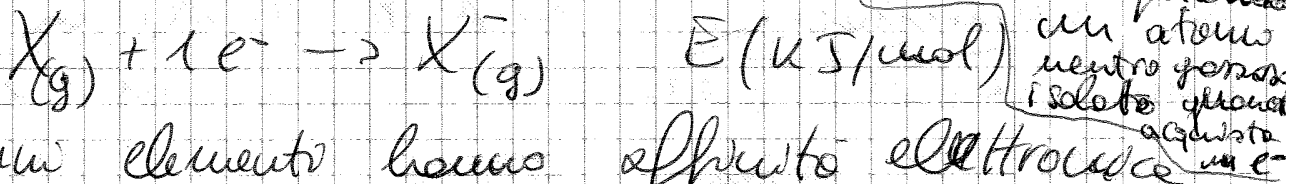


Sono molto alte, quando il raggio è molto piccolo e viceversa.



$E$  di 2° ionizz.  $\left[ \begin{array}{l} \text{C'è un'ultra} \\ \text{Energia rispetto a quella su} \\ \text{1}^{\circ} \text{ ionizzazione.} \end{array} \right.$

### - AFFINITÀ ELETTRONICA: è l'energia che si libera quando



Alcuni elementi hanno affinità elettronica negativa, quindi si ha una LIBERAZIONE di  $E$ .  $\rightarrow E < 0$

Altri hanno affinità elettronica positiva e quindi c'è bisogno di energia perché l'e- sta col nucleo.

I non metalli o dx in alto nella tavola periodica hanno ALTA ENERGIA di IONIZ. e ALTA AFFINITÀ ELETTRONICA.

# LEGAME CHIMICO

15/10/2021

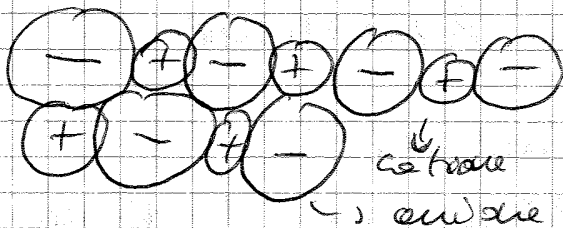
- IONICO: vale solo per i solidi

ioni con cariche puntiformi poste a una distanza uguale la somma dei raggi ionici/atomici  $r_+$ , r<sub>-</sub>

Struttura semplice ma + piccolo del raggio che si basa sulle dimensioni dell'ione.

interazioni coulombiane

elettroripulsive di repulsione ed elettroripulsive di attrazione.



Nei solidi ionici abbiamo una

DISPOSIZIONE GEOMETRICA ORDINATA, perché si MASSIMIZZA l'ATTRAZIONE e si MINIMIZZA la REPULSIONE.

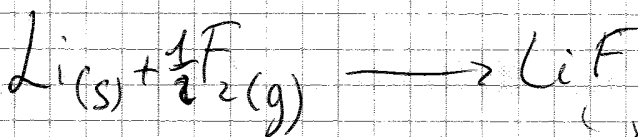
Es.

NaCl cloruro di sodio

RbI ioduro di rubidio

CsF fluoruro di cesio

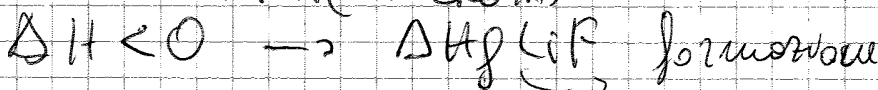
LiF → solido reazione di FORMAZIONE: reazione fluoruro di litio ne per cui il composto si forma sugli elementi ed è uno mole di composto.



La sua variazione di ENTALPIA (= ENERGIA)

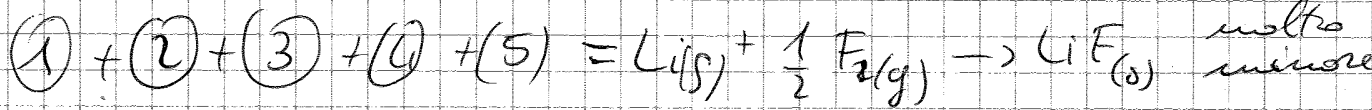
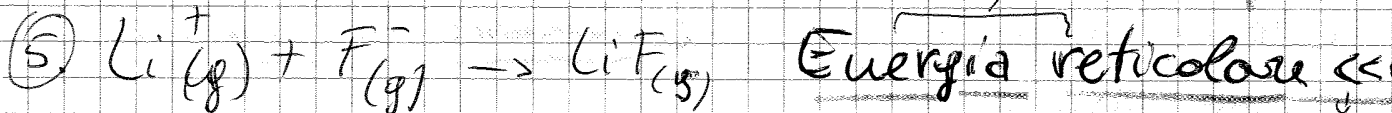
In questo caso è so

è energeticamente favorita se viene liberata energia so, se viene assorbita no.



Ultima reazione:

bilancio delle varie energie.



$E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5 = \Delta H_f(LiF_{(s)})$   $\Delta H_f$ :  $\Delta H$  di formazione

- Energia di ionizzazione è periodica:

minima nei metalli alcalini

↳ infatti i legami ionici hanno buona EI perché composti da metalli.

- Affinità elettronica:

max nei non metalli.

↳ legame ionico ha ALTA AFFINITÀ ELETTRONICA

↳ gli elementi del 1° e 2° gruppo e 16°-17° gruppo

compongono legami IONICI ↓  
ALOE  
↳ ALOGENI

Energia reticolare è quella che bilancia l'AE e EI.

Esempio:

$Na_2O$  → ha un'EI > 0, ma anche AE > 0 quindi sfavorevole, ma EI ~~è~~ bilancia con il tutto.

### ENERGIA RETICOLARE AB:

Forza elettrostatica  $\propto \frac{carica_A \times carica_B}{d^2}$

~~$d = r_A + r_B$~~

~~$E = F \times d$~~ ;  $E \propto \frac{carica_A \times carica_B}{d}$

## Legame ionico:

Legame di natura elettrostatica ~~è~~ basato sull'attrazione tra un elemento avente bassa energia di ionizzazione ( = METALLICO, e un elemento non metallico con alta affinità elettronica.

Elemento metallico cede  $e^-$  e diventa uno ione positivo = CATIONE

Elemento non metallico acquista l' $e^-$  e diventa uno ione NEGATIVO = ANIONE

Si ha solo nei composti SOLIDI CRISTALLINI infatti si ha una GEOMETRIA ORDINATA che MASSIMIZZA le ATTRAZIONI e MINIMIZZA le REPUSSIONI.

ANIONE  $\rightarrow$  raggiunge l'atomo del gas mobile che lo segue

CATIONE  $\rightarrow$  raggiunge l'atomo del gas mobile che lo muove

## ENTALPIA di FORMAZIONE:

Calore liberato durante la formazione del legame fra i 2 elementi costituenti.

## Composti ionici:

- ① NON formano molecole discrete  
NON sono composti molecolari
- ② DURI, RIGIDI e FRAGILI dovuto alle intense forze attrattive tra gli ioni del cristallo.
- ③ Alto valore  $T_m$  e  $T_f$ .
- ④ Allo stato fuso sono BUONI CONDUTTORI di ELETTRICITÀ.
- ⑤ Si sciolgono in solventi polari come l' $H_2O$  stando lungo a ioni solvatati che si muovono facilmente: vedi acqua e sale (NaCl)
- ⑥ Allo stato solido sono BUONI SOLIANTI.

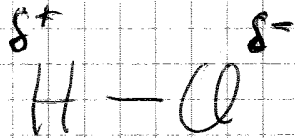
Dipolo elettrico è una grandezza vettoriale e il suo vettore è il momento  $\vec{\mu}$ .

$$\vec{\mu} = |q| \cdot \vec{e} \rightarrow \text{momento del dipolo}$$

$\mu$  è il momento del dipolo sperimentale.

$e$  = distanza di legame

Stipuliamo che altre  $\mu$  sperimentale per HCl.



il legame covalente di HCl può essere descritto

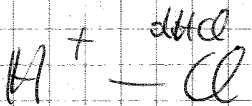
He un particolare covalente e un particolare carattere

come un legame covalente con un carattere parzialmente ionico.

ionico  $\rightarrow$  perché ha un contenuto di tipo elettrostatico  $\delta^+$  e  $\delta^-$ .

lo posso quantificare attraverso il  $\vec{\mu}$ .

distanza di legame di HCl



$$\vec{\mu}_{\text{teorico}} \text{ di } H^+Cl^- = |e| \cdot d_{HCl}$$

È un particolare carattere ionico [ è sempre una frattura di carica ]

LEGAMI COVALENTI

POLARI (percentuale di carattere ionico)

Se lo cito

$$\frac{\mu_{\text{sperimentale}}(HCl)}{\mu_{\text{teorico}}(H^+Cl^-)} \times 100 =$$

Percentuale del carattere ionico del legame covalente polare.

sono + grande quanto sono + grande i dipoli

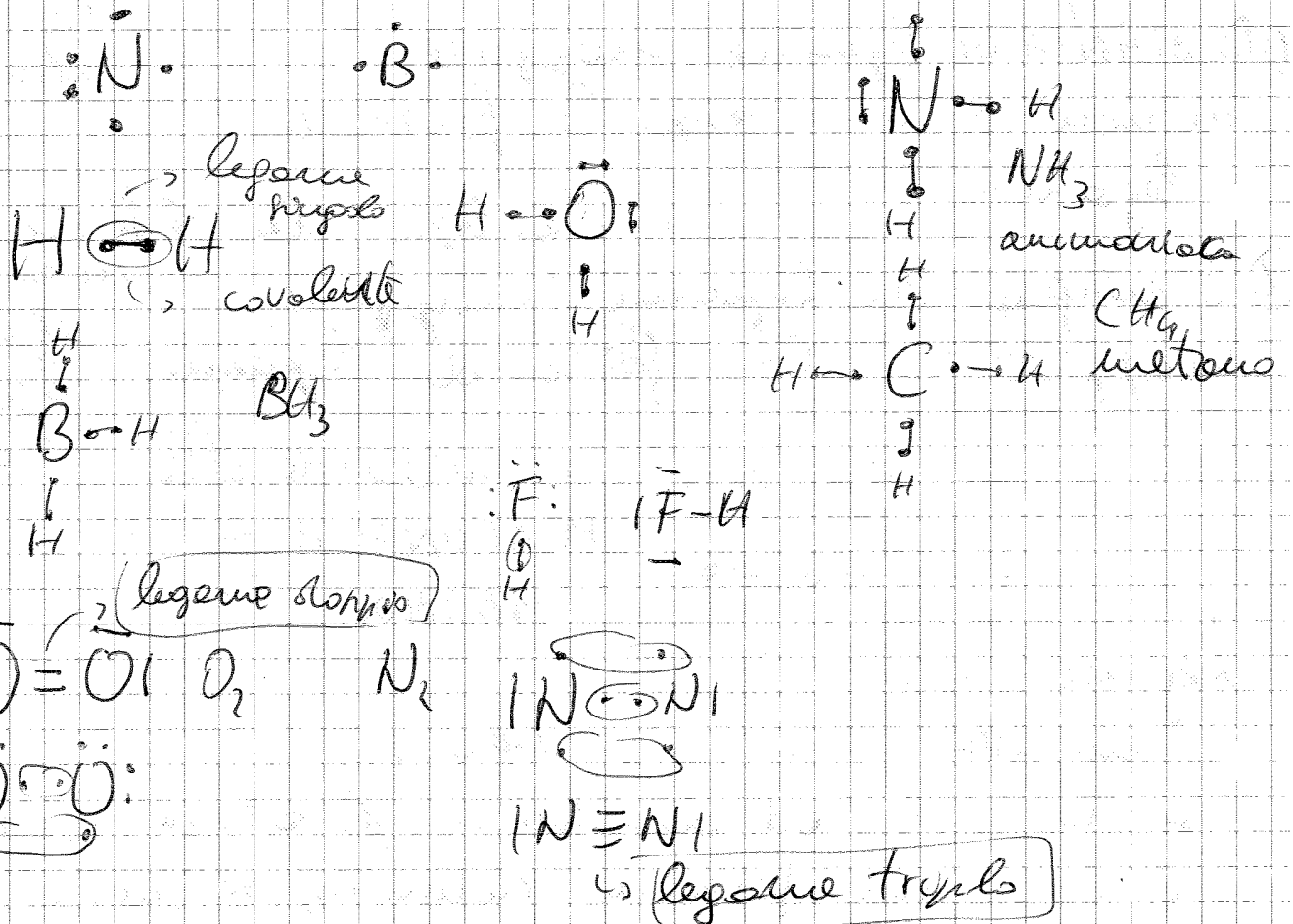


all'incirca diminuisce e c'è sempre una FORZA di RICIAMO che tende a riportare gli atomi allo stato originario.

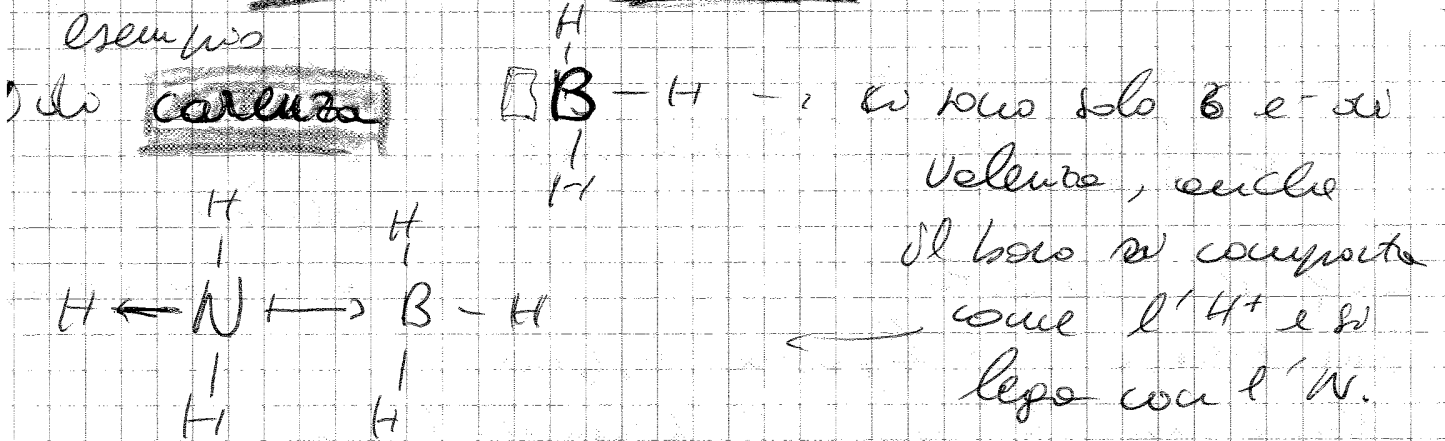
Esiste una SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE  
 SIMBOLI di LEWIS

Descrivere il Lewis (elettrone-punto) per gli elementi dei gruppi principali:

- > il numero del gruppo A corrisponde al numero degli elettroni di valenza
- > Collocare un punto per ogni elettrone di valenza sui 4 lati del simbolo dell'elemento.
- > Appoiare tutti gli elettroni (punti) finché non siano stati utilizzati tutti gli e di valenza

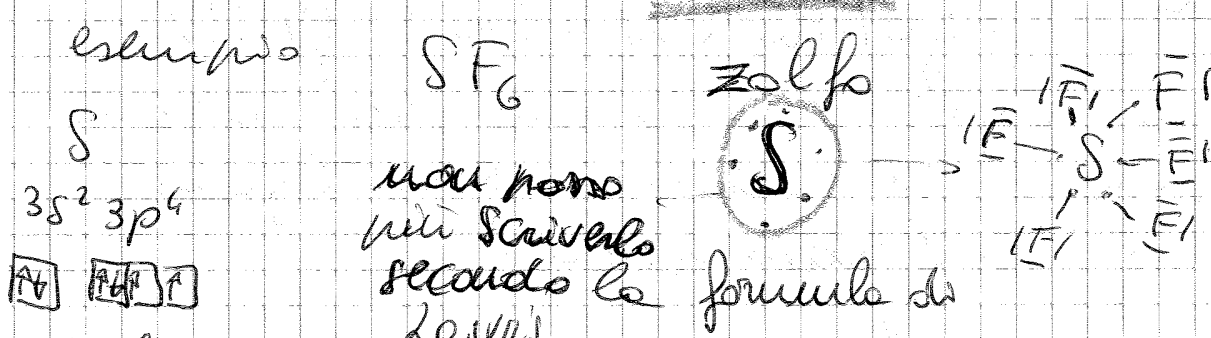


Esistono molti esempi di **VIOLAZIONE** alla **REGOLA dell'OTTETTO**:



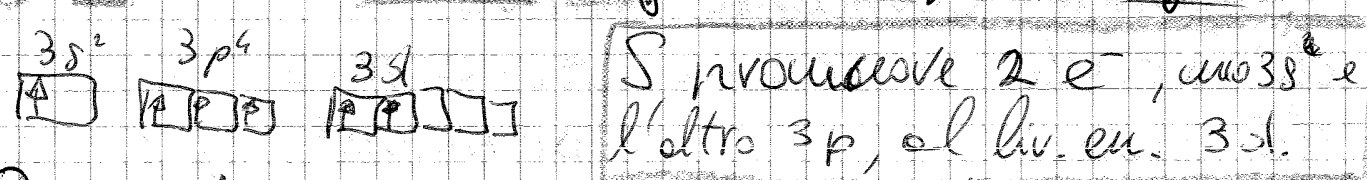
**ESPANSIONE SFERA di VALENZA**

2) Per **eccesso**: due ha **+** di **8 elettroni di valenza**



è la conf. elettronica dell'atomo isolato e non possono utilizzare per descrivere il composto: si ritiene che

**S** vada a una conf. elettro più energetica



O e N non possono aumentare il loro orbitale, perché non hanno abbastanza energia non hanno orbitale d della strato di valenza. Non possono aumentare la loro sfera di valenza. — questo vale per gli elementi del 2° periodo.

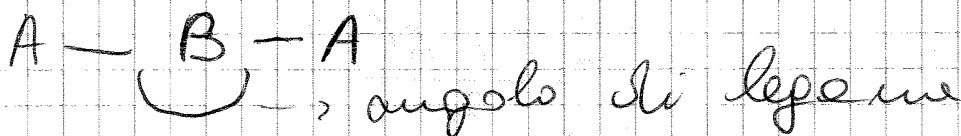
I composti che superano la percentuale del 50% del carattere ionico a quel stato solido mi danno un legame ionico secondo Pauling: quando la differenza di elettronegatività  $\epsilon > 2$  avremo un solido ionico, se  $\epsilon < 2$  avremo legame COVALENTE POLARE.

Quando gli ioni di PAULING dei composti ionici passano allo stato gassoso hanno un comportamento covalente.

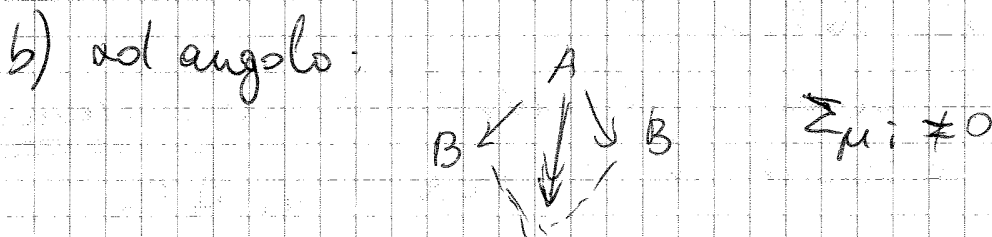
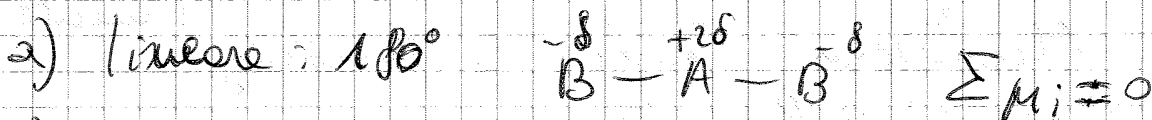
Quando le molecole di composti covalenti passano allo stato solido hanno un comportamento ionico.

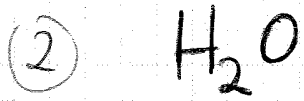
Molecole triatomiche

17/10/2011



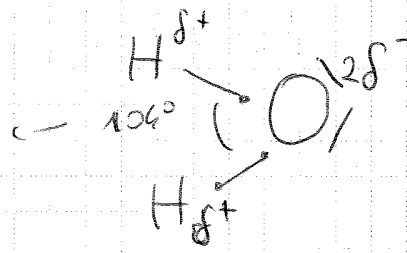
Quando si hanno 3 o + atomi si ha un'altra proprietà: l'angolo di legame che determina la geometria del composto





Sostanza  
**POLARE**  
angolo di  
 $104,5^\circ$

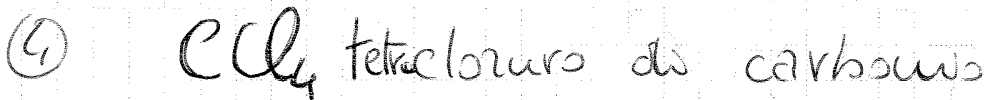
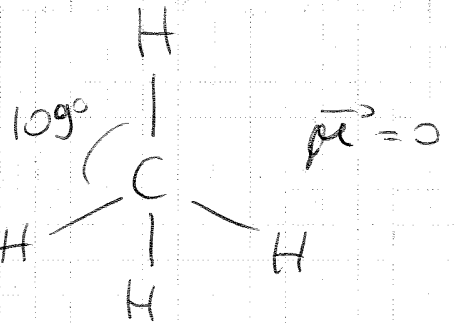
GEOMETRIA:



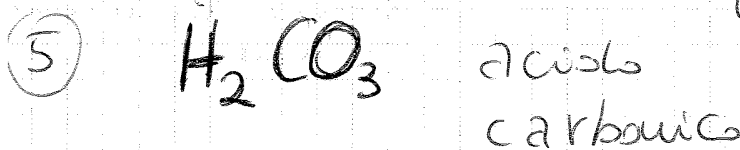
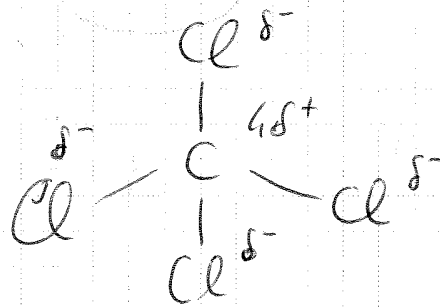
$\vec{\mu} \neq 0$



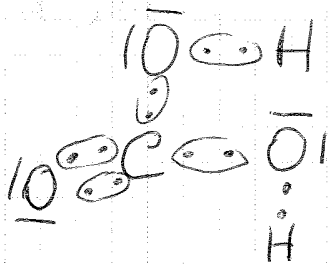
molecola SIMMETRICA  
e **APOLARE**



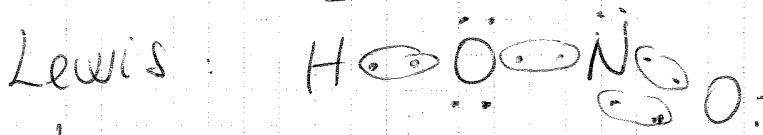
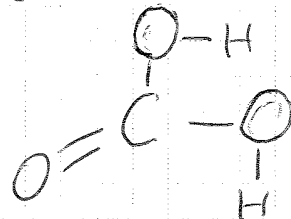
Sostanza **APOLARE**  
 $\vec{\mu} = 0$



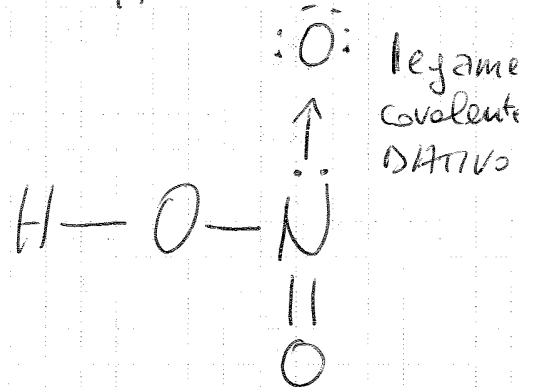
Lewis:



GEOMETRIA:



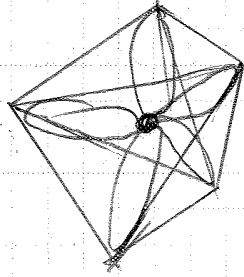
GEOMETRIA:



N non può espandere  
la sua sfera di valenza,  
perché è del 2° periodo e non esiste  
il 2d.

**POLARE**

5



BIPIRAMIDALE  
TRIGONALE

6

disto a  
8 facce

OTTAEDRICA

STATO / NUMERO di OSSIDAZIONE:

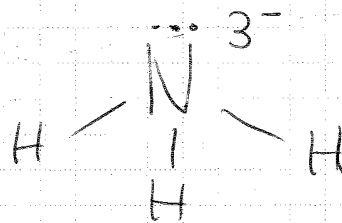
**carica** che gli atomi di 1 elemento avrebbero in un composto, se tutti gli e<sup>-</sup> di legame venissero attribuiti all'elemento + elettronegativo del composto.

Es. <sup>-3</sup>N<sup>+1</sup>H<sub>3</sub> ammoniacca

N è l'elemento più elettronegativo: gli e<sup>-</sup> di legame sono attribuiti a N:

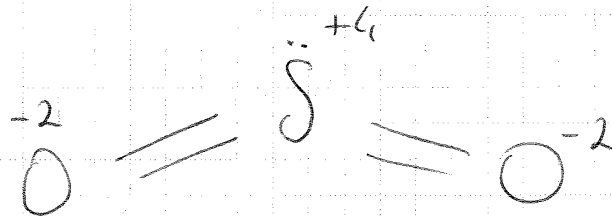
l'N acquista 3e<sup>-</sup> dai 3H e i 3H diventano H<sup>+</sup>.

S'instaura che <sup>-3</sup>N<sup>+1</sup>H<sub>3</sub> sia ionico.



Es. <sup>+4</sup>S<sup>-2</sup>O<sub>2</sub> anidride solforosa <sup>+6</sup>S<sup>-2</sup>O<sub>3</sub> ossido solforico

<sup>+6</sup>S<sup>-1</sup>F<sub>6</sub>  
Fluoruro di  
Zolfo



ossido solforico  
<sup>+1</sup>H<sup>+6</sup>S<sup>-2</sup>O<sub>4</sub>  
acido solforico

LEZIONE 8

# LEGAME COVALENTE

22/10/2012

## Modello Valence Bond (VB) legame di Valenza

Quando i 2 atomi si legano, gli ORBITALI si sovrappongono e gli  $e^-$  appartengono a entrambi

⇓

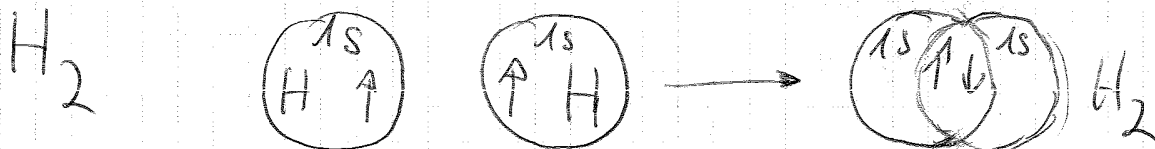
$e^-$  indistinguibili [ completa condivisione degli  $e^-$  ogni nucleo degli atomi non ricorre + il proprio  $e^-$ .

Sovrapposizione dei legami

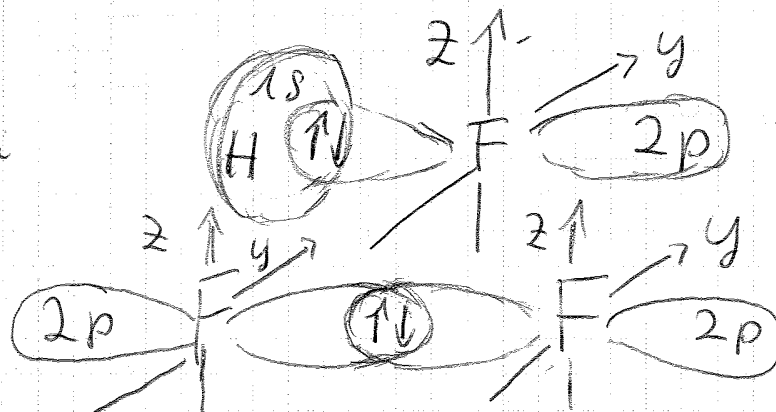
legame = covalente  $\rightarrow$  tanto + forte quanto  $\bar{e}$  + forte la sovrapposizione

Al massimo nella zona di sovrapposizione si possono avere 2  $e^-$  con spin antiparalleli.

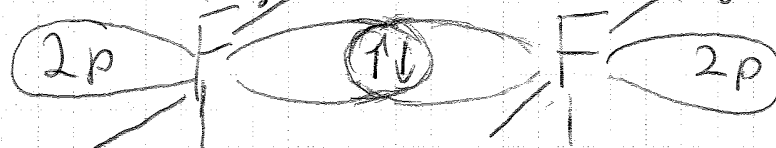
(Principio di esclusione di Pauli)



$HF$   
Fluoruro di idrogeno



$F_2$



formare il legame sono **DIVERSI** da quello degli atomi isolati.

## IBRIDAZIONE / IBRINIZZAZIONE

(combinazione lineare delle funzioni d'onda.



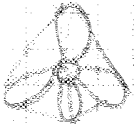
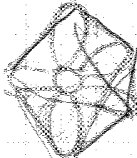
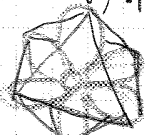
un ibrido è un fenomeno fisico reale:  
 è un modello matematico che serve a migliorare il modello VB.

(mescolamento degli orbitali atomici) <sup>di tipo diverso</sup>  
 nella forma di combinazione lineare delle funzioni d'onda = si originano dei

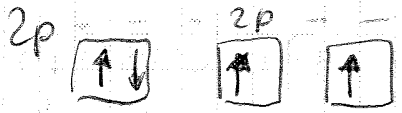
① n° degli orbitali ibridizzati = nuovi orbitali ibridi equivalenti  
 n° degli orbitali mescolati

② tipo di orbitali ibridi ottenuti **VARIA** con i tipi di orbitali atomici mescolati.

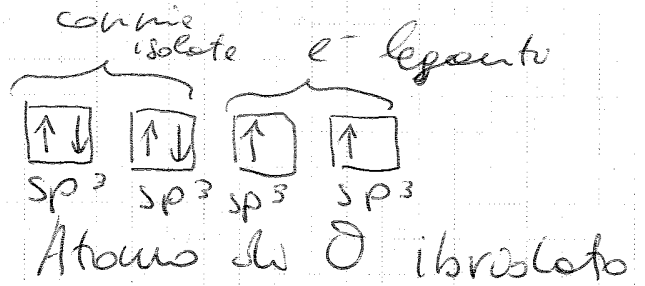
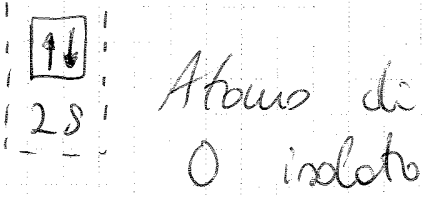
tipi di orbitali ibridi:

	$sp$	mescola un orbitale s e uno p	2	unico orbitale	Lineare
	$sp^2$	mescola un orbitale s e 2 p	3	//	Trigonale planare
	$sp^3$	mescola un orbitale s e 3 p	4	//	tetraedrica
	$sp^3d$	mescola un orbitale s, 3 p e un d	5	//	bipiramidale trigonale
	$sp^3d^2$		6	//	ottaedrica

①  $H_2O \rightarrow$  orbitali ibridi  $sp^3$



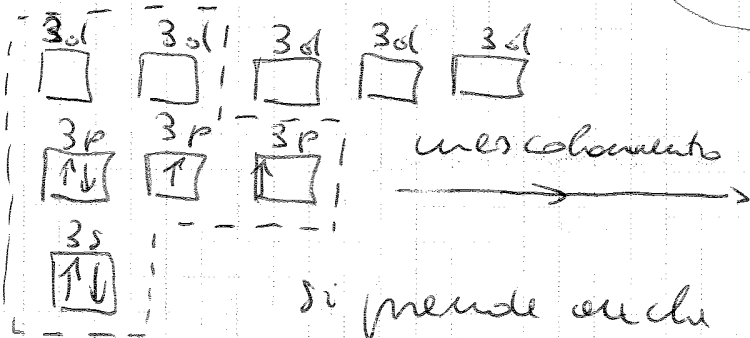
mescolamento  $\rightarrow$



Angolo di  $104,5^\circ$  perché ci sono 2 coppie isolate

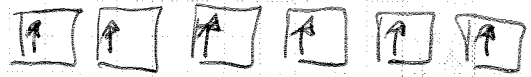
②  $SF_6$  orbitali ibridi  $sp^3d^2$

Modello elettronico




si prende anche la sfera di valenza

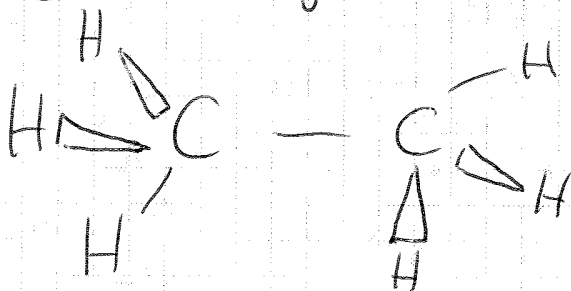
\* ci sono elementi che ibridizzano senza espandere la loro sfera di valenza



6 orbitali ibridi di  $sp^3d^2$

! Ibridazione NON COINCIDE con l'espansione della sfera di valenza. 

② I legami  $\sigma$  nell'etano ( $C_2H_6$ )



sostanze organiche  $\downarrow$  legame carbonio-carbonio

ESPANSIONE della SFERA di VALENZA: quando + di 4 e<sup>-</sup> vengono manomessi e si viola la regola dell'ottetto. avviene dal 3° periodo in poi

è un'IBRIDAZIONE ma non vale necessariamente la regola dell'ottetto perché\*

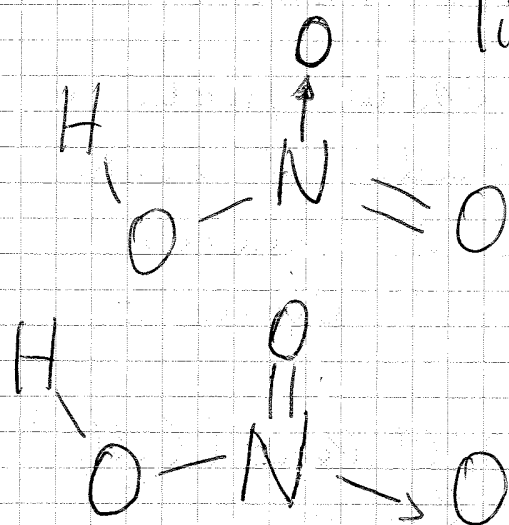


RISONANZA: descrizione del legame con più funzioni d'onda:

Di un composto nono avere + strutture che descrivono il composto; quindi per descrivere in maniera esauriente a livello energetico la struttura di un composto, devo compiere un mescolamento delle strutture che descrivono lo stesso composto = si origina un IBRIDO di RISONANZA

Questo concetto è già utilizzato nel modello di Lewis.

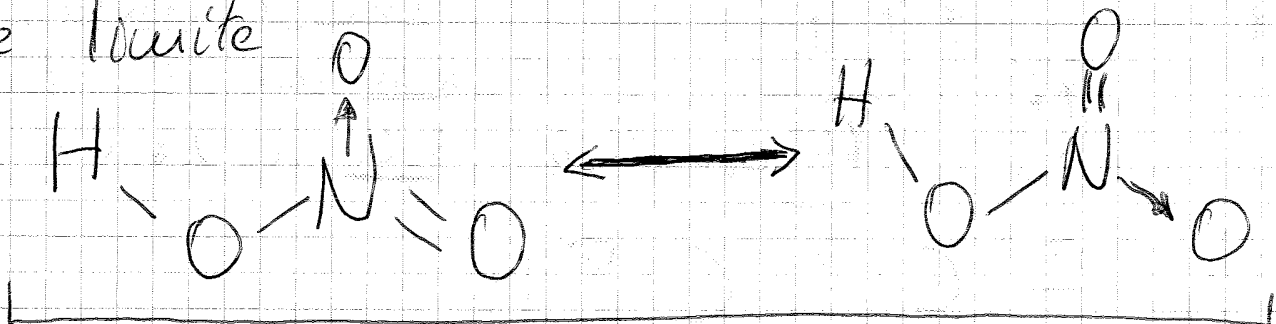
Es.  $\text{HNO}_3$  acido nitrico ha 2 strutture limite per essere descritto:



I legami dell'NO sono UGUALI energeticamente.

Sono corrette entrambi, ma non sono esauritive, ciascuna, a livello energetico.

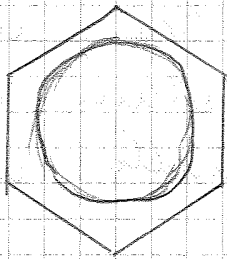
Faccio ibrido di risonanza tra le 2 strutture limite



a  $120^\circ$  tra di loro, che caratterizzano lo scheletto della molecola; i 6  $e^-$  rimasti, 1 x ogni C, degli orbitali  $2p_z$  puri formano 3 legami  $\pi$  per sovrapposizione laterale.

↳ Questi sono poi DELOCALIZZATI in tutto l'anello di C.

Benzene è IBRIDO di RISONANZA tra le 2 strutture limite.



Formule di struttura del Benzene utilizzate tradizionalmente

## Lezione 9

23/10/2012

In natura esistono FORME ALLOTROPICHE di uno stesso elemento.

n.e. O si presenta in natura sotto 2 forme.

O<sub>2</sub> ossigeno bivalente O<sub>3</sub> ossigeno trivalente  
 ozono - tossico

Nel caso dell'ozono gli  $e^-$  sono delocalizzati tra i 3 nuclei degli O, perché i legami che si formano sono uguali e livello energetico.

↳  $\rightarrow$   $\ddot{O}::\ddot{O}::\ddot{O}:$   $\rightarrow$   $\begin{cases} \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}} = \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}} \rightarrow \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}} \\ \updownarrow \\ \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}} \leftarrow \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}} = \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{O}} \end{cases}$

con i brido di risonanza

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acido carbon-ico  $\rightarrow$  ione carbon-ato  
 (a) (b)

# MODELLO M.O.

(modello degli orbitali molecolari)

è il migliore, poiché dà info anche mag  
giori del modello VB, per es. riguardo  
alle proprietà **MAGNETICHE** degli elementi.

es.  $O_2$  è debolmente attratto da un  
sostanza } magnetica, quindi ha proprietà  
**PARAMAGNETICA**, perché ha elettroni  
debolmente } spaiati.  
attratto da magneti e ha e- spaiati.

$N_2$  liquido viene debolmente respinto da un magne  
te, ∴ ha proprietà **DIAMAGNETICA**, perché  
ha e- appaiati.

↳ Sostanze **DIAMAGNETICA**:  
debolmente respinto da magneti e ha e- appaiati.

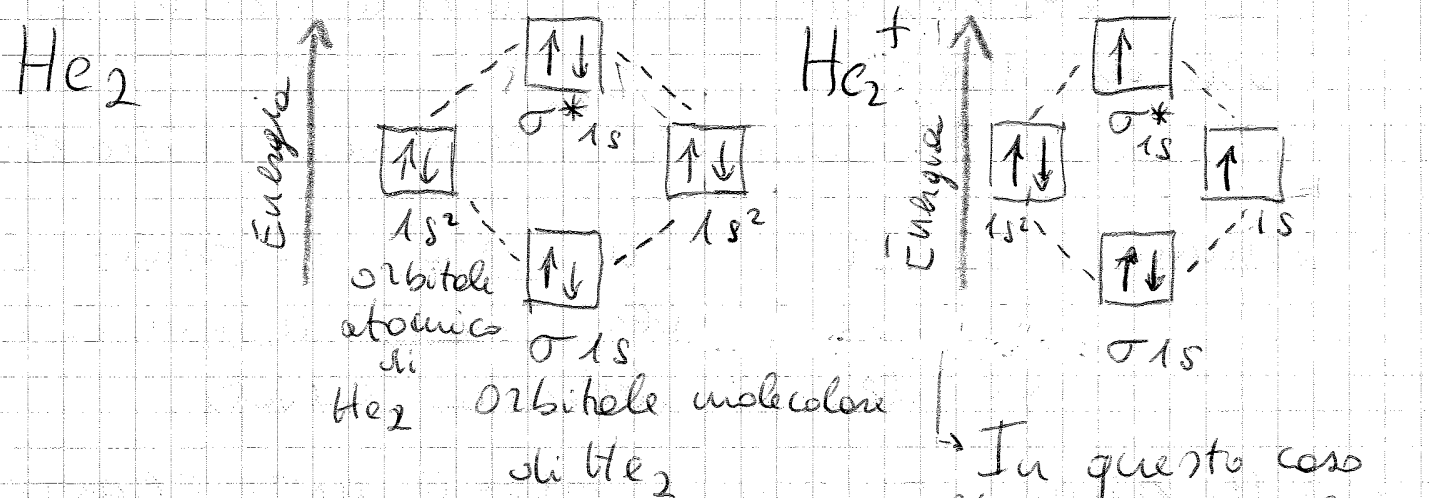
N liquido venuto su un magnete diventa  
gas.

Questo modello fu introdotto, poiché dava info  
maggiori sugli elementi.

- Descrizione dell'e- come ONDA, ∴ con ORBITALI  
non più atomici, ma **MOLECOLARI**:

funzioni d'onda non descrivono più orbitali ato  
mici, ma **MOLECOLARI**, a seconda delle molecole  
↳ mantenendo sempre il criterio quantomeccanico.

GAS NOBILI sono gli unici ad essere monoatomici unici.



Molecole di Be non esiste, perché è instabile.

Dall' N all' O c'è una variazione di energia:

O contiene 2 e<sup>-</sup> spaiati: il modello MO considera questo. → ecco perché è PARAMAGNETICO

N ha molta più energia perché ha legame triplo.

Risonanza nel modello MO è più semplice, perché la configurazione elettronica è data da orbitali molecolari: dire che un legame è a mezzo tra uno singolo e uno doppio significa dire che è un legame frazionario (MO).

della fase liquida e ~~fase~~ noi alle fase solido.  
rimane alle

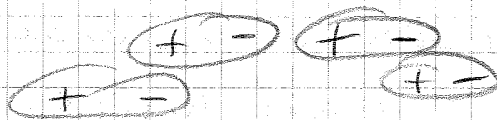
Non esiste ~~ultravaghe~~ che sostanza  
 nella fase  $\leftarrow$  che rimane gas a qualunque tempera-  
 coudensato tura e pressione.

le molecole o etani (x i gas nobili) sono in interazione  
 non intimo rispetto alla fase gas.

$\rightarrow$  ci sono delle forze attrattive che fanno sì che le parti  
 delle molecole insieme una volta abbassate la  
 temperatura e aumentata la pressione.

**1a** interazioni attrattive dipolo-dipolo tra  
molecole  
polari

si allineano 2 coriche di  
 segno opposto  
 una corica



dipoli permanenti  
 molecole dipolari

$\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$   
 hanno tendenza  
 a orientarsi

se non avessero alcun  
 ostacolo si orienterebbero  
 in maniera ordinata, ma a  
 causa del moto browniano (caotico), le molecole  
 si muovono in maniera disordinata.

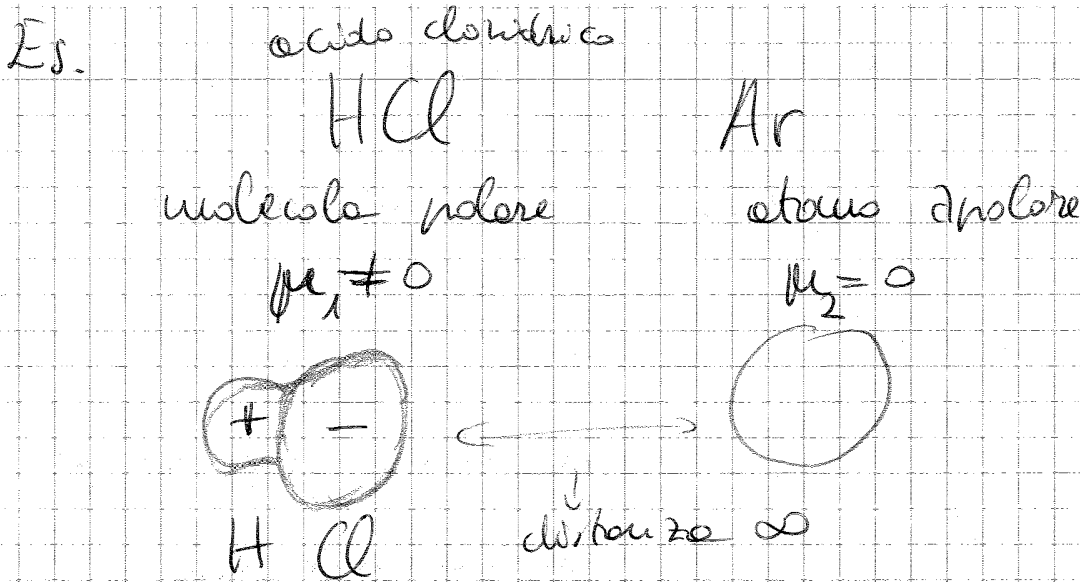
$\leftarrow$  reciprocamente

$\rightarrow$  effetto del moto browniano + tendenza delle  
 molecole ad attrarsi = effetto ATTRATTIVO  
 + Energia cinetica  $\rightarrow$  non molto ordinata

dipende del:

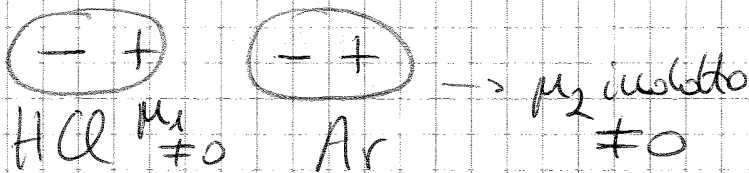
ENERGIA elettrostatica

- momento di dipolo: maggiore è il momento di dipolo  
 maggiore è l'energia elettrostatica



Quando le 2 molecole si avvicinano e arrivano a distanza bassa la molecola polare INDUCE quella apolare con un momento di dipolo indotto: nelle apolare si creano 2 poli,  $\delta^-$  e  $\delta^+$

effetto di induzione del momento di dipolo  
o POLARIZZAZIONE  $\rightarrow$  creazione di 2 poli



Deviazione elettronica di HCl va a deformare quella di Ar creando 2 poli elettronici.  $\rightarrow$  si crea un dipolo indotto.

dipolo permanente (es. HCl) polarizza la molecola apolare e induce un dipolo indotto.  
forze attrattive

$$E_{ind} = - \frac{\alpha \mu_1}{r^6}$$

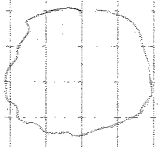
$\alpha$  = POLARIZZABILITÀ della molecola apolare  $\downarrow$  proprietà della molecola APOLARE-  
 $\mu_1$  = momento di dipolo permanente della molecola polare  $\downarrow$  quanto perché effetto assente  
 $r$  = distanza alla 6.

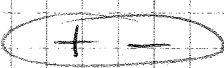
energia dipolo indotto

Il fatto che il  $F_2$  e  $Cl_2$  siano gas a p. atmosf. il  $Br_2$  liquido e l' $I_2$  solido è dovuto alle interazioni dipolo istantaneo - dipolo indotto

sono le + deboli e spiegano perché c'è attrazione anche tra molecole apolari.

Es.

Ar  
  
 $\alpha = 0$   
 densità elettronica  
 sferica, simmetrica

$Cl_2$   
  
 dipolo  
 istantaneo  
 che induce  
 il dipolo  
 indotto.

Esistenza delle  
 FLUTTUAZIONI istante  
 X istante della  
 DENSITÀ elettronica  
 dove si hanno  
 DIPOLI ISTANTANEI

che fanno sì  
 che quando le 2  
 molecole apolari si  
 avvicinano ci sia  
 attrazione.

$$E_L = - \frac{\alpha^2}{r^6} \rightarrow \text{molari 220 bilite}$$

↳ attrattiva

↳ London  
 Energia di London dipende  
 solo delle polarizzabilità  
 e non da un momento di dipolo.

(gas nobili, alogeni)  
 Per questo nello stesso gruppo scendendo  
 aumentano le forze di London / dispersive, perché  
 dipendono dalla massa molare, cioè dagli e,  
 perché dipendono dall' $\alpha$ .

↳ aumento la T. ebollizione ↳ vedi tabella  
nella fotocopia

Nei composti del tetraedico in base a quante molecole  
 di C si distinguono nella distillazione frazionata  
 le varie costanze. → in base al P.M.

DI STANZA e cui gli atomi non si legano

RAGGIO di VAN DER WAALS : meta della distanza  
e cui si avvicinano gli atomi senza legarsi

Questo discorso vale anche per le molecole ;  
nelle molecole tutti gli atomi hanno saturato la loro capacità di attrazione.

quindi i gas mobili hanno come raggio atomico il raggio di V. d. Waals

Le molecole si comportano come gli atomi di Argon: come fossero delle sfere rigide con un loro volume, il volume dell'Ar è un modo per descrivere le repulsioni  
è stato in realtà dal fatto che a una certa distanza si respingono "volume fives"

Volume di una molecola è l'ingombro della molecola, quanto spazio occupa, perché c'è repulsione.

## [2] Legame idrogeno

viene chiamato legame invece di interazione perché è molto + forte ed è direzionale come un legame chimico. (a) (b)

è responsabile della struttura delle proteine, del fatto che il ghiaccio galleggi sul liquido (eccezione particolare), e che l' $H_2O$  bolle a  $100^\circ C$  (impossibile x altri elementi)



## LEZIONE (11)

La dove si trova il legame idrogeno s'innalza la temperatura di ebollizione; infatti se l' $H_2O$  non avesse legame idrogeno avrebbe una temperatura di ebollizione pari a  $-100^\circ$ .

Il ghiaccio galleggia sul mezzo liquido perché la disposizione delle molecole  $H_2O$  è tale per cui GAS → il volume del solido è maggiore rispetto al liquido e quindi la densità è minore del liquido.

NON CI SAREBBE VITA SULLA TERRA!!!

- Non hanno né forma né volumi propri.
- Volume varia con temp. e pressione
- altamente comprimibile
- tutti completamente miscibili (UNICA FASE GASSOSA: aria è una miscela di gas, ma è un'UNICA FASE)

• Esercitano una pressione sulle pareti del recipiente che lo contiene

### GAS IDEALE/PERFETTO

- MOLECOLE sono definite PUNTIFORMI: perché sono trascurate le interazioni (repulsive e attrattive)
- le INTERAZIONI tra molecole sono NULLE

$V$  in condizioni normali è di 22,4 L  
 (detto Volume molare in condizioni normali  
 (1 mole di gas))

Se i gas hanno stesso comportamento a bassa pressione, significa che il  $v$  chimico delle particelle non ha alcuna influenza sui gas.

### EQUAZIONE DI STATO dei GAS PERFETTI

$$PV = nRT$$

$\hookrightarrow$  costante universale

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \times 22,414 \text{ L}}{1 \text{ mol} \times 273,15 \text{ K}} = \text{dei gas.}$$

$$= \frac{0,0821 \text{ atm} \times \text{L}}{\text{mol} \times \text{K}} = \frac{8,31 \text{ J}}{\text{mol} \times \text{K}}, \quad PV = W$$

Leggi di stato:

① Legge di Boyle:  $n$  e  $T$  costanti isotermia

$$PV = \text{costante} \quad \rightarrow \quad V = \frac{\text{costante}}{P}$$

Charles e

② Legge di Gay Lussac:  $n$  e  $P$  costanti

$$V = \text{costante} \times T = \frac{nR}{P} \cdot T$$

③ Legge di Charles e Gay Lussac:  $n$  e  $V$  costanti

$$P = \text{costante} \times T = \frac{nR}{V} \cdot T$$

II legge di Gay Lussac - Charles: ISOCORA

$$P = \text{cost.} \times T \quad \text{V costante}$$

P e T direttamente proporzionali

si arriva a zero assoluto  $P = 0 \rightarrow$  <sup>non ha senso</sup> impossibile

Legge combinata dei gas:  $T \geq 0 \text{ K}, -273,15^\circ \text{C}$ .

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

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

A livello microscopico  
 aumento T = aumento Energia  
 cinetica delle molecole =  
 aumento la frequenza degli urti =  
 = aumento V (se P costante)

legge dei gas perfetti  
 scritta in funzione solo  
 delle variabili di stato  
 se volume  
 costante

Moto traslatorio = aumento l'EK e il  
 moto delle particelle è dato da una retta, verso  
 una direzione: moto a cui si <sup>caso</sup> ~~deve~~ <sup>deve</sup> l'EK al  
 moto.

$P = 0 \rightarrow$  non ci sono urti  $\rightarrow$  molecole non  
 si muovono  
 energia cinetica = 0  $\left\{ \begin{array}{l} V = 0 \rightarrow \text{molecole non si muovono} \\ \text{perché lo spazio è nullo} \end{array} \right.$

Una miscela di gas diversi forma sempre un  
 unico FASE, un'unica soluzione.

Aria è miscela di gas:  $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{gas nobili (Ar)}$   
 / purificata in maggiore / quantità 1%

$\rightarrow$  lo si tratta  
 come un solo gas  $\rightarrow$  particelle INDISTINGUIBILI, si  
 comportano allo stesso modo.

# FRAZIONE MOLARE ( $\chi$ ):

modo più generale per descrivere la composizione di una miscela gassosa.

$$\chi = \frac{P_1 V}{P V} = \frac{n_1 RT}{(n_1 + n_2 + n_3) RT} \Rightarrow \frac{P_1}{P} = \frac{n_1}{(n_1 + n_2 + n_3)}$$

rapporto tra le moli dell'unico componente e le moli totali della miscela:  
 $\frac{\text{no di moli di 1 componente}}{\text{no totale di moli della miscela}}$

Se ho solo 2 componenti in una miscela gassosa mi basta la frazione molare di 1 componente per determinare l'intera miscela:

A e B = 2 componenti della miscela gassosa

$$\chi_A + \chi_B = 1 \quad \chi_B = 1 - \chi_A$$

$\chi$  è sempre uguale al rapporto tra il Volume parziale e il Volume totale.

V parziale = pezzo dello spazio occupato da un componente della miscela (idealmente)

$$\text{Percentuale in Volume} = \chi \cdot 100$$

$$\%_{v_i} = \left( \frac{V_i}{V} \right) \cdot 100 = \left( \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3} \right) \cdot 100 = \chi \cdot 100$$

10%	N <sub>2</sub>	→	0,1	$\chi_{N_2}$
20%	O <sub>2</sub>	→	0,2	$\chi_{O_2}$
60%	CO <sub>2</sub>	→	0,6	$\chi_{CO_2}$

$E_k$  per un gas delle molecole a una certa temperatura  
 per un gas, è la stessa per tutte le molecole  
NON

$$E_k = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

$E_k$  ha una DISTRIBUZIONE  
 delle molecole; anche la velocità

le molecole NON ← ha una certa DISTRIBUZIONE.  
 hanno tutte la stessa velocità.

DISTRIBUZIONE  
 di MAXWELL  
 grafico secondo Maxwell  
 della distribuzione delle  
 velocità molecolari

distribuzione  
a simmetria

velocità max NON coincide con il valore medio  
velocità max  $\neq$  velocità media

velocità + rappresenta  
 l'area del valore  
 + alto.

un po' + alta della v. max  
 è la velocità che calcola  
 sommando tutte le velocità  
 e dividendole per il n° delle

Area sottesa dal  
 velocità.

grafico = n° di molecole tot

→ se area è costante anche n° di molecole è  
 costante.

La curva → 0 per  $v \rightarrow \infty$

Variazione di temperatura ⇒ variazione dell'  
 $E_k$  e delle veloci-  
 tà molecolari.  
 variazione della  
 distribuzione delle velocità ←

Se aumento T, aumento la  $v \rightarrow$  la curva  
 nel grafico si allarga, la distribuzione si allarga →

$$PV = N \cdot \frac{2}{3} \epsilon = N \frac{2}{3} \left( \frac{3}{2} kT \right) = NkT$$

per 1 mole  $N = N_A$   $N_A k = R \Rightarrow PV = RT$   
 n° di molecole  $\downarrow$  n° di Avogadro  
 medio

Stesso risultato della legge di gas perfetti

$$\bar{\epsilon}_{traslazionale} \times \text{mole} = \frac{3}{2} RT$$

$$\rightarrow PV = \frac{2}{3} N \cdot \epsilon = \frac{2}{3} \bar{\epsilon}_{trasl}$$

Risultato fondamentale della teoria cinetica è: per 1 mole di gas l'Energia traslazionale associata al moto molecolare, medio  $\times$  mole è costante se è costante la T:

$\bar{\epsilon}_{trasl}$  CINETICA  $\times$  MOLE DIPENDE SOLO dalla TEMPERATURA ed è la STESSA  $\times$  TUTTI I GAS.

N.B.: se io mescolo 2 gas diversi, l' $\bar{\epsilon}_k$   $\times$  mole è la stessa, ma siccome hanno MASSA DIVERSA e l' $\bar{\epsilon}_k$  rimane la stessa allora le distribuzioni delle velocità saranno diverse.

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{1}{2} m \cdot v^2$$

$\left. \begin{array}{l} m_1 = \text{alta} \rightarrow v^2 = \text{bassa} \\ m_2 = \text{bassa} \rightarrow v^2 = \text{alta} \end{array} \right\} \bar{\epsilon} \text{ è la stessa}$

Al diminuire della massa aumenta la distribuzione delle velocità e il grafico si allarga.

$v^2 \bullet =$  distribuzione delle  $v$ .  $\neq v$  singolo

Per un gas ideale vale sempre  $\frac{PV}{nRT} = 1$  e quadrato  $P$ .

RAPPORTO di COMPRESSIBILITÀ  $\leftarrow$  riferimento della idealità.

Vedo quanto devia il gas dal modello ideale.

Lo fa studio della compressibilità di un gas all'aumentare della  $P$  con  $T$  e  $V$  costanti.

Faccio grafico e si nota che le curve di ciascun gas divergono dall'idealità quindi in maniera diversa, dato dal comportamento diverso di ciascun gas.

La natura chimica del gas ha influenza sul comportamento del gas alle varie scale delle variabili di stato.

$N_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  hanno curve simili: c'è un minimo, prima diminuiscono da 1 e poi aumentano e diventano  $> 1$ .  
 i gas non si comportano + in maniera uguale

- Gas reale è + comprimibile del gas ideale se  $\frac{PV}{nRT} < 1$ .

- Gas reale è - comprimibile del gas ideale se  $\frac{PV}{nRT} > 1$ .

Questo è dovuto alle FORZE INTERMOLECOLARI, che devono essere prese in considerazione.

Attrazioni intermolecolari SMORZANO gli urti vs le pareti.

Volume libero a disposizione x il numero molecolare x gas reale è minore di quello x il gas ideale nelle stesse condizioni di T, P e n.

## EQUAZIONE di Van der Waals per i GAS REALI

Viene corretta l'equazione dei gas perfetti  $PV = nRT$  tenendo conto dei fattori che deviano dall'idealità.

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

equazione di V. d. Waals che descrive il comportamento reale dei gas.

P e V sono corretti con dei termini correttivi.

P → sommo un termine positivo, perché la reale P <sup>esercitata da</sup> un gas reale è < rispetto a quella che avremmo se il gas fosse ideale a parità di V e T.

$\frac{n^2 a}{V^2}$  →  $\frac{n^2}{V^2}$  significa + molecole per unità di volume → maggiore effetto  
 ↓  
 maggiore delle forze attrattive.  
 coefficiente a sarà il n° di molecole per volume  
 maggiore saranno le forze attrattive

che dipende dal gas, diverso per ciascun gas; sarà tanto maggiore quanto maggiori saranno le interazioni intermole.



# LEZIONE 13

31/10/2012

## GRAFICO delle ISOTERME

Temperatura critica  $\Rightarrow$  tipica di ogni elemento allo stato gassoso.  
 ↳ curve del grafico in cui lo stato liquido e gassoso sono indistinguibili.

↳ separa lo stato di vapore da quello di gas: al di sotto si era ottenuto vapore al di sopra " " " " gas, che non può essere liquefatto per compressione.

Isoterma per un gas ideale è un ramo d'iperbole equilatera.

↳ Nel grafico del gas reale le isoterme non sono rami d'iperbole, perché sono lontane dall'idealità.

↳ a bassa pressione però abbiamo le curve che descrivono la legge di Boyle.

Meno e meno che si comprime il gas a un certo punto le forze intermolecolari di coesione si fanno sentire e si ha la liquefazione del gas.

↳ Prima della liquefazione del gas si ha una TRANSIZIONE DI FASE in cui:

- P rimane costante.
- brusca DIMINUIZIONE di V, dovuta al passaggio da fase VAPORIFERA a fase LICQUIDA.

- Un gas si comporta come gas ideale se:
- (1) è al di sopra della  $T_c$
  - (2) quando è molto al di sopra della  $T_c$ .

Sopra la  $T_c$  e  $P_c$  si ha un FLUIDO SUPERCRITICO:  
forma della materia molto  
comportamento simile a un liquido come  
supercritico: ← comportamento.

- viscoso come un liquido
- comprimibilità  $\gg \gg$
- ha capacità di entrare le sostanze chimiche  
p.e. la  $CO_2$  supercritica ~~si~~ si utilizza x  
estrarre caffeina dal caffè.
- può fare da solvente.

$T_c$  e  $P_c$   
 $T_c$   $\propto$  semplicità da sostanza a sostanza  
per il P.M. e per la polarità:  
migliore P.M.  $\rightarrow$  maggiore  $T_c$  e  $P_c$   
Sostanze polari  $\rightarrow$   $T_c$  e  $P_c$  maggiori di quella  
di una sostanza apolare.  
 $\hookrightarrow$  dovuta alle forze intermolecolari.

Liquificazione avviene per:

- RAFFREDDAMENTO  $\rightarrow$  molto costoso
  - COMPRESIONE  $\rightarrow$  meno costoso e + veloce
- $\hookrightarrow$  i gas reali vengono fatti raffreddare sotto la  $T_c$   
e poi compressi per liquefare.