



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 867

DATA: 12/03/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Prone

MATERIA: Chimica

Prof. Rosalbino

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

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

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

Chimica

Studia la materia e le sue trasformazioni; reazioni con trasporto eventuale di carica elettrica

reazioni elettrochimiche (ex. Redox, pile, celle elettrochimiche)
reazioni chimiche (ex. reazioni di scambio)

o la materia è tutto ciò che ci circonda

- Diversi tipi di materiali: (in base alla composizione)

compositi - ceramici - polimerici - metallici

ma è sempre costituito da elementi chimici

o Elemento chimico: il materiale più semplice, costituito da una sola specie di atomo, non può essere scomposto

Molecola: particella composta da due o più atomi legati da legami chimici (spesso covalenti)

Composto: sostanza formata da due o più elementi (ex. ionici, metallici (leghe), ...)

TAVOLA PERIODICA: 118 elementi

o 90 elementi naturali e il resto artificiali (cioè nati da reazioni nucleari)

o periodica perché gli elementi chimici hanno proprietà che si ripetono ciclicamente

5 PROPRIETÀ:

1. Energia di ionizzazione (ion)
2. Affinità elettronica (ion)
3. Elettronegatività (cov)
4. Raggio atomico
5. Carattere metallico

o la tavola periodica si divide in 3 macrogruppi:

METALLI - SEMIMETALLI - NON METALLI

Carica elettroni e protoni: $\pm 1,602 \cdot 10^{-19}$

Massa elettrone = $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg

tra e^- e p^+ vi è
1 interazione elettrostatica

Massa protone = $1,673 \cdot 10^{-27}$ kg

Il nucleo ha la più alta densità in assoluto: 10^{14} g/cm³

n° elettroni = n° protoni - l'atomo è un sistema neutro

Z = NUMERO ATOMICO = numero di protoni nel nucleo (e perciò di e^-)

MASSA ATOMICA RELATIVA = $\frac{\text{massa dell'atomo considerato}}{\text{unità di massa atomica (Dartone)}}$

• Gli **ISOTOPI** hanno uguale numero atomico (perciò medesimo numero di protoni) ma diverso numero di neutroni.

Hanno perciò massa differente (A)

A = NUMERO di MASSA = Z + il numero di neutroni

p.s.: pochi elementi sono mono-isotopi

isotopi del Carbonio: C_{12} = 6 neutroni
 C_{13} = 7 neutroni
 C_{14} = 8 neutroni

c'è sempre un isotopo più abbondante degli altri

ex. Carbonio: C_{12} 99%
Uranio: U_{238} 99%

"Dartone"

UMA = $\frac{1}{12}$ della massa dell'isotopo $C_{12} \sim 1,66 \cdot 10^{-24}$ g

Perciò la MASSA ATOMICA RELATIVA ci dice di quante volte e^- più grande la massa rispetto all'UMA

$\frac{1}{U.M.A} = N_A$, **numero di AVOGADRO**

Cioè il numero di particelle contenute in una mole di sostanza

MOLE: quantità di sostanza che contiene un numero N_A di particelle

- Successivamente Rutherford cerca di calcolare il raggio del nucleo e si avvicina.

• Rutherford scopre, perciò, il nucleo, ma il suo modello ha un difetto: le orbite non sono circolari!

- Se queste fossero circolari l'elettrone, a causa della forza centripeta (accelerazione), avrebbe dovuto perdere energia fino a collassare sul nucleo con un moto a spirale verso di esso, ma ciò non avviene.

- questo modello viene, perciò, abbandonato

• BOHR:

• Bohr getta le basi per il successivo modello atomico quanto-meccanico introducendo il concetto di STATO STAZIONARIO:

Per Bohr gli elettroni si muovono su specifiche orbite e hanno una precisa energia e quantizzata, non uno spettro continuo di energia

• In questo modo gli elettroni non perdono energia e non collassano sul nucleo perdendo energia sotto forma di onde elettromagnetiche

- l'elettrone e^- soggetto a forza centripeta

momento angolare orbitale
quantizzazione del momento angolare - costante di Planck

• Bohr prende come modello l'idrogeno H

$$H: z=1 \quad n=1$$

$$a_0 = \text{raggio di Bohr} = 0,0529 \text{ nm}$$

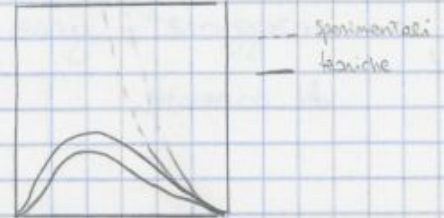
• Applicazione dell'ipotesi di De Broglie all'atomo di Bohr

$$2\pi r = n\lambda$$

[Radiazione del corpo nero - legge di Rayleigh-Jeans]

La frequenza di oscillazione delle particelle del corpo riscaldato equivale all'energia emessa dal corpo

La frequenza ν \propto al crescere della temperatura e \propto al crescere dell'intensità di variazione delle onde elettromagnetiche



(Crescendo, nel grafico, il picco si sposta a sinistra ←)

- Tutto ciò non è spiegabile con la fisica classica e con la legge di Rayleigh-Jeans.
- Al crescere della frequenza la fisica classica si discosta dai risultati sperimentali e dalla futura nuova fisica quanto-meccanica.

• nel 1889 **Planck** fece un'ipotesi rivoluzionaria:

- Gli ipotetici oscillatori del corpo nero possono assorbire quantità energia elettrica vogliono, ma non possono esprimere totalmente in onde magnetiche
- Per Planck la radiazione elettromagnetica che l'oscillatore emette è multiplo di $h\nu$ (che rappresenta un quanto di energia)

$$E = nh\nu$$

dove h è la costante di Planck $\sim 6,62 \cdot 10^{-34}$ Js

- la fisica classica vede un flusso continuo di energia, e differenza della fisica quantistica che la vede come la somma di precise quantità: i quanti
- + temperatura = + frequenza di oscillazione = meno probabilità che l'energia venga emessa
- gli oscillatori emettono energia quantizzata
- l'energia elettromagnetica ha una natura sia ondulatoria che corpuscolare

Dall'esperimento di Davisson e Germer, si poté mostrare come l'ipotesi di Bohr cade in contraddizione, poiché Bohr assimilava gli elettroni ad un corpo macroscopico, associandogli la caratteristica di possedere una traiettoria, ma ciò non è possibile poiché è impossibile determinare la traiettoria e l'esatta posizione di un'onda (e perciò di un elettrone) punto per punto.

PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG

Se si determina in modo preciso la velocità e la quantità di moto di un elettrone in un determinato istante, fatica a trovare la posizione, e viceversa. Questo principio vale solo per i corpi microscopici.

- Nuovo modello atomico: **MODELLO QUANTO-MECCANICO** (fisica quantistica)

- **EQUAZIONE di SCHRODINGER** (funzione d'onda)

– Il quadrato della funzione ha un significato fisico, a differenza dell'equazione originaria, ed esprime la **DENSITA' DI PROBABILITA'**; cioè la probabilità di trovare un elettrone in uno spazio infinitesimale.

Ha 3 condizioni:

1. CONDIZIONE DI NORMALIZZAZIONE (integrale del quadrato della funzione)

2. QUANTIZZAZIONE DEL MOMENTO ANGOLARE ORBITALE L (l)

3. QUANTIZZAZIONE DEL MOMENTO MAGNETICO ORBITALE L_z (m)

(la QUANTIZZAZIONE DELL'ENERGIA era caratterizzata da E_n (n))

- **ORBITALE** – "**SUPERFICIE LIMITE**" del volume di spazio in cui la probabilità di trovare un elettrone è almeno del 90%.
(esistono infinite superfici limite)

- le caratteristiche degli orbitali dipendono da TRE numeri quantici:

(n)

(l)

(m)

STATI QUANTICI POSSIBILI PER UN ATOMO DI IDROGENO

$n=1$	$l=0$	$m=0$	1s
$n=2$	$l=0$	$m=0$	2s
$n=2$	$l=1$	$m=0, \pm 1$	2p
$n=3$	$l=0$	$m=0$	3s
$n=3$	$l=1$	$m=0, \pm 1$	3p
$n=3$	$l=2$	$m=0, \pm 1, \pm 2$	3d
$n=4$	$l=0$	$m=0$	4s
$n=4$	$l=1$	$m=0, \pm 1$	4p
$n=4$	$l=2$	$m=0, \pm 1, \pm 2$	4d
$n=4$	$l=3$	$m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	4f

$\left. \begin{array}{l} 4 \\ 8 \\ 10 \\ 14 \end{array} \right\} \text{elettroni} = 2n^2 = 2 \cdot 4^2 = 32$

Dimensione di un orbitale :

\bar{r} è la distanza media di un elettrone dal nucleo, e dipende da "n" e da "l"

• Solo per l'atomo di idrogeno valgono le seguenti nozioni :

$E = - \frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{n^2}$. A distanza infinita è neutro, all'avvicinarsi diventa negativa.

- Bohr ipotizza gli SPETTRI di EMISSIONE
- L'energia di legame è massima quando l'elettrone è più vicino al nucleo (1s)
- Riscaldando un atomo, un elettrone può passare da uno stato di energia inferiore ad uno superiore, detto STATO ECCITATO; ma questo stato dura poco, forse, per poi tornare ad uno stato diseccitato liberando energia sottoforma di radiazioni elettromagnetiche. Maggiore è il livello di eccitamento, maggiore è l'energia liberata.
- Ma vi sono alcuni fenomeni che avvengono negli altri atomi e non nell'idrogeno, si passa così ad un modello polielettronico:

MODELLO A ELETTRONI INDIPENDENTI

• I fenomeni differenti sono principalmente 3 :

1- Carica Nucleare - data dal numero di protoni presenti nel nucleo

All'aumentare della carica nucleare diminuisce l'energia dell'orbitale, poiché si stabilizza il sistema, ed aumenta l'attrazione nucleo-elettrone

PRINCIPIO DELL'AUFBAU

Gli orbitali occupati vanno da quelli di energia minore a quelli di energia maggiore



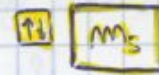
→ disposizione nella tavola periodica in base alla configurazione elettronica esterna

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ESTERNA

- mostra gli elettroni di valenza, detti anche di legame.

Si utilizza la notazione di Lewis

4° numero quantico: SPIN



momento magnetico di spin dell'elettrone - sono due

1 - senso orario - concorde con il campo magnetico esterno -

nord magnetico - spin parallelo - $(+\frac{1}{2})$, ↑

2 - senso antiorario - discorde con il campo magnetico esterno -

sud magnetico - spin antiparallelo - $(-\frac{1}{2})$, ↓

• anch'esso è quantizzato

• Lo spin fu scoperto grazie all'esperimento di **STERN e GERLACH** (P. 233 disegno)

• Anche i protoni, come gli elettroni, hanno un momento magnetico di spin, ma con valori differenti ($\pm \frac{3}{2}$)

PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI

All'interno di ogni orbitale vi sono al massimo due elettroni; se ve ne sono due, allora devono avere spin opposto

• Pauli inoltre afferma che all'interno dello stesso atomo non posso trovare elettroni con tutti i numeri quantici uguali

• Due elettroni con spin opposto si dicono Accoppiati

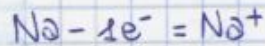
- l'accoppiamento rende più stabile l'elettrone, esso è attrattivo e stabilizza la repulsione che vi è tra i due elettroni.

legame IONICO :

- Avviene tra ioni positivi e negativi, attraverso la cessione o l'acquisto di elettroni di valenza. È un legame di tipo elettrostatico.

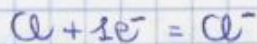
CATIONE : ione con carica positiva (+)

un atomo neutro deve perdere uno o più elettroni



ANIONE : ione con carica negativa (-)

un atomo neutro deve acquistare uno o più elettroni



- Il legame ionico avviene sempre tra un metallo e un non metallo

metallo = ioni positivi - cedono elettroni (primi gruppi)
non metallo = ioni negativi - acquistano elettroni (ultimi gruppi)

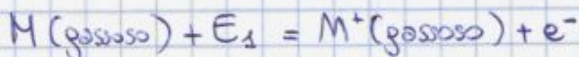
- I gas nobili non fanno mai legami ionici

- I metalli devono avere bassa ENERGIA DI IONIZZAZIONE per legarsi bene

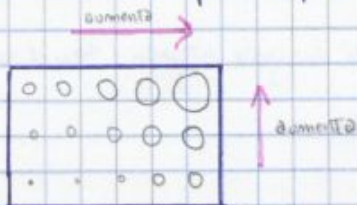
- una delle cinque proprietà periodiche degli elementi

$$E_i = \text{KJ/mol}$$

Energia da fornire ad un atomo allo stato gassoso per sottrargli uno o più elettroni e portarli a distanza infinita dal nucleo

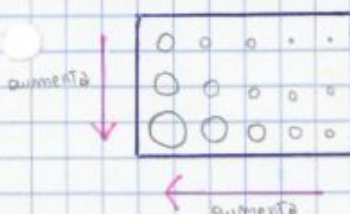


E_1, E_2, E_3 : energie di prima, seconda, terza ionizzazione per rimuovere il primo, secondo, terzo elettrone



L'energia di ionizzazione dipende dalle dimensioni atomiche e, perciò, dal raggio atomico

RAGGIO ATOMICO



più il raggio è grande, più l'elettrone di valenza è lontano dal nucleo, più è debole l'energia che lega gli elettroni di valenza al nucleo ($E \propto \frac{1}{r^2}$, da Coulomb)

legame COVALENTE:

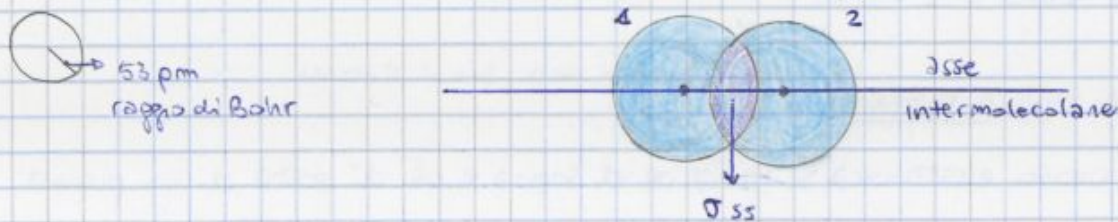
- è il più forte dei tre legami intermolecolari.
- vi è una CONDIVISIONE DI ELETTRONI
- legame Direzionale anisotropo - giustifica l'esistenza delle molecole

TEORIA del LEGAME di VALENZA (o teoria VB)

APOLARE

legame covalente nella molecola H_2 secondo l'ipotesi di Louis:

parziale sovrapposizione degli orbitali $1s$:



regione a massima quantità elettronica; probabilità del 90% di trovare un doppietto elettronico di legame

- Il doppietto elettronico è equicondiviso tra i due atomi; $\Delta r_1 = \Delta r_2$

legame di tipo SIGMA σ

- la nuvola elettronica avvolge in modo uniforme la retta immaginaria che congiunge i due nuclei
- alla distanza di legame tra gli orbitali, l'energia potenziale è minima; mentre avvicinando o allontanando gli orbitali, l'energia potenziale aumenta

legami covalenti sigma:	ss		ex. H_2
	ps		ex. HF
	pp		ex. F_2

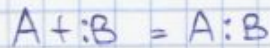
- SIGMA: legame covalente **PURO** o **APOLARE** o **OMOPOLARE**

LEGEME COVALENTE DATIVO (o di coordinazione)

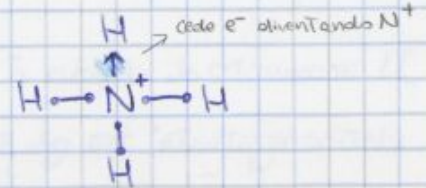
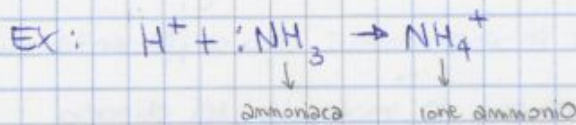
POLARE

10

anch'esso può essere σ e π



- Un atomo (B, donatore) mette a disposizione un doppietto elettronico solitario, mentre l'altro atomo (A, accettore) mette a disposizione lo spazio necessario per accettare gli elettroni.



- il legame COVALENTE POLARE o ETEROPOLARE

avviene sempre tra atomi di specie diverse (eteronucleari)

- qui il doppietto non è più equicondiviso, ma viene attirato dall'atomo più elettronegativo, perciò per HF:



$$\Delta t_F > \Delta t_H$$

ELETRONEGATIVITA'

tendenza di un atomo ad attirare verso il suo nucleo i doppietti elettronici condivisi nel legame covalente.

Grandezza adimensionale e indeterminabile sperimentalmente



Valori calcolati da Pauling partendo dall'affinità elettronica e dall'energia di ionizzazione

- tutti gli atomi polari sono assimilabili ad un **DIPLO ELETTRICO** (ex. HF)

Nei legami covalenti interviene la geometria poiché questi ultimi sono direzionali. Infatti il legame covalente si manifesta in determinate direzioni di legame, che formano precisi angoli di legame

Vi sono due diverse teorie che spiegano il legame covalente:

1) teoria VSEPR (empirica)

2) teoria dell'IBRIDAZIONE degli orbitali (rigorosa e basata sulla meccanica quantistica)
↳ teoria VB

3) teoria VSEPR (Valence shell electron pair repulsion)

- Considerando un qualsiasi atomo posto al centro di una molecola qualsiasi, bisogna considerare i doppietti elettronici di legame e quelli solitari

- Si calcola il NUMERO STERICO dell'atomo centrale

SN: numero di atomi legati all'atomo centrale + numero di coppie solitarie sull'atomo centrale

- Atomi e elettroni si dispongono in modo da diminuire al minimo la repulsione.

- Più il numero sterico è grande, più la geometria molecolare è complessa.

• Se vi sono SOLO doppietti elettronici di legame (coppie condivisi):

5 tipi di geometria:

immagini pag 303

• LINEARE (180°) CO_2

• TRIANGOLARE (120°) BF_3

• TETRAEDRICA ($109,5^\circ$) CH_4

• TRIANGOLARE BIPIRAMIDALE (90° e 120°) PCl_5

• OTTAEDRICA (90°)

• Ma la VSEPR ha un limite: basa la geometria molecolare sui doppietti elettronici senza tener conto del numero di atomi che costituiscono la molecola

tiene conto di atomi che non esistono (CH_2)

- queste orbite molecolari presentano funzioni d'onda lineari, che sono la combinazione delle funzioni d'onda di partenza

LCAO: Combinazione lineare di orbitali atomici

Pagina 328, 11.3

H₂ legante: massima densità elettronica tra i due nuclei. Gli elettroni hanno una funzione schermante verso la repulsione tra i nuclei degli atomi (stabile, bassa energia)

antilegante: massima densità elettronica all'esterno dei nuclei, non vi sono elettroni tra i nuclei e non vi è nessuna azione schermante (poca stabilità, alta energia)

π come il legame sigma

ORDINE di LEGAME definizione nuova a 110

Semidifferenza tra il numero di elettroni di legame presenti negli orbitali leganti e quelli presenti negli orbitali antileganti

$$\frac{1}{2} n^{\circ} \text{ di } e^{-} (\text{leganti} - \text{antileganti})$$

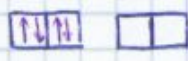
- se l'ordine di legame è: **> 0** ESISTE ed è stabile
 - **= 0** non ESISTE e, se esiste, è instabile
 - Dall'ordine di legame si capisce se il legame è forte
- Ordine di legame \propto forza del legame

H₂ = 1 esiste
He₂⁺ = 1/2 esiste


He₂ = 0 non esiste

Disegni pag 330

F₂ Diamagnetico: insente della presenza di un campo elettrico esterno

 • elettroni accoppiati negli orbitali più esterni

O₂ Paramagnetico: insente della presenza di un campo elettrico esterno

 • elettroni spaiati negli orbitali più esterni

↓
simagnetico

STATI FISICI DELLA MATERIA

10

Gassoso: molecole (monatomiche - biatomiche - poliatomiche)
 distanze intermolecolari alte - interazioni attrattive basse
 comprimibile, ne' forma ne' volume propri - moto casuale Fenomeno di espansione

Liquido: molecole - distanze intermolecolari basse - interazioni attrattive alte - incompressibile, no forma propria (quella del recipiente)
 volume proprio

Solido: molecole, atomi e ioni positivi e negativi -
 distanze intermolecolari minime - interazioni attrattive massime
 incompressibile, ha forma e volume proprio

STATO GASSOSO

- si utilizza il modello dei gas perfetti, o ideali:
 - le molecole sono in continuo e caotico movimento
 - le molecole hanno volume proprio trascurabile rispetto al volume a disposizione del gas - puntiformi -
 - Fra le molecole non esistono interazioni
 - Gli urti fra le molecole sono elastici

Leggi sperimentali

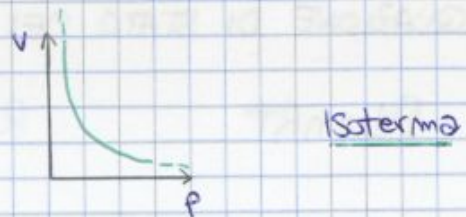
LEGGE di Boyle

$$n = \text{costante}$$

$$T = \text{costante}$$

$$PV = \text{costante}$$

$$P = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm di Hg (torr)} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$



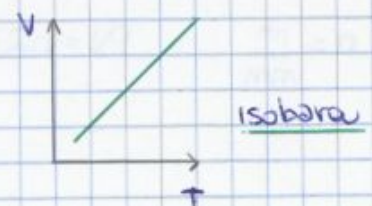
LEGGE di Gay-Lussac

$$n = \text{costante}$$

$$P = \text{costante}$$

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

con T in Kelvin. il grafico non arriva mai a zero perché lo zero assoluto non può essere raggiunto sperimentalmente



Parlando di miscele gassose (miscugli) ex. aria

LEGGE di DALTON delle pressioni parziali

$V = \text{costante}$

$T = \text{costante}$

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

$$P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}} RT}{V}$$

pressione parziale

$$P_A : n_A = P_{\text{tot}} : n_{\text{tot}}$$

frazione molare $X_A = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}}$

LEGGE di AMAGAT

$P = \text{costante}$

$T = \text{costante}$

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

$$V_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}} RT}{P}$$

volume parziale

$$V_A : n_A = V_{\text{tot}} : n_{\text{tot}}$$

MASSA MOLECOLARE MEDIA

$$\overline{MM} = X_A MM_A + X_B MM_B + X_C MM_C + \dots$$

MM = massa molecolare

X_A = frazione molale

$$n_{\text{tot}} \cdot \overline{MM} = n_A MM_A + n_B MM_B + n_C MM_C + \dots$$

TEORIA CINETICA dei GAS

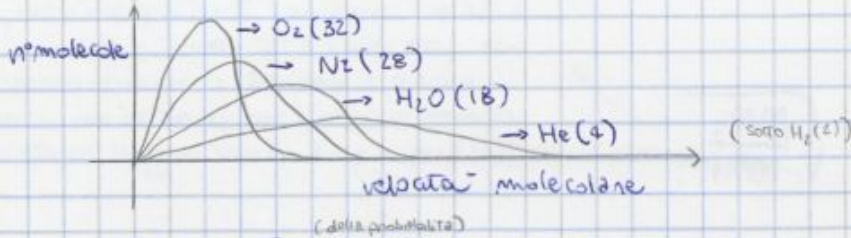
basata sul modello dei gas perfetti, soprattutto su due punti:

- 1 - le molecole hanno un moto casuale e disordinato
- 2 - la collisione tra molecole è di natura elastica (quantità di moto e energia cinetica si conservano). Nell'urto vi è passaggio di energia da una molecola all'altra. A condizioni normali si possono verificare fino a 10 miliardi di urti al secondo

- La distribuzione di Maxwell-Boltzmann prende in considerazione un singolo gas a diverse temperature, o diversi gas alla stessa temperatura; e si basa su considerazioni di tipo statistico e sperimentale

Sapere la dimostrazione di:
 $E_c = \frac{3}{2} RT$

RELAZIONE TRA MASSA e VELOCITA' MOLECOLARE



- all'aumentare del numero di molecole con velocità alta, diminuisce la massa molecolare (mm)
- velocità $\propto \frac{1}{\sqrt{mm}}$

DESCRIZIONE MOLECOLARE della LEGGE DI BOYLE

- $PV = \text{cost}$ • all'aumentare della pressione, il volume diminuisce; perciò la frequenza degli urti aumenta finché la pressione del gas non uguaglia quella esterna
- $T = \text{cost}$
 $n = \text{cost}$

DESCRIZIONE MOLECOLARE delle LEGGI DI CHARLES e GAY-LUSSAC

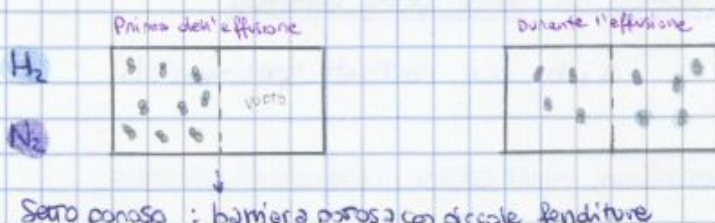
- $n = \text{cost}$ • all'aumentare della temperatura, l'Energia cinetica e la frequenza degli urti aumenta, portando la pressione del gas ad aumentare, perciò il volume aumenta finché $P_{\text{gas}} = P_{\text{esterna}}$.
- $\frac{P}{T} = \text{cost}$
 $\frac{V}{T} = \text{cost}$

DESCRIZIONE MOLECOLARE DELLA LEGGE DI AVOGADRO

- $T = \text{cost}$ • all'aumentare del numero di moli, la frequenza degli urti aumenta, perciò la pressione del gas aumenta rispetto a quella esterna, allora il volume aumenta finché $P_{\text{gas}} = P_{\text{esterna}}$

LEGGE DELL'EFFUSIONE di GRAHAM

- consegue dalla teoria cinetica dei gas



Durante l'effusione ci sono più molecole di H₂ nel secondo scomparto, rispetto a N₂

b = covolume - volume in una mole di gas reale

dipende dal tipo di interazioni che vi sono tra le molecole

- Considerando intervalli ampi di temperatura e pressione, l'equazione di Van der Waals diventa: $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$

rielaborandola matematicamente diventa:

$$PV = RT \left[1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) P + \frac{ab}{(RT)^3} P^2 \right]$$

Equazione viriale

Coefficienti viriali

a pressioni basse, si riduce a $PV = RT$

- la **Temperatura di Boyle T_B** , segna il passaggio da gas reale a gas ideale

$$T_B = \frac{a}{bR}$$

vanno da gas a gas
ex He, Ne all'ambiente
hanno comportamento ideale

Sopra ideale
Sotto reale

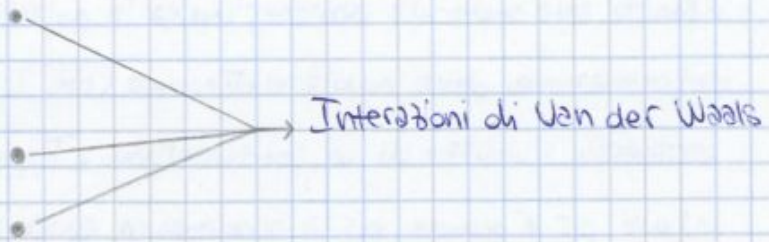
il passaggio avviene perché, all'aumentare della temperatura, l' \bar{E}_c aumenta e l'interazione intermolecolare (attrazione) diminuisce

■ Pressioni molto basse e Temperature molto Alte danno un gas IDEALE

↓
gas rarefatto
(n° molecole basso)

LEGAMI INTERMOLECOLARI

- Ione - Dipolo
- legame a idrogeno
- Dipolo - Dipolo
- Ione - Dipolo Indotto
- Dipolo - Dipolo indotto
- Forze di London



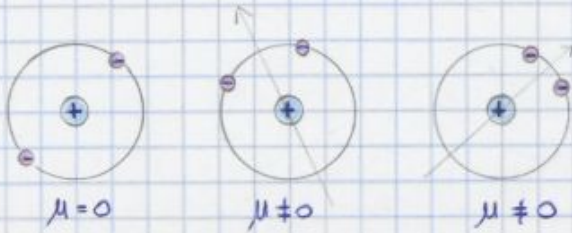
Energie più basse rispetto ai legami interatomici

Ep di interazione $\propto \mu^2$ dipolo permanente
 $\propto d$
 $\propto \frac{1}{r^6}$

$$E = -2\alpha \frac{\mu^2}{r^6}$$

DIPOLO ISTANTANEO - DIPOLO ISTANTANEO

avviene fra molecole apolari

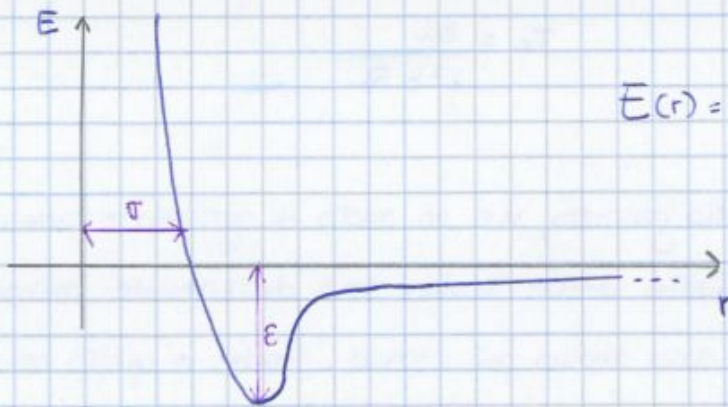


posizione degli elettroni istante per istante, si polarizzano istantaneamente ma la risultante del μ è nulla

- Il dipolo istantaneo del primo atomo influenza il dipolo istantaneo del secondo atomo, e viceversa. Si crea così una forza di attrazione detta "forza di dispersione"
- La forza di London è condizionata dalle dimensioni molecolari e dalla polarizzabilità.

Ep di interazione $\propto E_i$ (ionizzazione)
 $\propto d^2$
 $\propto \frac{1}{r^6}$

Potenziale di Lennard-Jones



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

$$E \propto \epsilon \text{ (J)}$$

$$\propto \sigma \text{ (m)}$$

$$\propto \frac{1}{r}$$

σ = diametro atomo

ϵ = profondità della buca di potenziale

MODELLO DEL VOLUME LIBERO

- Modello utile per spiegare l'agitazione termica nei liquidi.
- Le molecole "scorrono" l'una sulle altre perché sono presenti nel liquido, dal punto di vista molecolare, delle regioni vuote, cioè prive di molecole, chiamate **CAVITÀ**, che sono del tutto casuali.
- Ec di agitazione termica \propto Temperatura

TENSIONE SUPERFICIALE

- Consente ad una goccia di un liquido di avere una forma sferica su una superficie impermeabile. Ciò avviene grazie alle forze che interrono tra le molecole

VISCOSITA' - ATRITO INTERNO

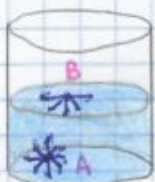
- La viscosità si determina sperimentalmente: si pone il liquido tra due piastre metalliche e si applica una forza alla piastra metallica superiore. Ad un certo valore della forza F , la piastra comincia a muoversi con una velocità v alla forza. Il primo strato molecolare del liquido comincia a muoversi; e ogni strato mette in movimento gli strati sottostanti. La forza che si oppone allo scorrimento è la viscosità; essa è perciò una forza d'attrito e dipende:
 - dal TIPO di LEGAME - dall'INTENSITA' delle INTERAZIONI - dalla MASSA MOLECOLARE
 - dalla TEMPERATURA

$$\eta = \frac{N \cdot S}{m^2} \quad \eta = A \frac{B}{RT} \quad A, B = \text{costanti}$$

↓ dipendenza esponenziale

- è inversamente proporzionale alla temperatura perché, all'aumentare della temperatura, aumenta l'Ec e perciò le molecole risentono meno delle interazioni attrattive (gli strati scorrono meglio)

TENSIONE DI VAPORE



A: interno al liquido
B: sulla superficie del liquido

A è più soggetta a interazioni attrattive rispetto a B

Pressione di vapore in funzione della temperatura e delle forze intermolecolari

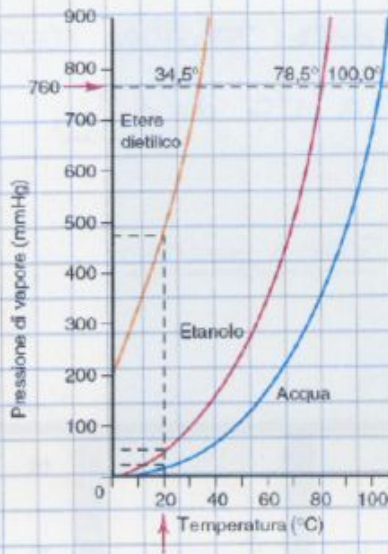
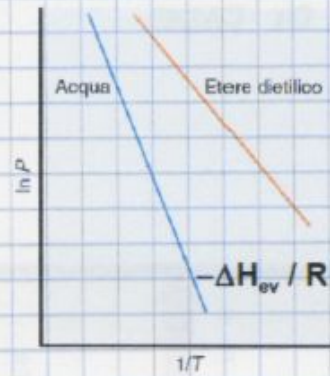


Diagramma lineare della relazione tra pressione di vapore e temperatura



Forma esponenziale.

(↑) A Temperatura costante, cambia la pressione di vapore. Ciò in base ai tipi di legami vigenti

Forma logaritmica

pendenza data da: $-\frac{\Delta H_{ev}}{R}$.
Perciò dipende dal liquido considerato.

- la Pressione esterna è al suo difficoltà del passaggio di stato da liquido a gassoso
- Temperatura Ebollizione: si ha quando la $P_{di\ vapore} = alla\ P_{esterna}$
- se $P_{ext} = P_{atmosferica}$, allora la $P_{di\ vapore}$ è detta Pressione normale (→)

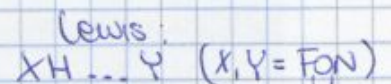
LEGAME A IDROGENO

presente nell' H_2O

- Questo legame vede direttamente coinvolto l'idrogeno (H), quando è legato a atomi con alta elettronegatività quali: F, O, N
- Si presenta solo tra molecole polari



campo elettrico intenso di H



- In generale la temperatura di ebollizione aumenta all'aumentare delle dimensioni molecolari, ma in presenza di legami ad idrogeno aumenta ulteriormente (e di molto!)

SOLUZIONI

Sistema chimicamente e fisicamente omogeneo.

→ è ISOTROPA (uguale in tutte le direzioni) sia fisicamente che chimicamente (forma una singola fase)

SOLUZIONI BINARIE : SOLUTO + SOLVENTE

- Se soluto e solvente hanno lo stesso stato di aggregazione, il solvente è quello più presente tra i due
- se soluto e solvente hanno diverso stato di aggregazione, il solvente è quello che conferisce alla soluzione il suo stato di aggregazione
- Una soluzione può avere caratteristiche diverse dal soluto e dal solvente che l'hanno originata
- Tra particelle di soluto e di solvente vi sono interazioni intermolecolari :
 IONE-DIPLO (es. NaCl) - LEGAME A IDROGENO (tra molecole molto polari) -
 DIPLO-DIPLO (tra molecole polari) - IONE - DIPLO INDOTTO (molecole non polari) -
 DIPLO-DIPLO INDOTTO (tra molecole polari e non polari) - DIPLO INDOTTO-DIPLO INDOTTO (non polari)

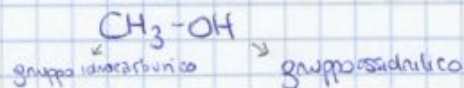
SOLUBILITA'

massima concentrazione di soluto che si può sciogliere in un determinato volume di solvente ad una data temperatura

- è α al tipo di interazione tra soluto e solvente (tipicamente H₂O)

metanolo (alcol) + H₂O

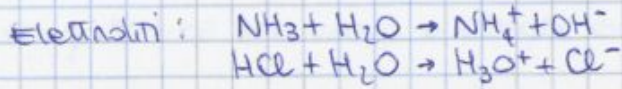
↳ ha tutti legami ad idrogeno



- Se il gruppo ossidrilico determina il tipo di legame tra le molecole, vi è un legame a idrogeno - Solubilità ∞
- Se prevale il gruppo idrocarburico, non polare, il tipo di legame è dipolo istantaneo-dipolo istantaneo, perciò il legame tra l'H₂O e la molecola sarà dipolo-dipolo indotto

K_H : dipende dal solvente e dalla temperatura, si determina sperimentalmente

a $P = \text{cost}$, T è inversamente proporzionale a S



PROPRIETA' COLLIGATIVE

dipendono dal numero di particelle del soluto, ma non dalla natura di queste particelle. Sono proprietà di soluzioni di un soluto non volatile in un solvente volatile. Dipendono perciò dalla concentrazione del soluto espressa in molalità. 4 proprietà:

- 1- abbassamento della pressione di vapore (x non elettroliti)
- 2- innalzamento ebullioscopico (x non elettroliti)
- 3- abbassamento crioscopico (x non elettroliti)
- 4- pressione osmotica

1. LEGGE DI RAULT

descrive la variazione della pressione di vapore di un solvente all'aggiunta di un soluto in soluzione

$$P = P_0 X_0$$

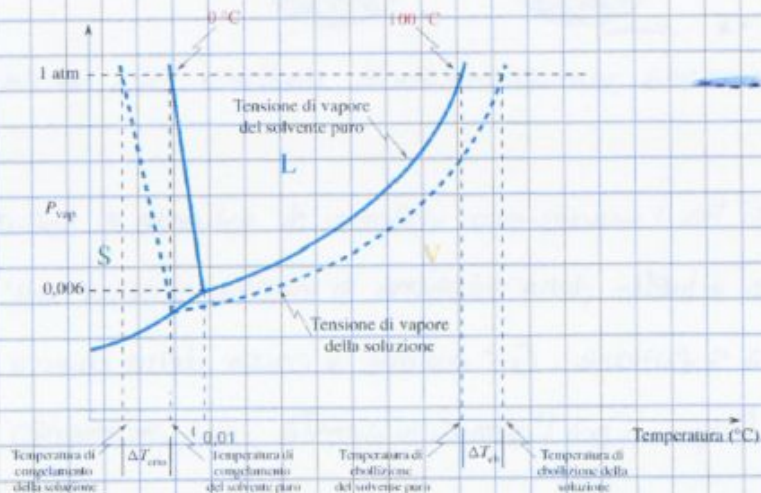
pressione soluzione pressione solvente puro frazione molare del solvente

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_{\text{soluto}}}{N + n_{\text{soluto}}}$$

solvente soluto

$P_{\text{solvente}} > P_{\text{soluzione}}$

n° molecole solvente \propto pressione di vapore



quando aggiunga il soluto non volatile

pressione della soluzione sulla membrana è tale da bloccare il flusso osmotico. Tale pressione è detta **pressione osmotica** Π (2).
 Per impedire il flusso osmotico, si può applicare una pressione sulla superficie della soluzione pari a Π

$$\Pi = MRT$$

SOLUZIONI IDEALI

tutti e 2 volatili e entrambi con la stessa pressione di vapore (liquido-liquido)

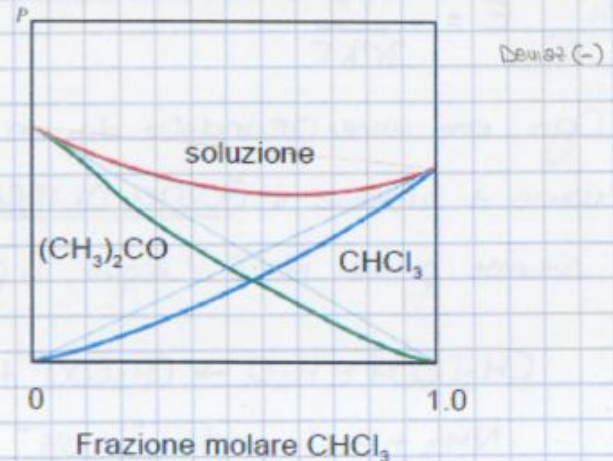
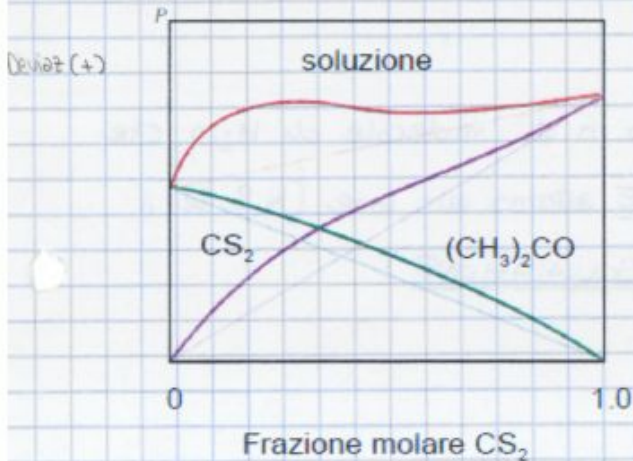
Tra soluto e solvente vi è lo stesso legame presente tra le molecole di soluto e quelle di solvente prese singolarmente

$$P_{tot} = P_A + P_B = P_A^0 X_A + P_B^0 X_B$$

\downarrow Raoult \downarrow Pressione di vapore

SOLUZIONI REALI (non ideali)

Tra soluto e solvente vi è un diverso legame rispetto a quelli singoli; avvengono così deviazioni positive o negative della legge di Raoult.



Curve convesse

- dipolo-dipolo → legame a idrogeno
- dipolo-dipolo

$$P_{soluzione} = P_{solvente} + P_{soluto}$$

GRADO DI DISSOCIAZIONE (O IONIZZAZIONE)

23

$$\alpha = \frac{n}{n_0}$$

$n \rightarrow$ molecole che si dissociano
 $n_0 \rightarrow$ molecole totali

non elettrolita
 $0 \leq \alpha \leq 1$

Elettroliti:

FORTI: $n \sim n_0$ $\alpha \sim 1$

DEBOLI: $n \ll n_0$ $\alpha \ll 1$

Gli elettroliti deboli presentano una **COSTANTE DI DISSOCIAZIONE** K

K dipende solo dalla temperatura

$$K = \frac{\alpha^2 M}{1 - \alpha}$$

$\alpha =$ grado di dissociazione
 $M =$ molarità

LEGGE DI DILUIZIONE DI OSTWALD

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

$$\alpha \propto K$$

- nel calcolo delle PROPRIETA' COLLIGATIVE viene introdotto il coefficiente correttivo, il COEFFICIENTE DI VAN'T HOFF, nel caso in cui la soluzione contenga Elettroliti

$$i = 1 + \alpha (Z - 1)$$

Z : numero di ioni in cui si dissocia una molecola di soluto

- i = esprime la quantità di ioni che effettivamente si producono dalla dissoluzione di una mole di soluto

■ legge di Raoult $\frac{P_0 - P}{P_0} = i \frac{n}{n + N}$

■ Innalzamento ebullioscopico $\Delta T_{eb} = i K_{eb} m$

■ Abbassamento crioscopico $\Delta T_{cr} = i K_{cr} m$

■ Pressione osmotica $\pi = i M R T$

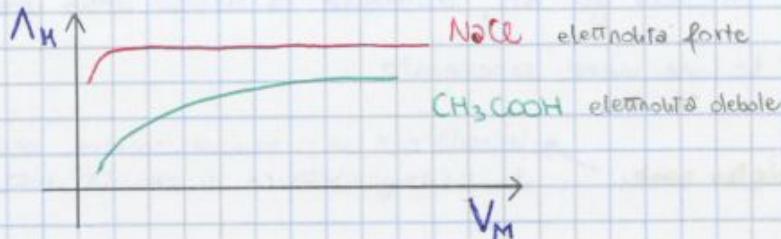
CONDUTTIVITA' MOLARE

$$\Lambda_H = k V_M \left(\frac{\text{m}^2}{\text{R mol}} \right)$$

volume molare

DEFINIZIONE ?? Δ

$$\Lambda_H = \frac{k}{M} \quad M = \frac{d}{V_H}$$



- all'aumentare del solvente, aumentano le distanze tra gli ioni, di minorano le coppie ioniche e aumenta la conduttività (aumenta il guscio idrico)
- Λ_H massimo: si ha quando il guscio di idratazione è massimo e, di conseguenza, le interazioni tra gli ioni diventano nulle, o comunque trascurabili.
Conduttività massima
- all'aumentare degli elettroliti, aumenta la conduttività; ma in modo asintotico, fino alla conduttività molare limite (Λ_m°)

$$\Lambda_m^\circ = \lambda_m^\circ(+)$$

catione

$$+ \lambda_m^\circ(-)$$

anione

LEGGE DI KOHLRAUSCH

2) DIPENDENZA DALLA MOBILITA'

All'interno di una cella conduttimetrica si pone una soluzione elettrolitica, sottoposta ad una ddp continua. Avviene la creazione di un campo elettrico e sullo ione agisce una forza elettrica che lo porta a muoversi (grazie alla ddp)

$$F = z e E$$

carica ione

lo ione viene accelerato con accelerazione costante

alla Forza che agisce sullo ione si oppone una forza d'attrito (R)

Lo del solvente

$$R = -6\pi\eta r v$$

raggio ionico

viscosità

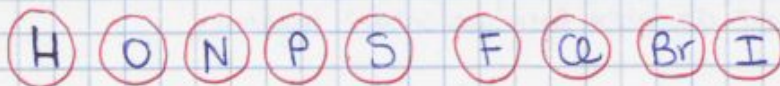
velocità ione

perché contrasta ad F di E

legge di Stokes

CHIMICA ORGANICA

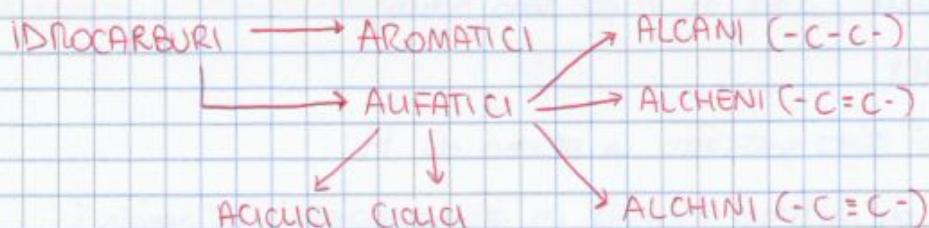
- Detta anche chimica del CARBONIO, poiché è l'elemento fondamentale dei composti organici
- Proprietà del carbonio
 - Nei composti organici il carbonio forma SEMPRE quattro legami
 - Questi legami sono, per la maggior parte, covalenti ma anche ionici
 - Il carbonio può formare legami doppi o tripli con altro carbonio
 - Si lega a altri atomi di carbonio
- Il carbonio si lega ad un numero limitato di elementi:



- esistono milioni di composti organici (migliaia di inorganici), questo perché in chimica organica esiste il fenomeno della **ISOMERIA**: presenza di più composti con la stessa formula chimica, ma diversa formula di struttura (diversa disposizione degli atomi nella molecola).
 Ciò dà origine a composti che possono avere proprietà chimiche o fisiche in parte diverse

COMPONENTI ORGANICI PRINCIPALI

il capostipite: **IDROCARBURI**; composti organici binari formati da HeC
 diviso in due classi: **ALIFATICI** e **AROMATICI** (anello benzenico). Il primo si divide in **ACICLICI** (a catena aperta) e **CICLICI** (a catena chiusa) e oltre tutto si divide in tre sottoclassi: **ALCANI** (-C-C-), **ALCHENI** (-C=C-), **ALCHINI** (-C≡C-) - considerati aciclici, se fossero a ciclo chiuso si chiamerebbero "cicloalcani", "cicloalcheni", "cicloalchini"



Radicali alchilici

↳ radicali che derivano dagli alcani

nome: $-ano \rightarrow -ile$

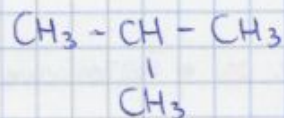
CH_3 • Metile C_2H_5 • Etilo C_3H_7 • Propilo

- i radicali condizionano le isomerie, soprattutto in presenza di alcani

ISOMERIA DI POSIZIONE

1. posizione dei radicali che formano gli estremi della catena degli alcani

Ex. $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ normal butano (senza ramificazioni) C_4H_{10}
(n-butano)



2-metilpropano
(isobutano)

proprietà chimico-fisiche
differenti

2. posizione di sostituenti atomi di H nella molecola dell'alcano

Ex. $CH_3 - CH_2 - ClCH_2$ 1-cloropropano

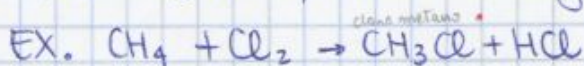
$CH_3 - CHCl - CH_3$ 2-cloropropano

(1,3- non esiste che = 1,1,3-...)

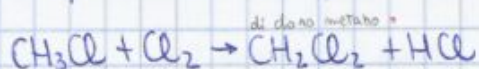
- Negli alcani i legami C-C sono molto forti, perciò la reattività è limitata. È difficile spezzare legami C-C, ma si possono sostituire gli atomi di H.

REAZIONI DI SOSTITUZIONE

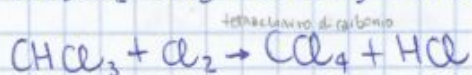
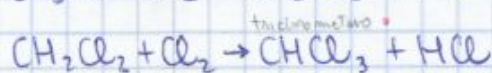
non del carbonio, ma dell'idrogeno con le altre molecole



Reazioni di alogenazione:

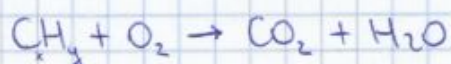


• piani

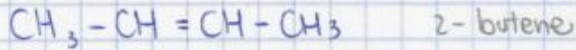
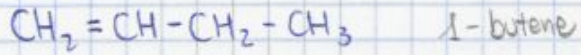


REAZIONI DI COMBUSTIONE

Esotermiche



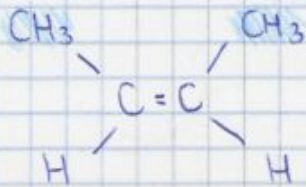
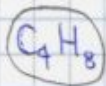
l'esotermicità cresce al crescere del
numero di atomi di C



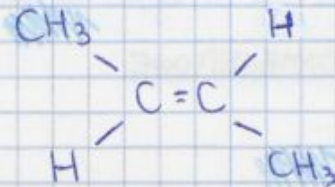
- Il doppio legame costituisce il punto di rigidità della molecola, perciò la molecola non può ruotare intorno al doppio legame.

Ciò origina un altro tipo di isomeria: Isomeria cis-trans (senza doppio legame, cis e trans non ha significato)

ISOMERIA CIS-TRANS (geometrica) vale x alcheni e alchini



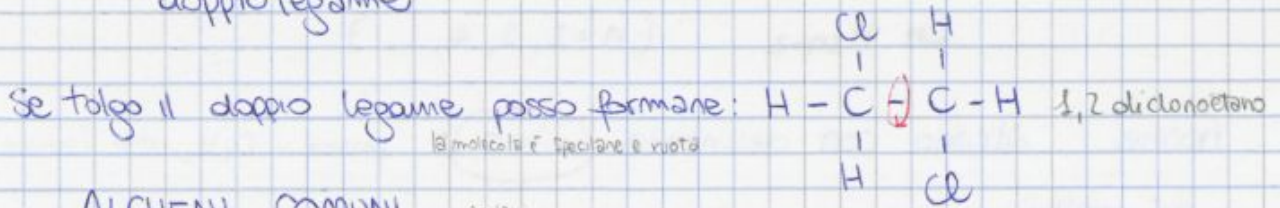
cis-2-butene



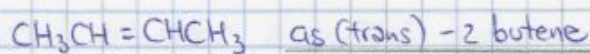
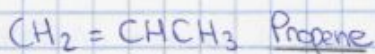
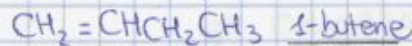
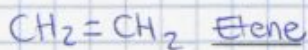
trans-2-butene

CIS: quando i radicali sono della stessa parte rispetto al doppio legame

TRANS: quando i radicali sono in posizioni diametralmente opposte rispetto al doppio legame



ALCHENI COMUNI (alceni)

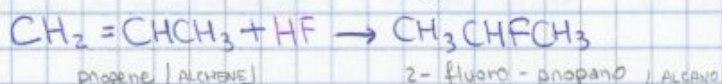


- all'aumentare delle dimensioni molecolari, aumenta la temperatura di ebollizione ($G \rightarrow L \rightarrow S$)
- Insolubili in solventi polari, ma solubili in solventi apolari (Forze di London)

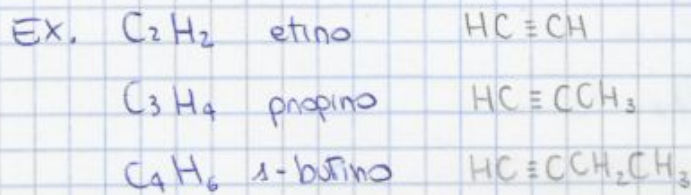
REAZIONI DI ADDIZIONE

dipendono dalla presenza del doppio legame, perché è più reattivo e più facile da spezzare. L'addizione avviene sul doppio legame $-C=C-$ grazie, anche, alla presenza del legame π

EX. • addizione di acidi alogenidrici (HF, HI, HCl, HBr)



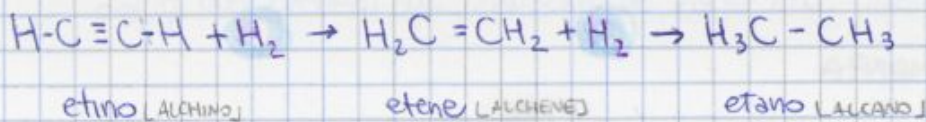
- Sono legati da legami deboli, le forze di London
- insolubili in solventi polari (ex H_2O) ma solubili in solventi apolari (ex. Benzene)



REAZIONI DI ADDIZIONE

che dipendono dal Triplo legame $-C \equiv C-$, debole e facilmente spezzabile; danno perciò addizioni sul Triplo legame. Avviene la rottura del primo legame π ,

EX. • addizione di idrogeno successivamente la rottura del secondo

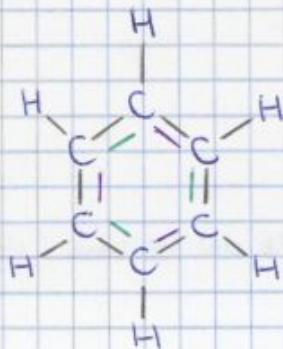


REAZIONI DI COMBUSTIONE

AROMATICI

detti idrocarburi a catena chiusa,

primo: **BENZENE** C_6H_6 . Sono caratterizzati dall' ANELO BENZENICO



legami alternati $-C=C-$
doppi ($\sigma-\pi$)

- molecola esagonale. Gli atomi di C formano legami semplici ($-C-C-$) e doppi ($-C=C-$).
- I legami doppi sono DELOCALIZZATI, infatti si possono avere 2 strutture (••) equivalenti.

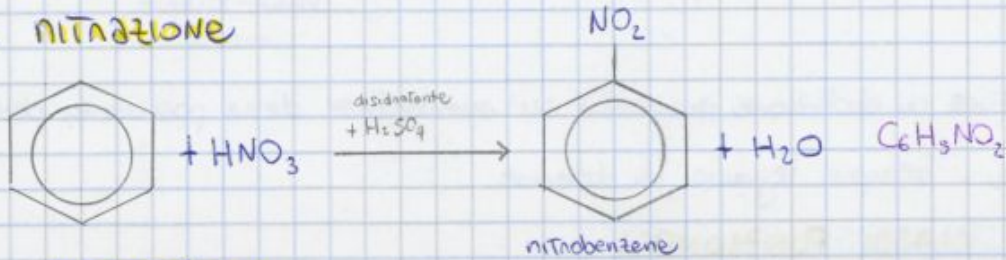
DELOCALIZZAZIONE ELETTRONICA che riguarda il doppio legame, il quale comprende tutti e 6 gli atomi di C.

- nei legami semplici vi è **IBRIDAZIONE DEL CARBONIO sp^2** , perciò con angoli di legame di 120°
- i legami doppi (specificatamente i legami π) non sono ibridizzati
- Nella delocalizzazione, dopo la promozione elettronica, rimane un elettrone sparato $2p_z$ non ibridizzato. nella molecola si dispone perpendicolarmente al piano della molecola stessa

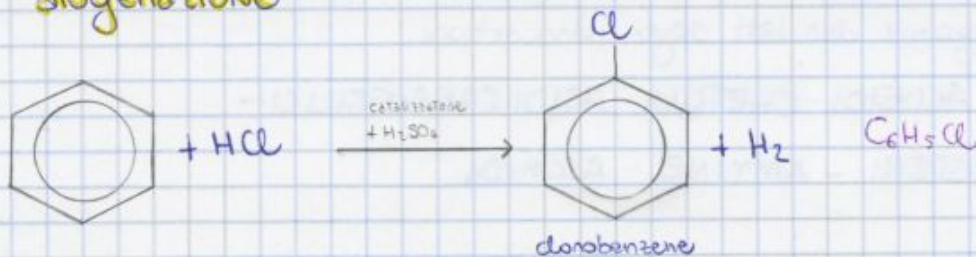
REAZIONI DI SOSTITUZIONE

Le caratteristiche dell'anello benzenico conferiscono a tutti i composti aromatici un'elevata stabilità, e si rompe perciò difficilmente. Per questo non vi sono reazioni di addizione sul doppio legame, ma danno origine a reazioni di SOSTITUZIONE di atomi di idrogeno con altri atomi o gruppi di atomi.

Ex. **NITRAZIONE**



alogenazione



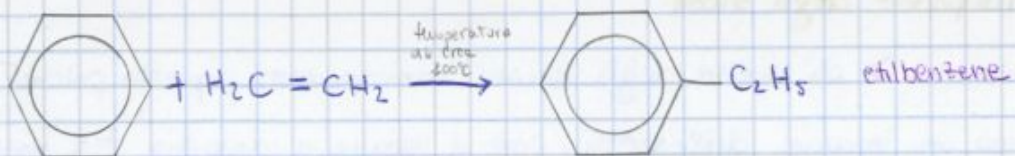
REAZIONI DI COMBUSTIONE

Idrocarburi più complessi:

ARENI

Sono formati da una PARTE AROMATICA e da una PARTE ALIFATICA

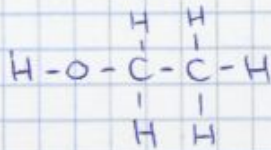
EX.



Reazione di deidrogenazione (sottrazione di idrogeno)

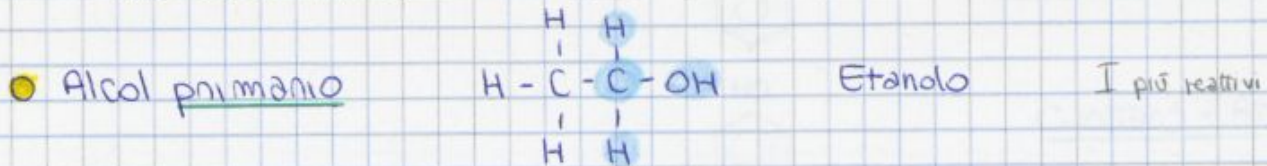
- hanno comportamento ANFOTERO; possono comportarsi sia da acidi deboli che da basi deboli

EX. Alcool Etilico - Etanolo:

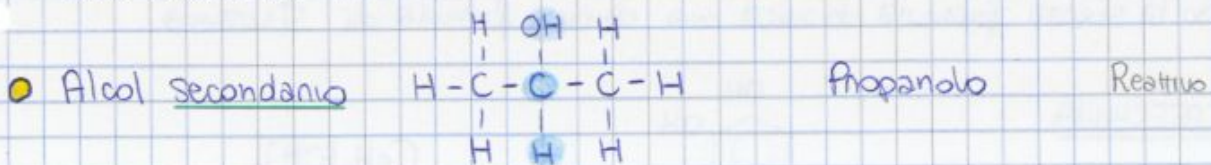


ALCOLI : ALCHENI + H₂O

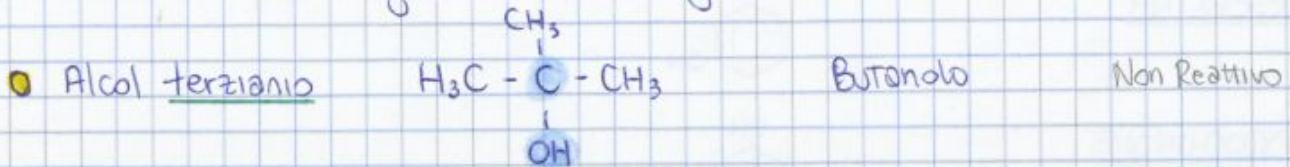
- Al crescere del numero di atomi di C, la solubilità diminuisce, perché da 4 atomi di C in poi, prende il sopravvento la parte idrocarbónica, caratterizzata dalle forze di London; quindi nel momento del mescolamento si generano dei legami dipolo-dipolo indotto, più deboli dei legami a idrogeno
- Cresce anche la temperatura di ebollizione, che dipende dall'aumentare della massa molecolare (Gas → liquido → Solido)



L'atomo di C legato al gruppo ossidrilico è legato a sua volta a due atomi di H



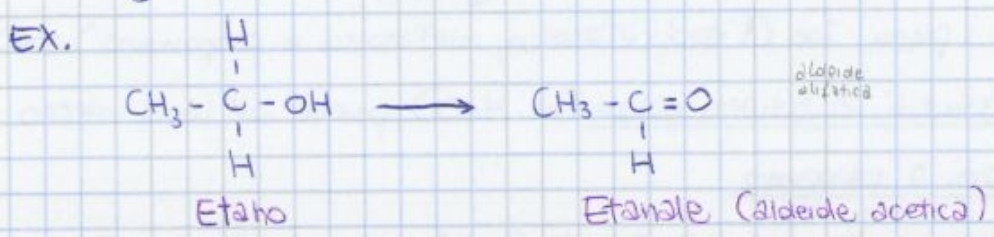
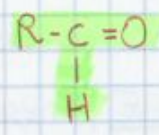
L'atomo di C legato a -OH è legato a sua volta a una sola H



L'atomo di C legato a -OH non è legato a nessun atomo di H

ALDEIDI

Si ottengono dall' **OSSIDAZIONE DI ALCOLI PRIMARI**

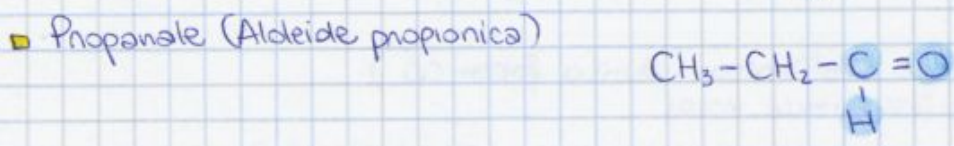
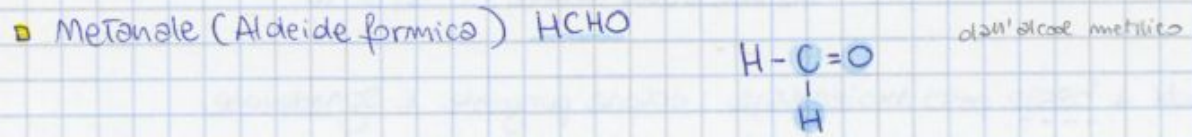


• gruppo funzionale: **-CHO** (carbonilico aldeidico)

nome: idrocarburo con desinenza **-ale**

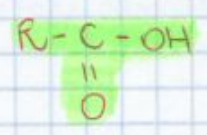
- EX.
- HCHO ^{da alcol metilico} metanale (aldeide formica) bassa M.M.
(se inserita in soluzione acquosa al 40%, dà formalina) → conservazione dei tessuti organici
 - CH₃(CH₂)₁₀CHO dodecanale alta M.M.
(per la produzione di profumi)

ALCUNE FORMULE DI STRUTTURA

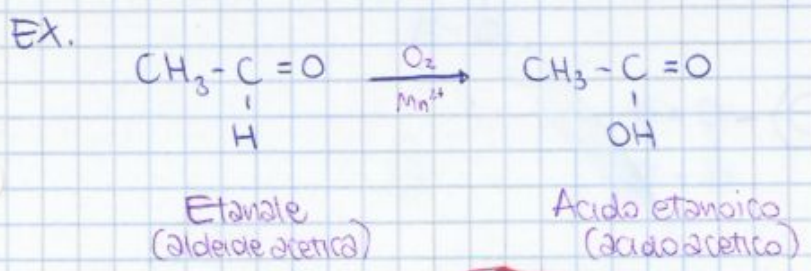


• Sono molecole POLARI a causa dell' 'elettronegatività' di O (alta)

ACIDI CARBOSSILICI



Si ottengono dall' **OSSIDAZIONE DELL'ALDEIDE**

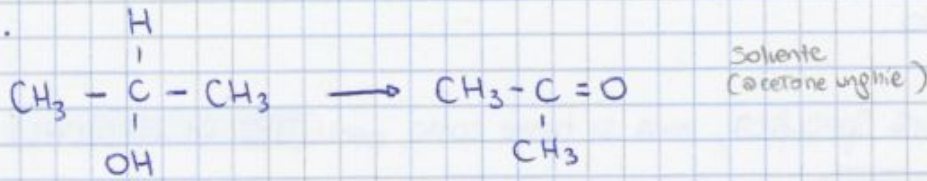


• gruppo funzionale: **-COOH** (carbossilico)

CHETONI

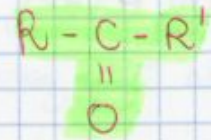
Si ottengono dall' **OSSIDAZIONE DI ALCOLI SECONDARI**

EX.



propanolo

propanone (acetone) = dimetil-chetone



Solvente
(acetone ungue)

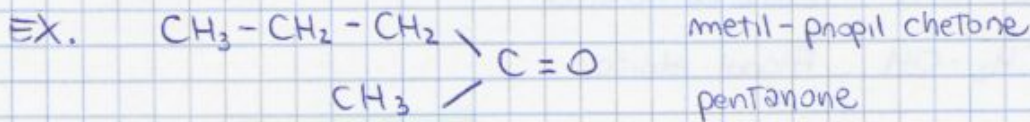
- gruppo funzionale: **-CO** (gruppo carbonilico)

è un gruppo polare per la presenza di O.

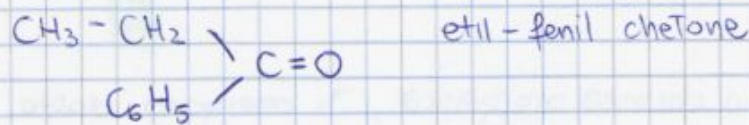
perciò, chetoni con pochi atomi di C saranno solubili in solventi polari (ex. H₂O),
ma formeranno legami dipolo-dipolo

nome: idrocarburo con desinenza **-one**

- ma la nomencatura dei chetoni può anche essere differente,
tenendo conto del numero e del tipo di radicali legati al
gruppo carbonilico



radicali
alchilici

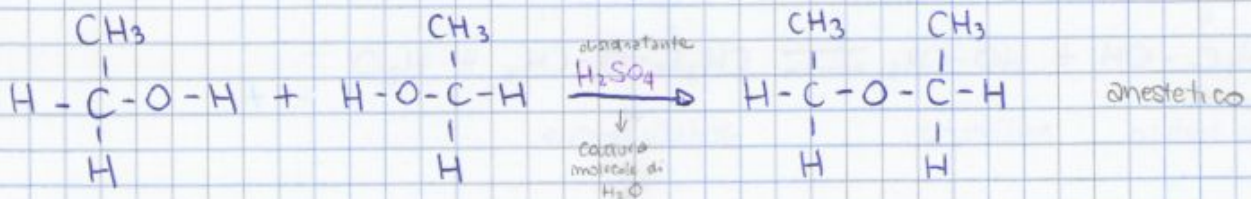


radicali
arilici

ETERI



Si ottengono dalla **DISIDRATAZIONE DEGLI ALCOLI** (eliminazione di H₂O)



etanolo

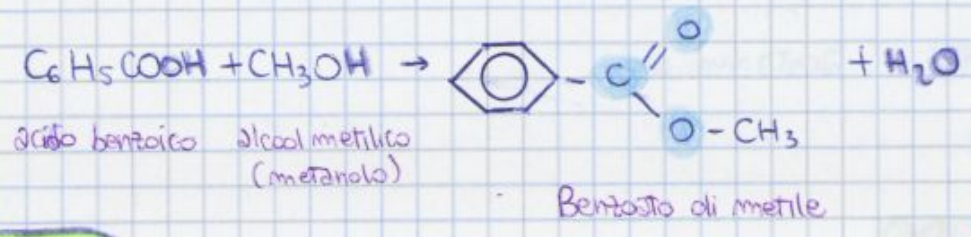
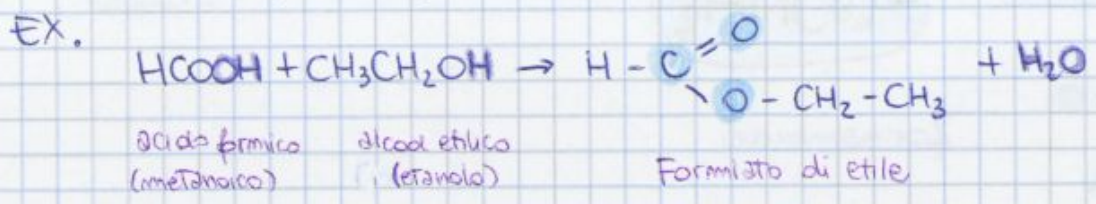
etanolo

etere dietilico

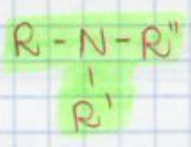
anestetico

- gruppo funzionale: **-O-** (fa da "ponte" tra i radicali)

- Non vi è una nomenclatura specifica, ma si tiene conto dei PRECURSORI (cioè "acido" e "base")
- Gli esteri si trovano soprattutto in natura, nella flora, soprattutto negli aromi dei fiori da frutto (esteri a alta M.M)

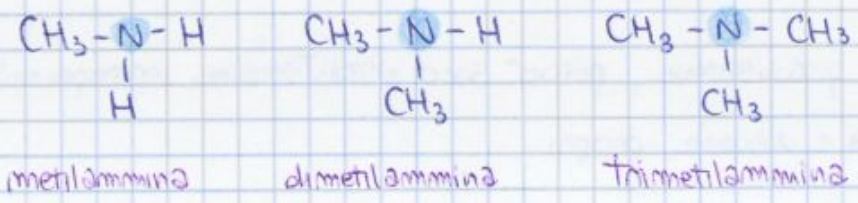


AMMINE

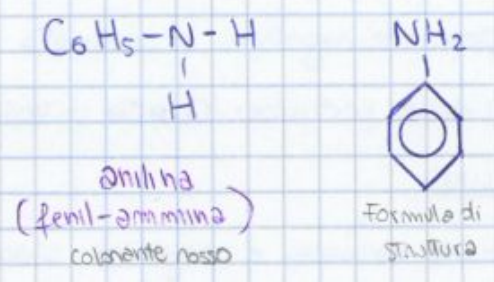


- basi deboli - Derivano dall'^{NH₃} ammoniaca (base inorganica debole)
- nelle ammine si sostituiscono uno, due o tre atomi di H con radicali alchilici o anilici o entrambi.
- in base al n° di atomi di H sostituiti, abbiamo ammine primarie, secondarie o terziarie

EX. (ammine alifatiche)



(ammine aromatiche)



le ammine alifatiche sono più forti di quelle aromatiche

- per passare da un solido C a un solido A, possiamo fondere il solido C, facendolo passare da stato solido a stato liquido. In questo modo le molecole sono animate dal moto di agitazione termica, del tutto casuale e disordinato. Se, a questo punto, si raffredda molto velocemente la massa fusa, le particelle non hanno il tempo di organizzarsi in una struttura ordinata, mantenendo quindi nel solido la struttura della massa fusa (ex. SiO_2)

● in realtà, negli Amorf, vi è un ORDINE A CORTO RAGGIO

■ Ogni reticolo cristallino è generato dalla traslazione e ripetizione della più piccola porzione del reticolo cristallino, che mantiene inalterate tutte le sue caratteristiche: la **CELLA ELEMENTARE**, l'unità costitutiva fondamentale

● Dal punto di vista bidimensionale, si presenta come un insieme di piani paralleli ed equidistanti tra loro chiamati PIANI RETICOLARI

● le posizioni delle particelle si chiamano POSIZIONI RETICOLARI o **NODI**

● la distanza tra un piano reticolare e l'altro è costante e si chiama DISTANZA RETICOLARE, determinabile sperimentalmente con la tecnica di diffrazione di raggi X

CUBICO

$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



TETRAGONALE

$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



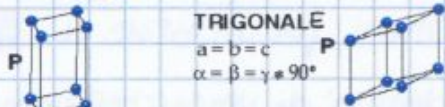
ORTHORHOMBICO

$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



HEXAGONALE

$a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ$
 $\gamma = 120^\circ$



TRIGONALE

$a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

MONOCLINO

$a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 90^\circ$



TRICLINO

$a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



14 tipi di celle elementari e perciò di reticoli cristallini

RETICOLI FONDAMENTALI DI BRAVAIS

α, β, γ : angoli ai vertici
 a, b, c : lunghezze degli spigoli

4 Types of Unit Cell
P = Primitive
I = Body-Centred
F = Face-Centred
C = Side-Centred
+
7 Crystal Classes
→ 14 Bravais Lattices

→ 7 Sistemi cristallografici fondamentali

COSTANTI RETICOLARI (o DI CELLA)
determinabili sperimentalmente con la tecnica di diffrazione dei raggi X

- è possibile determinare la densità di un solido, conoscendo il tipo di reticolo cristallino cubico che lo caratterizza

$$d = n_c \frac{M.M.}{N_A V_c}$$

n_c = numero di particelle per cella unitaria (1, 2, 4)

MM = massa molecolare del solido cristallino

V_c = volume della cella unitaria, determinabile con la tecnica di diffrazione dei raggi X, la quale permette di conoscere i parametri reticolari, in particolare uno spigolo, poiché siamo in presenza di un cubo ($V = l^3$)

- Per gli altri solidi che cristallizzano in un modo diverso da quello cubico, i calcoli sono più complessi

legami Ionici : Metalli (+) + Non Metalli (-)

CONFRONTO TRA RAGGI ATOMICI E IONICI

- Passando da Me a Me^+ , le dimensioni diminuiscono molto perché l'attrazione sugli altri elettroni aumenta e inoltre l'orbitale cui apparteneva l'e⁻ ora è vuoto e non collabora nelle dimensioni
- Passando da $NonMe$ a $NonMe^-$, le dimensioni aumentano molto perché l'attrazione sugli altri elettroni diminuisce e inoltre l'e⁻ occupa il primo orbitale vuoto, accrescendo le dimensioni
- Ma confrontando anioni e cationi, Dimensioni Anioni > Dimensioni Cationi
Eccezione CsF e RbF
 Perciò, spesso, sono gli anioni che vanno ad occupare le posizioni reticolari del cristallo, mentre i cationi vanno ad occupare gli spazi vuoti tra questi, che si formano per la repulsione che vi è tra gli anioni, chiamati INTERSTIZI o CAVITÀ.
 Per, alcuni avviene il contrario (CsCl, RbCl)

ENERGIA RETICOLARE

Caratteristica di tutti i solidi cristallini, ma in particolare per i solidi ionici.

- Consideriamo l'Energia potenziale elettrostatica di una coppia di ioni di segno opposto (ex. Na^+ e Cl^-) da distanza ∞ a distanza R

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

R = distanza di legame con massime interazioni attrattive

F = forza di coulomb

dr = differenziale della distanza internucleare

L' E_p è negativa perché gli ioni, attraendosi, sono più stabili

- Questa legge vale per una singola coppia di ioni, per una MOLE di coppie di ioni si ha l'energia reticolare

$$E_{\text{ret.}} = (E) N_A M$$

COSTANTE DI MADELUNG

Parametro determinabile teoricamente, che dipende dal solido ionico, edimensionale

Energia reticolare: energia liberata quando una mole di coppie di ioni, inizialmente a distanza infinita fra loro, interagiscono per dare origine ad un solido ionico

- è la differenza di energia dallo stato isolato a quando si trovano all'interno del reticolo cristallino (energia ceduta)

$E_r \propto$ cariche ioni

$$E_r \propto \frac{1}{r}$$

$$E_r \propto \frac{1}{\text{dimensioni degli ioni}}$$

dimensioni degli ioni

$E_r \propto$ Temp. di fusione



perché se E_r è bassa, i legami si rompono più facilmente e il solido fonde prima

- all'aumentare delle cariche, però, queste condizionano l' E_r e perciò la T di fusione, aumentandola

$$E_r \propto \frac{1}{\text{lunghezza di legame}}$$

$z \leftarrow$

lunghezza di legame

SOLIDI COVALENTI

(solidi reticolari)

37

- Formati da atomi tra i quali si verificano legami covalenti
- Hanno alcune proprietà in comune con i solidi ionici

EX. Forme allotropiche del Carbonio (Diamante - Grafite)

+ Fullereni → prodotti in laboratorio depositando della grafite su un filamento (cluster - 4000 C)
 struttura sferica
 C_{60} (60 atomi di C)
 sono conduttori.
 Drogato = superconduttore

- Allotropia: caratteristica di più sostanze di dare origine a solidi con differente struttura cristallina, avendo la stessa composizione
- Differente struttura cristallina, da diverse proprietà

DIAMANTE: T. fusione alta - Forma metastabile del C - densità > -

Duro - Isolante - ottimo conduttore termico - Trasparente

GRAFITE: T. fusione alta - Forma stabile del C - densità < -

Sfaldabile - Conduttore - Nero/Metallico

Diamante: struttura cristallina: cubico a facce centrate.

ogni atomo di C può dare 4 legami in coordinazione tetraedrica. Questi legami covalenti sono ibridizzati sp_3 . Perciò ogni atomo di C è legato a 4 atomi di C in coordinazione tetraedrica con legami semplici di tipo σ - MACROMOLECOLA -

- Distanza di legame grande.
- Conduzione termica: attraverso le vibrazioni del reticolo cristallino, che producono onde elastiche chiamate Fononi.
- Solido cristallino più duro che si conosca

Scala di Mohs: 10

Grafite: struttura cristallina: stratiforme

ogni strato è formato da un gran numero di esagoni.

I vertici sono occupati dagli atomi di C. C forma

legami semplici ibridizzati sp_2 nei piani, e legami doppi.

Il legame π del legame doppio non è ibridizzato ed è delocalizzato a tutti e 6 gli atomi di C nell'esagono

- Sublimano (solido \rightarrow vapore) a temperature relativamente basse anche ambiente!! I_2

SODI METALLICI

- Classe più numerosa (anche nella tavola periodica) ^{75%}
- legame metallico
- Modello a elettroni liberi spiega le proprietà dei metalli
 - Elevata conducibilità elettrica e termica (isotropa)
 - Buona ductilità e malleabilità: si possono deformare senza romperli
 - Cristallizzano in strutture compatte
 - Opacità - la luce incidente e^- sempre respinta
 - Uscenza caratteristica: Grigio argenteo, Giallo (oro), Rame (Rosso)

queste proprietà sono tutte ascrivibili al tipo di legame, metallico.

Ma vi sono proprietà non imputabili a questo tipo di legame:

- Proprietà magnetiche (tutti PARAMAGNETICI o DIAMAGNETICI)
fanno eccezione Nichel Ferro Cobalto Gadolium ^{a basse temperature} che sono FERROMAGNETICI
- Temperatura di fusione: estremamente variegata
Hg liquido W altissima pt. di fusione

Si pensa che queste due proprietà siano condizionate dalla configurazione elettronica esterna degli atomi

- I metalli possono cristallizzare in tutti i 7 sistemi cristallografici
Ma la maggior parte dei metalli cristallizza nel sistema cubico, e gran parte nel sistema esagonale (compatto) Unica cella elementare contro le 3 del sistema cubico

- Impaccamento esagonale compatto: compatto poiché ha alta densità di impaccamento
- In qualunque metallo ogni atomo che lo forma e^- a stretto contatto con un certo numero di altri atomi chiamati **ATOMI PRIMI VICINI**

MODELLO A ELETTRONI LIBERI (Drude - Lorentz - Sommerfeld) spiega il legame metallico

- Spiega perché i metalli possono deformarsi senza rompersi

Un metallo viene considerato come un insieme di ioni positivi che formano il reticolo cristallino del metallo, mentre gli elettroni sono liberi di muoversi attraverso l'intero reticolo cristallino - permeano il metallo. Mare (o Gas) di elettroni

- Gli elettroni hanno, perciò, un moto di agitazione termica, caotico e disordinato, e si dispongono tra gli ioni positivi svolgendo una funzione schermante.

Quando noi DEFORMIAMO un metallo, provochiamo lo scorrimento dei piani reticolari sugli altri e gli elettroni si muovono con essi, perciò mantengono stabile la struttura del metallo, deformandolo senza romperlo.

- la capacità di deformazione dipende dalla struttura cristallina.
 - più è compatto, più è deformabile poiché vi sono più atomi nei piani reticolari e ciò rende più facile lo scorrimento dei piani

■ Anche nei metalli sono presenti DIFETTI RETICOLARI

che sono sia DI PUNTO che DI LINEA (o DISLOCAZIONI)

↳ vacanza reticolare sovente
(manca un atomo)

↳ autointerstiziale raro
(atomo in più in un interstizio)

↓
piani reticolari con disposizioni più inclinati anomale

Densità delle vacanze reticolari \propto temperatura

$$N_v = N \exp\left(\frac{-E_v}{kT}\right)$$

→ Eq. equilibrio
conf. equilibrio

I metalli in natura non sono puri, ma presentano 2 tipi di impurezze:

INTERSTIZIALI e SOSTITUZIONALI

Soliti: **H B C N U**

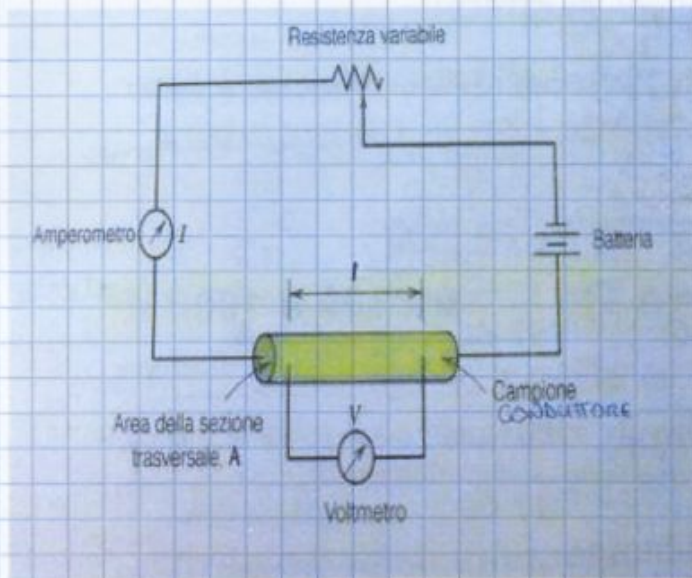
Ex. Ferro (Su) + Carbonio (Sit) (2%)

Acciaio

Se supera il 2% si ha la **Ghisa**

→ proprietà superiori

CONDUCIBILITA' ELETTRICA DEI METALLI



Applichiamo una d.d.p. ai capi del conduttore metallico, misurata dal volmetro. All'interno del conduttore scorre una corrente di intensità i , misurata dall'amperometro

$$V = Ri \rightarrow i = \frac{V}{R} = V \cdot \frac{1}{R} = VG$$

legge di Ohm in forma macroscopica

G = conduttanza

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

ρ → resistività
 l → lunghezza conduttore
 A → sezione trasversale

$$\text{Conduttività} = \frac{1}{\rho} = \sigma \quad (\Omega^{-1} \cdot m^{-1})$$

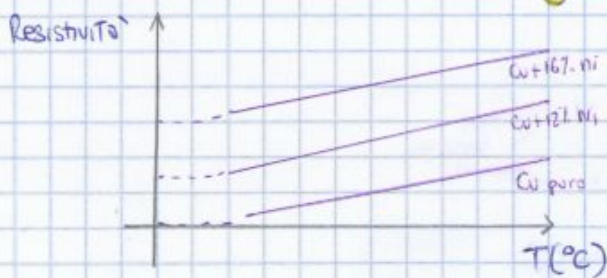
- Applicando una d.d.p., all'interno del metallo si origina un campo elettrico. Gli elettroni liberi, elettricamente carichi, si muoveranno nella stessa direzione del campo elettrico, ma in verso opposto, poiché sono negativi. - Moto orientato degli elettroni liberi detta

CORRENTE ELETTRICA

- Il fatto che a metalli diversi corrispondono resistività diverse è imputabile alla diversa configurazione elettronica esterna
- Se in un metallo sono presenti impurezze (leghe aggiunte o già presenti) la resistività di Acciaio e Ghisa è maggiore rispetto ai metalli puri. Questo perché le impurezze incrementano il fenomeno della dispersione degli elettroni. Che entrano in collisione con gli ioni positivi e con gli atomi di impurezza. Aumenta il numero di collisioni.

Perché: Resistività di Temperatura COMPONENTE TERMICA P_t
 di Presenza di impurezze COMPONENTE INTRINSECA P_i

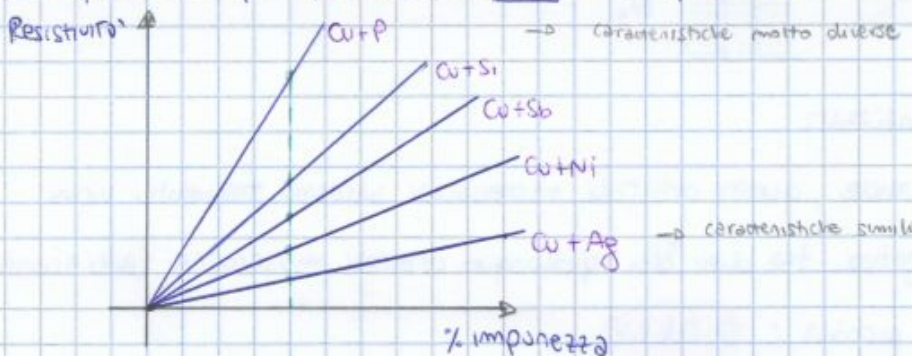
$P = P_i + P_t \rightarrow$ **Regola di Matthiessen**



Resistività rame e leghe
 Cu-Ni. P aumenta su aumento delle impurezze
A parità di TEMPERATURA

Regola di Nordheim $P_i = A C_i (1 - C_i)$
 A costante che dipende dall'impurezza
 C_i = concentrazione impurezze

In questo caso, dipende dal TIPO di impurezza



A parità di IMPUREZZE

Esistono particolari sostanze per cui il modello a elettroni liberi cade in difetto, non potendo spiegare il loro comportamento elettrico

- La Banda di valenza è formata da $2N$ orbitali delocalizzati a tutto il cristallo. N di legame e N di antilegame

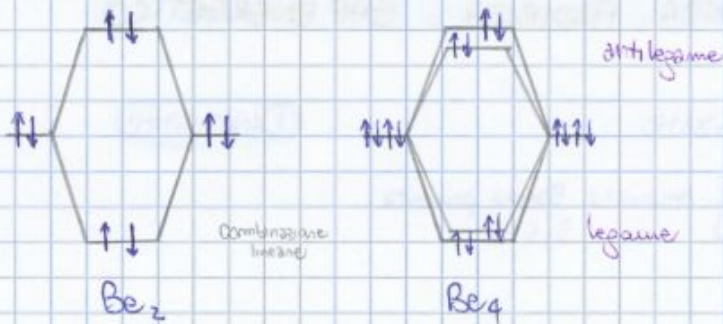
$0,01 \text{ eV}$: rappresenta l'energia di legame con cui gli elettroni di valenza sono vincolati agli atomi di Lito.

A temperatura ambiente vale $0,025 \text{ eV}$, perciò questa energia è sufficiente per rompere i legami suddetti.

Nel modello a bande la rottura si rappresenta con il passaggio di elettroni alla metà superiore della banda, vuota

EX. Be

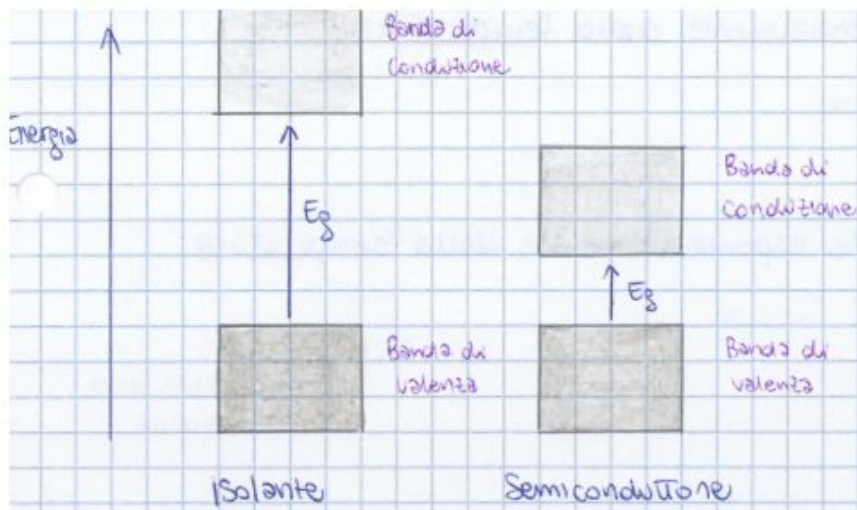
Alcalino-terroso - 4 elettroni: $1s^2 + 2s^2$



$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Inchè qui la differenza in termini energetici tra una coppia di orbitali molecolari vale $0,01 \text{ eV}$, formando la banda di valenza.

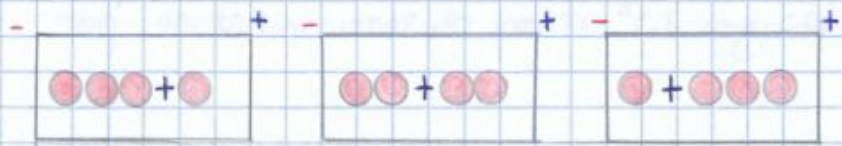
In questo caso, però, la parte superiore della banda di valenza è saturata. Ma dopo l'orbitale $2s$ saturo c'è l'orbitale $2p$ vuoto che avrà $6N$ poiché può contenere $2e^-$ in ogni orbitale(s)



$E_{g \text{ silicio}} = 1,1 \text{ eV} \quad (T = 300 \text{ K})$

Anche nei semiconduttori, comunque l'energia termica a temperatura ambiente non è raggiunta, perciò i legami covalenti non si rompono, ma è comunque più facile romperli a temperature relativamente basse

- Quando il legame si rompe, l'elettrone e^- libero di muoversi all'interno del reticolo cristallino del metallo. Lo rappresentiamo come il passaggio dalla banda di valenza a quella di conduzione
- l'elettrone lascia nell'atomo di silicio di appartenenza un orbitale vuoto. A tale orbitale vuoto viene assegnata una carica positiva ed è chiamato **LACUNA**
 - ▶ Vi sono perciò due portatori di carica, l'elettrone carico negativamente e la lacuna carica positivamente, che contribuiscono alla conduzione elettrica del semiconduttore
- Se applico ai capi del semiconduttore una d.d.p., si origina un campo elettrico che rompe il legame in cui è coinvolto l'elettrone di valenza posto vicino alla lacuna, il quale va ad occupare la lacuna. Vi è perciò uno spostamento di lacune



la lacuna si muove nel verso e direzione del campo elettrico

• nei semiconduttori ^{Drogati} estrinseci abbiamo una natura ogni 10^6 atomi per unità di volume - quindi conducibilità aumentata.

• le impurezze trivalenti sono dette **accettrici** poiché un ^(EX) elettrone dell'atomo di silicio può staccarsi ed andare a colmare la lacuna sull'atomo di impurezza. La lacuna ora sarà sull'atomo di silicio, e sarà sostituita dall'elettrone di un secondo atomo di silicio e così via.

Si ha perciò un moto orientato di lacune

Semiconduttore estrinseco di tipo p

nel modello a bande, si crea nel livello proibito una nuova banda, detta **BANDA ACCETTRICE**, vuota

• salto energetico tra Banda di valenza e Banda accettrice: 0,045 eV

• le impurezze pentavalenti sono dette **donatrici** poiché possiedono 5 elettroni, perciò ^{l'atomo di impurezza} cede un elettrone libero per la conduzione

Si ha perciò un moto orientato di cariche negative nel verso opposto

Semiconduttore estrinseco di tipo n

nel modello a bande, si crea nel livello proibito una nuova banda, detta **BANDA DONATRICE**, occupata dal "5° elettrone"

• salto energetico tra Banda donatrice e banda di conduzione: 0,045 eV

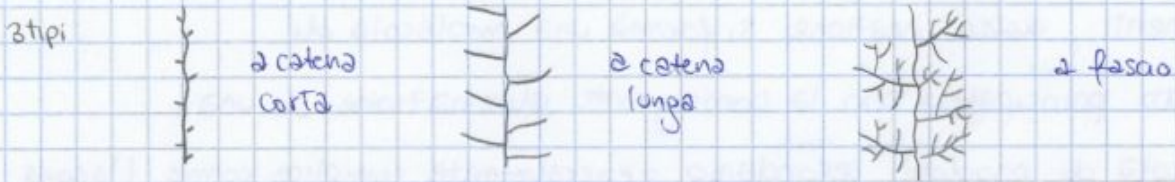
• Se si accoppiano i semiconduttori estrinseci p e n:

Giunzione p-n - Diodo

Doppia giunzione n-p-n oppure p-n-p - Transistor

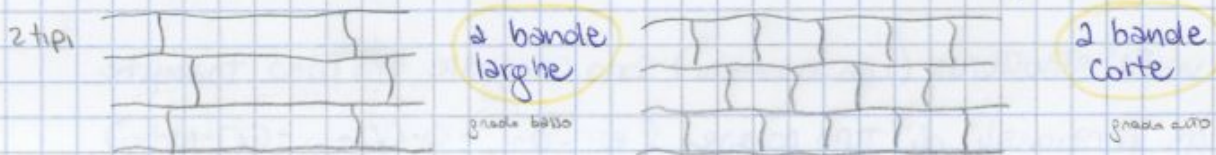
• Esistono anche semiconduttori composti (EX. Arseniuro di Gallio)
Elettronica veloce

- Polimeri **lineari**: unica catena principale, senza diramazioni
- Polimeri **ramificati**: presentano ramificazioni dalla catena principale:



- Polimeri **reticolati**: presentano ramificazioni che collegano tra loro le varie macro molecole con legami covalenti.
(solo amorfi) - resine

Il numero di ponti covalenti x unità di volume è detto grado di reticolazione:



possiedono proprietà chimico-fisiche e meccaniche superiori

- I Polimeri possiedono una **STRUTTURA AMORFA** o **PARZIALMENTE CRISTALLINA**



- Il numero di sferuliti definisce il grado di cristallinità del polimero
 - n° Sferuliti > migliori proprietà chimico-fisiche e meccaniche
 - poiché vi è una maggiore densità di impaccamento, le macromolecole sono più vicine e vi sono maggiori forze d'attrazione
 - tra le molecole vi possono essere solo legami intermolecolari

- Polimeri sono tutti prodotti artificialmente attraverso reazioni di polimerizzazione. Metodi di sintesi; reazioni di:

Policondensazione: poliammidi, poliesteri, policarbonati, polietere, ecc ---

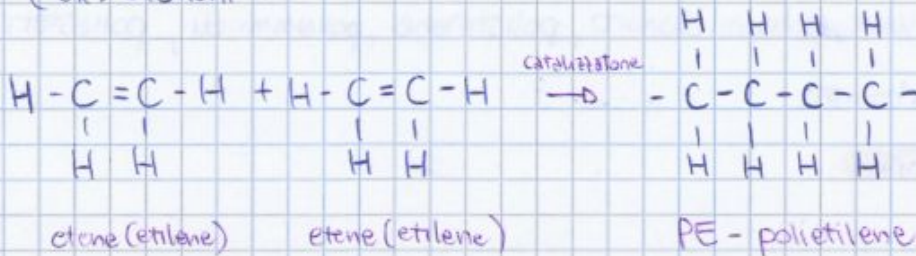
poliaddizione: polietilene, elastomeri, poliacrilati, ecc ---

● Polimerizzazione per addizione

Si fanno reagire tra loro due monomeri uguali, dalla quale si ottiene una molecola principale (la macromolecola) senza prodotto secondario.

I monomeri di partenza devono contenere un doppio legame C=C (ex. alcheni)

EX.



non plane
tra le macromolec.
vi è un legame
dip. istant. - dip. istant.

● Se entrambi i monomeri sono bifunzionali, si ottengono polimeri lineari, se entrambi sono polifunzionali, si ottengono polimeri ramificati

- Si ottengono due tipi di PE, polietilene: $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$

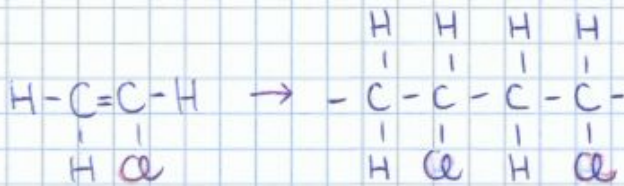
1. bassa densità (LDPE) - cristallino di 2

ramificato (sacchi, imballaggi, laminati, contenitori)

2. alta densità (HDPE) +1 cristallino di 1

lineare (bottiglie, serbatoi, bidoni, giubbotti antiproiettile)

● 2. è superiore rispetto a 1. perché le macromolecole sono più vicine per la mancanza di ramificazioni, e hanno perciò, tra loro, legami più forti e quindi migliori proprietà chimico-fisiche



plane per la
presenza di Cl
tra le macromolecole
vi è un legame dipolo-dipolo

plastificabile

utilizzo: tubi, laminati, collanti, rivestimenti per pavimenti, finta pelle, guanti, dischi, ecc..

TERMODINAMICA

- Studia i trasferimenti di energia e scambi di energia che avvengono durante una trasformazione chimica o fisica ^{reazioni} ^{cambiamenti di stato} di un sistema macroscopico.
- SISTEMA : una qualsiasi parte finita del mondo fisico
- AMBIENTE : tutto ciò che circonda il sistema
- UNIVERSO : insieme di sistema e ambiente
- Il sistema può interagire con l'ambiente attraverso lo scambio di energia e materia
- SISTEMA ISOLATO : nessuna possibilità di scambio materia o energia con l'ambiente
- SISTEMA APERTO : possibilità di scambio materia o energia con l'ambiente
- SISTEMA CHIUSO : possibilità di scambio energia, ma non materia, con l'ambiente
- Lo STATO DI UN SISTEMA viene descritto per mezzo di una serie di grandezze chimico-fisiche : Pressione - Volume - Temperatura - massa - Composizione chimica, chiamate VARIABILI DI STATO
- STATO INIZIALE e STATO FINALE di un sistema : gli stati nei quali il sistema si trova prima e dopo qualsiasi trasformazione chimica o fisica
- PROCESSO : passaggio dallo stato iniziale allo stato finale
- FUNZIONI DI STATO di un sistema : tutte le grandezze fisiche la cui variazione dipende esclusivamente dalle caratteristiche dello stato iniziale e finale (non dal "cammino" percorso)
STATO INTERMEDIO
- STATO INTERMEDIO : uno o più di uno, stato in cui non è possibile determinare in modo attendibile i valori delle variabili di stato

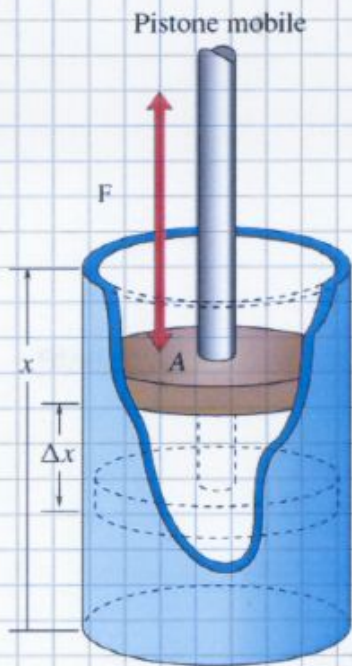
- Il sistema può scambiare energia con l'ambiente sotto forma di:

LAVORO o CALORE

Lavoro: 2 tipi:

- Lavoro elettrico → ruolo x le reazioni chimiche
- Lavoro meccanico ~ Lavoro pressione-volume

Lavoro meccanico:



gas contenuto in un cilindro

- Se solleviamo il pistone di Δx , il gas si espande e compie un lavoro, detto LAVORO DI ESPANSIONE contro la forza f

$$L = F \cdot \Delta x$$

perciò è un lavoro compiuto dal sistema sull'ambiente, considerato sempre positivo

$$\Delta x = x_f - x_0 > 0 \text{ espansione } L > 0$$

- Se abbassiamo il pistone di Δx , il gas si comprime e compie un lavoro, detto LAVORO DI COMPRESSIONE. È un lavoro compiuto dall'ambiente sul sistema, considerato sempre negativo

$$\Delta x = x_f - x_0 < 0 \text{ compressione } L < 0$$

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

$$L = F \cdot \Delta x = \underbrace{P \cdot A \cdot \Delta x}_{\text{volume}} = P \Delta V$$

$$\Delta V < 0 \text{ compressione } L < 0$$

$$\Delta V > 0 \text{ espansione } L > 0$$