



**Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino**

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

**NUMERO: 913**

**DATA: 12/03/2014**

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

**STUDENTE: Baldi**

**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.**

# Appunti di Chimica

*Duccio Baldi*

## 5 *Legame chimico II*

-teoria del legame di valenza -orbitali ibridi	22
-modello VSEPR	23
-orbitali molecolari	24
-modello LCAO	25
-interazioni deboli	26
-legame idrogeno	27

## 6 *Nomenclatura*

-regole di nomenclatura generale	29
----------------------------------	----

## 7 *Stato gassoso*

-gas ideali -leggi di Boyle, Gay-Lussac	42
-miscela gassose -legge di Dalton	43
-legge di Graham -teoria cinetica dei gas	44
-gas reali	47
-equazione di Van der Waals	48

## 8 *Termodinamica chimica I*

-termodinamica -energia, lavoro, calore	50
-1° principio della termodinamica	51
-reazioni a T, V P costante	52
-termochimica -legge di Hess	53

## 9 *Termodinamica chimica II*

-spontaneità delle reazioni -termodinamica statistica	55
-2° e 3° principio della termodinamica	56
-energia libera di Gibbs	57
-processi reversibili e irreversibili	58

## 17 *Elettrochimica*

-pile	93
-cella voltaica	95
-serie elettrochimica	96
-equazione di Nernst	97
-leggi di Faraday	99
-batterie	101

## 18 *Chimica organica*

-idrocarburi alifatici	103
-idrocarburi aromatici	109

## Estrapolazioni utili

1. acidi poliprotici
2. classificazione materia
3. legge di Hess, calcolo entalpia
4. orbitali s
5. orbitali p
6. orbitali d
7. grafico reazioni reversibili
8. urti efficaci per effetto sferico

## PRINCIPIO DI AVOGADRO

volumi uguali di gas, misurati nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di particelle

-ciò significa che le particelle degli elementi gassosi possono essere poliatomiche seppure formate dall'unione di atomi uguali

$-3 \text{ H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{ NH}_3$  (corrisponde al risultato di Gay-Lussac)

## REGOLA DI CANNIZARO o legge degli atomi

le varie quantità in peso di uno stesso elemento, contenute nelle molecole di sostanze diverse, sono tutte multipli di una stessa quantità, la quale deve ritenersi il peso atomico dell'elemento

-partendo dal principio di Avogadro rapportò il peso di ciascun volume di gas al peso di un eguale volume di idrogeno (che considerava una molecola biatomica, di peso 2) ottenendo numeri puri cioè i pesi molecolari relativi dei singoli gas. Poiché una molecola doveva contenere un numero intero di atomi per ognuno degli elementi costituenti, le masse dei vari elementi erano pari al loro peso atomico o ad un multiplo intero.

--> scegliendo la più piccola quantità di peso di ogni elemento, ottenne i pesi atomici degli elementi

## PESO ATOMICO

per misurare la massa di queste particelle serviva unità di misura molto più piccola di quella internazionale

--> prima scala dei pesi atomici venne ottenuta scegliendo l'atomo di *idrogeno* come riferimento e posto con massa uguale a 1

--> successivamente poiché quasi tutti gli elementi danno composti binari con l'*ossigeno* venne determinato dai pesi di combinazione rispetto ad esso, con massa che fu arrotondata a 16 e quella dell'idrogeno a 1,008

--> nel 1961 fu convenuto assumere come unico riferimento 1/12 della massa dell'isotopo Carbonio 12

il **peso atomico** (o massa atomica) è il rapporto tra la massa di un atomo in esame e la massa di riferimento

=> come riferimento si usa 1/12 della massa di un atomo dell'isotopo  $^{12}_6\text{C}$  che corrisponde a  $1.6605 \cdot 10^{-24}$  g  
cioè 1 **uma** (unità di massa atomica)

-peso atomico = massa atomo / 1 uma

-1 uma è circa la massa di un protone, ma non lo è di preciso

-quando crescere il numero atomico cresce il peso atomico

il **peso molecolare** (o massa molecolare) si può definire come la somma dei pesi atomici di tutti gli elementi che costituiscono la molecola, moltiplicati ciascuno per un numero che rappresenta quante volte l'atomo dell'elemento è presente nella molecola

il **peso formula** (o peso formale) si adopera per quelle sostanze non molecolari, come i sali, che non sono formate da molecole discrete ma da aggregati di ioni

--> peso atomico: dell'idrogeno (H)

--> peso molecolare: dell'acqua (H<sub>2</sub>O)

--> peso formula: del cloruro di sodio (NaCl)

## LA MOLE

la mole è l'unità di misura del S.I. della **quantità di materia** --> la mole rappresenta la massa in grammi di qualsiasi sostanza che contiene un numero di Avogadro di quelle entità (atomi, ioni, molecole, elettroni) di cui è formata la sostanza in questione, ovvero quanti sono gli atomi di Carbonio contenuti in 12,000 g

dell'isotopo  $^{12}_6\text{C}$  => questo numero è  $6,02 \cdot 10^{23}$  (**N**)

-se prendo una sostanza in g che contiene lo stesso numero di molecole si ottiene sempre il numero di Avogadro

in una molecola di ammoniaca NH<sub>3</sub> = si hanno 3 atomi di H e un atomo di N

se si moltiplica per il numero di Avogadro si ha che:

in una mole di ammoniaca NH<sub>3</sub> = si hanno 3 moli di H (3 Na di H) e una mole di N (1 Na di N)

## 2 La struttura dell'atomo

ATOMO

ha dimensioni dell'ordine dell'Ångstrom ( $1 \cdot 10^{-10}$  m)

particelle subatomiche principali che costituiscono l'atomo:

1) **elettrone** = carica negativa, massa relativa 0,0005 --> sta fuori dal nucleo, e stabilisce il volume dell'atomo

2) **protone** = carica positiva, massa relativa 1,007

3) **neutrone** = carica neutra, massa relativa 1,008

--> per tutti gli elementi escluso l'idrogeno si trovò che la massa atomica era maggiore della somma delle masse dei rispettivi elettroni e neutroni, ciò fu attribuito alla presenza di una particella priva di carica

-in seguito agli studi sui gas di *Thomson* che riuscì a stabilire il rapporto carica/massa (e/m) dell'elettrone e agli studi sulla misura della carica dell'elettrone di *Millikan* fu possibile calcolare la massa dell'elettrone --> atomi essendo elettricamente neutri dovevano avere altre particelle che annullassero la carica negativa degli elettroni, e riuscirono a calcolare la massa del protone:  $1.6605 \cdot 10^{-24}$  g (1 uma)

--> 1 uma è circa la massa di un protone, ma non lo è di preciso, si forma un nucleo dall'unione di particelle subatomiche e parte della massa si trasforma in energia secondo le leggi di Einstein, e li tiene legati questa energia nucleare che corrisponde al **difetto di massa**, la massa di un nucleo è più piccola della somma delle particelle che lo costituiscono

$\begin{matrix} a \\ z \end{matrix} X$	X = simbolo atomico elemento	a = numero di massa (a = z + n)
	z = numero atomico	n = numero <i>neutroni</i> nel nucleo

1) **numero atomico** = numero di protoni presente nel nucleo

-atomo essendo neutro ha un numero di protoni pari al numero di elettroni, nel nucleo sono contenuti anche i neutroni per cui neutroni e protoni sono chiamati nucleoni

2) **numero di massa** = somma del numero di protoni e dei neutroni

-al crescere del numero atomico cresce il peso atomico => proprietà associata alla massa, se aumenta numero di protoni aumenta la massa

-numero di protoni circa uguale numero neutroni, nucleo diventa più pesante quando aumenta il numero di neutroni

=> **isotopi**: sono atomi che differiscono per il solo numero dei neutroni (quindi per la massa)

-isotopi di uno stesso elemento hanno uguali proprietà chimiche

-si hanno diversi isotopi che differiscono per la massa, tramite lo *spettrometro di massa* si calcola il peso atomico dei singoli isotopi e si calcola il peso atomico dell'elemento naturale tramite una *media pesata*, seguendo l'**abbondanza percentuale**

se l'atomo:

--> perde un elettrone si trasforma in *ione positivo*, detto anche **catione**

--> aggiunge un elettrone assume una carica negativa in più, uno *ione negativo* è detto **anione**

(perdita o acquisto di elettroni non modifica né il nucleo né l'atomo, perché agisce al di fuori di esso)

nel cloruro di sodio sono legati tra di loro gli ioni (tanti ioni persi da sodio tanti ioni acquistati dal cloro), si forma unità non molecolare con ioni organizzati, a tenerli insieme è la forza elettrostatica --> nello spazio si avvicinano con segno opposto e si respingono con segno uguale

## DIFFRAZIONE

un'onda che si propaga differisce da un corpo che si muove: l'ultimo si muove in linea retta e interrompe il suo moto in caso di ostacolo, se trova una fessura passa attraverso la fessura

--> creste dell'onda che trovano un ostacolo composto da una fessura e il foro ha la stessa apertura della lunghezza dell'onda = l'onda oltre al foro si propaga in modo diverso da prima, come se il foro diventasse una sorgente nuova di un'onda

-se il foro è più grande della lunghezza d'onda, essa passa dritta e non c'è questo effetto

-se il foro è più piccolo della lunghezza d'onda, non filtra luce

--> fenomeno importante è la **diffrazione**: alla presenza di 2 fori, ciascuno diventa sorgente di nuove onde, sono 2 onde e interferiscono in modo:

1) costruttivo = ampiezze si sommano --> interferenza costruttiva, concordanza di fase

2) distruttivo = ampiezze si annullano --> interferenza distruttiva, discordanza di fase

=> dipende dalle distanze che percorrono

la lastra dello spettro sarà impressa in alcuni punti e in altri no

--> un qualsiasi solido con atomi ordinati darà immagine di diffrazione ai raggi x, gli spazi vuoti tra atomi corrispondono alla dimensione stessa degli atomi (si respingono causa elettroni)

## IPOTESI DI PLANCK (teoria empirica)

interpretazione degli spettri atomici è impossibile se non si usa il concetto di quantizzazione di energia, introdotto per la prima volta da Planck in merito allo studio sulla radiazione e lo spettro del corpo nero

--> un corpo nero è una sostanza capace di assorbire tutte le radiazioni elettromagnetiche, ma non esiste alcun corpo materiale che si comporta come esso, si può solo realizzare un dispositivo simile

-l'energia della radiazione elettromagnetica viene emessa o assorbita in quantità discrete e costanti, pacchetti, detti **quanti**

es: (portare acqua: flusso continuo(fiume) o bottiglie ---> il 2° è un modo quantizzato di trasportare acqua) la luce porta energia in modo quantizzato sotto forma di pacchetti, detti quanti

$$E = h\nu \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

E è l'energia portata dal singolo quanto,  $\nu$  è la frequenza, h è la **costante di Planck** (joule per secondo)

=> l'energia trasportata da un quanto è proporzionale alla frequenza della radiazione

=> l'intensità della radiazione è associata al numero di quanti (più la frequenza è alta, più l'energia del quanto è maggiore), si deduce che l'energia del quanto è associata alla frequenza

energia più intensa = presenta più pacchi di quanti

energia più energetica = presenta quanti con più energia

-teoria introduceva qualcosa di assolutamente nuovo, prima si credeva che in natura le variazioni di energia avvenissero in maniera continua mentre Planck diede interpretazione analoga a quella di Dalton sulla

materia: anche l'energia non può essere suddivisa all'infinito ma fino ad una quantità minima, il "quanto"

--> di conseguenza in tutti i processi fisici l'energia può essere emessa o assorbita solo mediante quanti o multipli di essi

## EFFETTO FOTOELETTRICO (dimostrazione teoria Planck)

Einstein dimostrò la teoria empirica di Planck nella sua spiegazione dell'effetto fotoelettrico dei metalli, il fenomeno che consiste nell'emissione di elettroni (chiamati **fotoelettroni**) da parte degli atomi di un metallo colpito da radiazioni luminose di opportuna frequenza

$\nu < \nu_0$  se la frequenza è minore del **valore minimo di soglia** ( $\nu_0$ ) --> non c'è emissione di fotoelettroni

$\nu \geq \nu_0$  se la frequenza è maggiore o uguale del valore soglia, si osserva il passaggio di corrente



## MODELLO ATOMICO DI BOHR

Bohr elaborò un modello che permetteva di descrivere lo spettro di emissione dell'H in modo quantitativo e rigoroso, potendo ricavare esattamente i dati spettrali dell'atomo di idrogeno  
modello si basava sulle leggi della fisica classica, e sul modello planetario:

1) elettrone descrive orbite circolari attorno al nucleo

- l'elettrone è un corpo con una certa massa e velocità che si muove lungo traiettoria definita di raggio  $r$ , al centro di essa c'è il nucleo

2) sono permesse solo determinate orbite dell'elettrone

- quelle in cui il **momento angolare** dell'elettrone,  $mvr$ , è un multiplo intero di  $h/2\pi$  ( $m$  = massa elettrone,  $v$  = sua velocità,  $r$  = raggio dell'orbita,  $h$  = costante di Planck)

3) l'elettrone non irradia quando si trova in un'orbita permessa (**stato stazionario**)

- le emissioni avvengono soltanto se l'elettrone passa da un'orbita più esterna ad una più interna permessa, e la frequenza della radiazione emessa si può ricavare con:  $\nu = (E_2 - E_1) / h$

=> dove  $E_2$  e  $E_1$  sono le energie dell'elettrone in due orbite differenti,  $h$  è la costante di Planck

- ci sono 2 forze in gioco = *forza centrifuga* e una *forza elettrostatica attrattiva*, se vencesse la 1° l'elettrone si allontanerebbe, se vencesse la 2° esso collasserebbe sul nucleo

--> stato stazionario = elettrone sta lì con la stessa energia, perchè sia costante e stia lì le 2 forze sono uguali e si annullano

- per Bohr ogni livello della scalinata quantica è un'orbita, tutte circolari

l'elettrone finché sta lì non perde né acquista energia, è costante --> va contro leggi fisica classica poichè esso sarebbe dovuto collassare sul nucleo perchè è una particella carica che si muove intorno ad altra particella carica

--> impose la quantizzazione del momento angolare della quantità di moto = il prodotto  $mvr$  venne quantizzato, da qui deriva una quantizzazione dell'energia dell'elettrone e del raggio dell'orbita elettrone ha:

1) **energia potenziale** = poichè è a una certa distanza dal nucleo, è a carica negativa a distanza da una carica positiva, l'atomo

2) **energia cinetica** = si muove intorno al nucleo

energia pari a 0 --> elettrone non appartiene più all'atomo (non sente più l'attrazione del nucleo)

energia minore e negativa --> elettrone appartiene all'atomo (man mano che si avvicina al nucleo energia diventa sempre più grande ma negativa)

energia maggiore --> che serve per portarlo via dall'atomo, corrisponde al salto fra i vari stadi

sulla base di questo modello Bohr calcolò i raggi e le energie delle orbite permesse, per il raggio dell'orbita di più bassa energia (**stato fondamentale**) ottenne un valore in accordo con il raggio ottenuto dalla teoria cinetica molecolare

- lo stato a più bassa energia è quello con  $n = 1$ , il numero intero  $n$  è detto **numero quantico principale**

=> se un elettrone passa da un'orbita  $E_2$  ad un'orbita con energia  $E_1$  si avrà emissione di energia secondo l'equazione di Planck ( $\Delta E = h\nu$ )

e la costante che propose Bohr corrispondeva alla costante di Rydberg, ne spiegava i numeri e le righe

=> quantizzazione delle orbite ellittiche richiese l'introduzione di un secondo numero quantico, ( $l$ ), detto **numero quantico angolare** che si aggiungeva al numero quantico principale ( $n$ ) e poteva assumere valori compresi tra 0 e  $(n-1)$

=> elettrone percorrendo la sua orbita attorno al nucleo genera campo magnetico e per giustificare questo effetto fu introdotto il terzo numero quantico detto **numero quantico magnetico** ( $m$ ), che per un orbita di numero quantico angolare  $l$ ,  $m$  poteva assumere valori compresi da  $-l$  e  $+l$ ; compreso lo 0

=> ipotizzato che elettrone durante la rotazione attorno al nucleo ruotasse su se stesso, proprietà chiamata **spin dell'elettrone**, rotazione in senso orario e antiorario introdotto 4° numero quantico detto **numero quantico magnetico di spin** ( $m_s$ ) che assume solo i due valori  $-1/2$  e  $+1/2$

1° limite = postulato dell'energia costante, non facile da accettare perchè contro leggi fisiche

2° limite = modello che riusciva a giustificare spettri degli *idrogenoidi* (costituiti da un solo elettrone e nucleo) ma non fu in grado di spiegare gli spettri degli atomi *polielettronici*

## EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

se l'elettrone può essere descritto come un'onda (de Broglie) deve soddisfare l'equazione delle onde (equazione di propagazione) --> Schrodinger ha scritto l'equazione delle onde per l'elettrone onda, introducendo in questa equazione le caratteristiche dell'elettrone

le onde si dividono in:

1) onde **progressive** = onde circolari concentriche (sasso in uno stagno)

2) onde **stazionarie** = onde ottenute pizzicando corde chitarra fissate alle 2 estremità

=> moto di un'onda è descrivibile matematicamente tramite **equazione d'onda**, la sua risoluzione permette di ricavare l'ampiezza dell'onda sia in funzione delle coordinate spaziali che in funzione del tempo

-nell'onda stazionaria esistono alcuni punti nei quali l'ampiezza della vibrazione è *indipendente* dal tempo

1 = lunghezza d'onda  $\lambda$  pari al doppio della lunghezza della corda, il massimo spostamento della corda avviene al centro della corda stessa, modo di vibrazione prende il nome di **modo fondamentale**

2 = **nodì** sono i punti in cui l'ampiezza dell'onda risulta pari a 0 e il loro numero è uguale ad  $n + 1$

=> Schrodinger descrisse il comportamento dell'elettrone orbitante attorno al nucleo come quello di un'onda stazionaria

The diagram shows the Schrödinger equation: 
$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m_e}{h^2} [E - V(x,y,z)]\Psi(x,y,z) = 0$$
 Labels and arrows: 'funzione d'onda' points to the  $\Psi$  terms; 'massa dell'elettrone' points to  $m_e$ ; 'energia potenziale nel punto x,y,z' points to  $V(x,y,z)$ ; 'come  $\psi$  varia nello spazio' points to the Laplacian part; 'Energia totale' points to  $E$ .

-esistono infinite funzioni d'onda  $\Psi$ , che sono possibili soluzioni dell'equazione di S, ma tra esse sono accettabili solo quelle che soddisfano determinate condizioni e sono chiamate **autofunzioni**

-l'equazione di Schrodinger può essere risolta analiticamente solo per l'idrogeno e i **sistemi idrogenoidi** (sistemi a un solo elettrone, He+)

-le soluzioni, indicate con  $\Psi$  (psi) dette funzioni d'onda o orbitali, sono funzioni matematiche delle coordinate spaziali (x,y,z)

-movimento elettrone in 3 dimensioni, soluzioni accettabili  $\Psi$  => derivano dalla combinazione dei 3 numeri quantici

=> il quadrato della funzione  $\Psi^2$  rappresenta la **densità di probabilità** di trovare l'elettrone in un punto dello spazio

se calcolo  $\Psi^2$  per un volume = trovo la probabilità di trovare l'elettrone in un punto dello spazio --> non posso più dire dove si trova esattamente l'elettrone e che energia abbia, ma posso dire che si trova in un determinato volume

=> l'integrale di  $\Psi^2$  esteso a tutto lo spazio deve essere uguale a 1 (certezza che esista l'elettrone): **condizione di normalizzazione**

=> ad ogni  $\Psi$  corrisponde un valore di energia, ricavabile dall'equazione di S

per l'atomo di H = *energia orbitali dipende esclusivamente da n*  
gli orbitali con lo stesso numero quantico principale ma con diverso l o m --> hanno *stessa energia*, ma si dicono **orbitali degeneri**

quando ho più di un elettrone nell'atomo, non esiste più l'energia potenziale attrattiva elettrone-nucleo, inizia ad esserci un termine repulsivo elettrone-elettrone

--> si tiene conto che 2 o più elettroni si respingono nell'atomo, è come se indebolissero il termine attrattivo elettrone-nucleo => la presenza di altri elettroni schermata il nucleo

**effetto di schermatura** è descritto dalla **carica nucleare efficace**

1) carica nucleare più elevata abbassa l'energia dell'orbitale = aumenta l'attrazione nucleo-elettrone

2) elettrone addizionale innalza l'energia dell'orbitale a seguito delle repulsioni intereletttriche

--> se aggiungo più elettroni nello stesso orbitale *aumenta energia nell'orbitale*

--> all'aumentare del numero di elettroni = aumenta l'energia perchè gli elettroni interni schermano gli elettroni esterni più efficacemente di quanto non facciano gli elettroni presenti nello stesso sottolivello

--> nello stesso orbitale ciascuno dei due elettroni scherma parzialmente l'altro nei confronti della carica nucleare completa e aumenta l'energia dell'orbitale

-se ho un sistema con più elettroni = il sistema energetico non dipende solo da n, ma anche l --> perchè gli elettroni si schermano --> aumentare di l aumenta l'energia dell'orbitale

-effetto di schermo = dagli orbitali con numero quantico n = 3 c'è discrepanza

secondo il **principio di costruzione** (aufbau prinzip) è possibile ricavare la configurazione elettronica degli atomi polielettronici partendo dall'atomo di H, col criterio per riempimento che si basa su alcuni principi:

1) **principio di esclusione di Pauli** = in un atomo non possono coesistere elettroni in uno stato definito aventi tutti e 4 i numeri quantici eguali (n,l,mp,ms)

-non è possibile dunque sistemare tutti gli elettroni di un atomo nel primo livello di energia

-se ne hanno 3 in comune devono differire per il numero di spin perchè se 2 elettroni avessero tutti e 4 i numeri uguali sarebbero gli stessi

=> se 2 elettroni hanno stesso valore di spin si dicono a spin parallelo; mentre se hanno spin opposti si dicono a spin antiparallelo

2) **regola di Hund** = entro un gruppo di orbitali aventi gli stessi valori di n e di l gli elettroni tendono a distribuirsi in orbitali diversi occupandone il maggior numero a spin disaccoppiati (paralleli), finché ci siano in quel gruppo orbitali vacanti

-finché possono stanno in orbitali degeneri ad una stessa energia diversi, ma se sono tutti semipieni (occupati da un elettrone) andranno ad occupare lo stesso orbitale con spin antiparallelo (accoppiato)

-non ci sono livelli degeneri in n=1

-->C = c'è degenerazione (regola di Hund) = i 2p stanno in p diversi (freccia su, freccia su)

-->N = i 3 elettroni in 2p = disaccoppiati (freccia su, freccia su, freccia su)

-->O = i 4 elettroni in 2p= un elettrone andrà occupare il primo orbitale p semi pieno (freccia su, freccia giù)

similitudini tra 4 elementi a coppie di 2:

-idrogeno e litio = strato più esterno presenta elettrone da solo

-elio e neon = hanno lo strato più esterno che è pieno

1) **elettroni di valenza** = sono gli elettroni a più alta energia (elettroni esterni), poichè sono quelli che vengono impiegati nella formazione dei legami

2) **elettroni di cuore** = sono gli altri elettroni costituiscono il nocciolo interno dell'elemento

Na = [Ne]3s<sup>1</sup> possiede un solo elettrone di valenza

F = [He]2s<sup>2</sup> 2p<sup>5</sup> possiede 7 elettroni di valenza

configurazioni degeneri

Cu = [Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>

Cr = [Ar]3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>

proprietà chimiche e fisiche degli elementi sono determinate dalle loro configurazioni elettroniche e sono quindi funzione periodica del numero atomico

1) **raggi atomici** = dei vari elementi si ricavano misurando sperimentalmente le distanze tra i nuclei di 2 atomi uguali nei solidi o nelle molecole gassose  
=> definisce la dimensione della sfera con cui noi definiamo l'atomo e il suo valore viene assunto pari alla metà della distanza tra i centri dei nuclei legati tra di loro chimicamente

-raggio dipende dal legame:

avrò un legame covalente --> **raggio covalente** (legame covalente = condivisione di elettroni) = molecole  
avrò un legame metallico --> **raggio metallico** = metalli

--> raggio di **Van Der Waals** = arrivano a distanza minima anche se non si legano, raggio sarà questa distanza minima (vale per i gas nobili) se cerco di avvicinarli di più si respingono, perchè fino a un tot ci sono forze attrattive e poi subentrano quelle repulsive

-raggio varia in modo periodico:

massimo = negli alcalini --> carica nucleare efficace minima = raggio massimo

=> raggio atomico *diminuisce* in un periodo da sinistra verso destra

=> raggio atomico *aumenta* scendendo lungo un gruppo

le variazioni delle dimensioni atomiche spiegate tenendo conto dell'attrazione nucleo-elettroni e della repulsione reciproca che si verifica tra questi:

--> lungo un **gruppo** con l'aumento numero atomico comporta incremento numero quantico principale, per cui elettroni esterni ad una distanza maggiore dal nucleo e il raggio atomico cresce

--> lungo un **periodo** non si ha variazione del numero quantico principale ma aumento carica nucleare determina maggiore attrazione degli elettroni di valenza da parte del nucleo per cui si ha contrazione del volume atomico e diminuzione del suo raggio

i raggi degli elementi di transizione non presentano variazioni notevoli poichè progressivo aumento carica nucleare risulta bilanciato dall'azione schermante esercitata dagli elettroni più interni *d* su quelli più esterni *s*

-raggi ionici degli anioni = più grande = aumenta sempre rispetto al raggio atomico

da raggio atomico a uno ionico --> toglie elettroni, densità elettronica si contrae e raggio diminuisce

2) **energia di ionizzazione** = è l'energia necessaria per allontanare uno degli elettroni più esterni a distanza infinita da un atomo isolato che si trova allo stato gassoso, trasformandolo in uno ione positivo

--> l'energia che serve per portare via il 1° elettrone = **energia di prima ionizzazione** (E<sub>I</sub>)

--> energia che serve ad allontanare un 2° elettrone = **energia di seconda ionizzazione** (E<sub>II</sub>)

E<sub>I</sub> viene riferita ad una mole di atomi e viene espressa in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

energia di ionizzazione (1° e 2°) varia con il numero atomico:

-*aumenta* da sinistra verso destra lungo un **periodo** = aumento costante della carica nucleare e del numero atomico, aumenta quindi la forza di attrazione col nucleo rendendo più difficile allontanare un elettrone

-*diminuisce* scendendo lungo un gruppo = aumento del numero quantico principale e un relativo aumento della distanza tra l'elettrone e il nucleo

-i valori più alti dell'energia di ionizzazione si hanno con i gas nobili, i più bassi con i metalli alcalini

-l'energia di 2° ionizzazione di un elemento è sempre maggiore della prima perchè il secondo elettrone viene rimosso da uno ione positivo invece che da un atomo neutro  $E_{2^\circ} > E_{1^\circ}$

-elementi del 2° gruppo hanno i valori di energia di 2° ionizzazione più bassi perchè perdendo i 2 elettroni esterni raggiungono la configurazione elettronica del gas nobile che li precede

## 4 Legame chimico I

### LEGAME CHIMICO

in natura un processo avviene spontaneamente quando viene raggiunto un valore di energia più basso di quello di partenza, 2 o più atomi si legano tra di loro quando l'aggregato che si forma ha un contenuto energetico minore di quello dell'insieme dei singoli atomi isolati

--> per raggiungere stato di maggiore stabilità

**energia di legame** = energia necessaria per rompere i legami presenti in una sostanza portando gli atomi a distanza infinita

-energia espressa in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

-le proprietà di un atomo sono determinate dalla sua struttura elettronica esterna, gli atomi *più stabili* sono quelli dei gas nobili che hanno configurazioni elettroniche caratterizzate da 8 elettroni nel livello più esterno => la formazione di un legame chimico giustificata tramite la **regola dell'ottetto** che presuppone dove possibile il raggiungimento di una configurazione elettronica esterna simile a quella dei gas inerti

-ci sono vari modelli che descrivono il legame che tiene i nuclei ad una distanza vicina (con i loro difetti), alla fine il legame è una via di mezzo tra di essi:

1) legame **ionico** = trasferimento di elettroni tra 2 o più atomi

-modello concettualmente semplice che descrive un numero piccolo di sostanze

-particelle costituenti sono ioni, interazione è di tipo elettrostatico

-basato sulla legge di coulomb ( $k \cdot q_1 q_2 / r^2$ )

-cariche nette legate ad una certa distanza, elettroni localizzati

2) legame **covalente** = compartecipazione di elettroni tra 2 o più atomi

-legame tipico delle molecole e poiché tantissime sostanze sono molecolari, è molto importante

-poiché i 2 nuclei condividono gli elettroni devono stare vicini

-elettroni localizzati

3) legame **metallico** = pochi elettroni nel livello energetico più esterno

-a questo particolare legame si devono le proprietà fisiche caratteristiche dei metalli

-insieme ordinato e tridimensionale di ioni del metallo (tipo struttura ionica), ioni che hanno messo in comune con gli altri atomi gli elettroni di valenza, elettroni di cuore rimangono vicino al nucleo mentre quelli di valenza sono de-localizzati

-elettroni liberi di fluire sotto flusso ordinato = causa della conducibilità dei metalli (negli altri legami no perchè elettroni non si muovono)

4) **interazioni di Van Der Waals** = interazioni deboli di natura elettrostatica che si esercitano tra molecole e molecole, o tra ioni e molecole

### LEGAME IONICO

legame che si realizza per trasferimento di uno o più elettroni da un atomo ad un altro, con formazione di ioni di segno opposto

--> tra questi ioni si stabiliscono forti interazioni di natura elettrostatica che portano alla formazione di aggregati solidi di struttura ordinata

sfere rigide poste a contatto (più grandi = carica negativa; meno grandi = carica positiva) tenute insieme da attrazione coulombiana

Na reagisce con Cl = per formare una mole di cloruro di sodio, è accompagnata da variazione di energia entalpia negativa = mole del composto si trova a livello più basso del composto --> legame è favorevole

$\Delta E_1$  = differenza tra l'energia di ionizzazione del primo composto (Na) e l'affinità elettronica (Cl)

-*energia potenziale* derivante dall'attrazione elettrostatica tra i 2 ioni di segno opposto

$$E_p = \frac{z_{\text{Na}^+} \cdot z_{\text{Cl}^-}}{4\pi\epsilon_0 d}$$

$z_{\text{Na}^+}$  e  $z_{\text{Cl}^-}$  rappresentano la carica di 2 ioni  
d = distanza tra i 2 ioni  
 $\epsilon_0$  è una costante il cui valore è  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$

$\Delta E_2$  = in seguito moltiplicando  $E_p$  per il numero di Avogadro si ottiene il valore dell'energia potenziale dovuta all'attrazione tra una mole di ioni e un'altra mole di ioni

=> la variazione di energia complessiva corrisponde alla somma di  $\Delta E_1 + \Delta E_2$  = stato finale con più basso valore di energia

proprietà legame ionico:

1) proprietà meccaniche = solidi ionici hanno una **frattura fragile** = si rompono sotto forza esterna senza deformarsi

--> sotto pressione meccanica = si spostano i piani degli ioni e la struttura creata per massimizzare le attrazioni ha effetto opposto e aumentano le repulsioni fino alla rottura

2) proprietà elettriche = **conducibilità elettrica** = un composto solido ionico non conduce corrente elettrica  
-se si porta il solido a stato fuso per riscaldamento = passa corrente perchè sotto differenza di potenziale si muovono gli ioni, passando da solido a liquido non cambia natura particelle, dimostra come l'edificio cristallino sia davvero composto da ioni

=> in acqua i solidi ionici quando si sciolgono fungono da **conduttori di 2° specie** = sono soluzioni elettrolitiche (portano la corrente) --> perchè ci sono ioni liberi di muoversi, e ciò vuol dire che le particelle sciolte sono cariche = cationi e anioni nell'acqua liberi di muoversi, nel solido non si muovono perchè vincolati dalla struttura rigida del reticolo

3) proprietà termica = legame ionico è legame forte e fornisce elevata **stabilità termica** ai suoi composti = si vede dalla temperatura in cui fondono, sono tutte temperature molto alte

--> quando si passa in fase vapore il composto ionico forma particelle che sono molecole (fluoruro di litio forma LiF, ma particella non formata da 2 ioni ad una certa distanza ma è una molecola che ha parziale legame covalente --> non è puramente ionica)

--> legame ionico puro esiste solo nei solidi = allo stato liquido ioni sono già liberi di muoversi, nei gas sono molecole sotto altro tipo di legame)

## LEGAME COVALENTE

Lewis propose un meccanismo secondo il quale la formazione di un legame tra due atomi era dovuta alla condivisione di una coppia di elettroni, Langmuir sviluppò questo modello introducendo il termine **legame covalente** --> per descrivere la messa in comune di una o più coppie di elettroni

il legame covalente può formarsi tra:

1. atomi uguali = legame covalente **omeopolare**
2. atomi differenti = legame covalente **eteropolare**

=> per descrivere la formazione di un legame è utile impiegare la rappresentazione dell'atomo proposta da **Lewis**, modello che si basa sul fatto che le proprietà chimiche di un atomo dipendono dalla configurazione elettronica esterna di un elemento

-il nucleo e gli elettroni di cuore sono rappresentati dal simbolo dell'elemento

-gli elettroni esterni, di valenza, sono rappresentati da dei puntini



--> i primi 4 puntini sono tracciati separati, ciascuno su uno dei 4 lati dell'elemento



--> se sono presenti più di 4 elettroni esterni i puntini sono accoppiati a quelli già presenti



--> ad eccezione dell'elio **He:**

quando energia potenziale sale --> più si respingono (cariche dello stesso segno)

se energia potenziale scende --> atomi si attraggono = formazione legame covalente

elettroni che si compenetrano, sono condivisi, sentono attrazione di entrambi i nuclei e i nuclei sono legati da questa attrazione degli elettroni condivisi

-finché scende l'energia= prevalgono le attrazioni, energia sale = si fanno sentire le repulsioni (tra gli elettroni che non si condividono (più interni) )

-minimo = stato del legame , 2 atomi legati dal legame covalente : sono associate 2 grandezze fondamentali

1) profondità della buca di potenziale = da l'energia che devo spendere per rompere il legame --> energia di dissociazione del legame (energia di legame)

2) distanza r a cui si ha questa buca = distanza di legame = (distanza a cui stanno i nuclei quando sono legati), gli atomi non sono immobili (in qualsiasi situazione) ma si muovono --> i legami si comportano come una molla che si allunga costantemente

-quanto più forte il legame, tanto più la buca di potenziale è profonda e l'energia sarà alta

-quanto è più forte il legame, più vicini stanno i nuclei e più piccola sarà la distanza

## ELETTRONEGATIVITÀ

si definisce **elettronegatività** la tendenza di un atomo in una molecola ad attrarre verso di sé gli elettroni di legame

-dipende dalla configurazione elettronica dell'elemento considerato e dalle sue dimensioni atomiche, maggiore densità elettronica di un atomo, più alta la sua elettronegatività

1) **scala di Mulliken** = si basa su considerazioni più semplici e sull'atomo isolato

-un atomo in un legame chimico attrae a sé gli elettroni di legame tanto più è alta la sua **affinità elettronica** e tanto più è alta la sua **energia di ionizzazione**

-l'elettronegatività sarà la media aritmetica tra i valori della sua energia di ionizzazione e della sua affinità elettronica:  $E = 1/2 (EI + AE)$

--> tanto più nucleo è capace di attrarre elettroni esterni tanto più è capace di attrarre a sé i suoi  
limite consisteva nel fatto che i valori di E possono essere ottenuti con precisione per un ristretto numero di elementi

2) scala relativa di **Pauling** = scala sulla base dei valori sperimentali delle energie di legame di molecole biatomiche, numeri ricavati dall'energia del legame covalente, si basano come dato sull'energia del legame

-scala di Pauling più rigorosa di quella di Mulliken perchè si basa sull'energia di legame

-Pauling fissò il valore dell'H (2,1) ricavando in questo modo sempre valori positivi

--> tavole periodiche si hanno numeri di elettronegatività di Pauling, si osserva in essi **andamento periodico** simile a quello che si osserva per l'EI e per l'AE, elettronegatività:

creosce = da sinistra verso destra lungo un *periodo*

diminuisce = scendendo in un *gruppo*

=> gli *alogeni* sono molto elettronegativi (Fluoro è l'atomo più elettronegativo di tutti)

=> i *metalli alcalini* presentano invece bassi valori di elettronegatività

-la conoscenza dei valori di elettronegatività permette di prevedere se un legame sarà ionico o covalente:

se differenza di E = 0 --> gli atomi sono uguali e il legame sarà *covalente puro*

se differenza di E > 1,98 --> si avrà la formazione di un composto *ionico*

-legame covalente tra atomi diversi ha sempre un parziale carattere ionico che dipende dalla differenza di elettronegatività tra gli atomi che lo costituiscono

si definisce **percentuale di carattere ionico di un legame** il rapporto tra il momento dipolare della molecola AB e il momento dipolare calcolato assumendo che il composto sia completamente ionico, cioè costituito da A+B-

$$\text{percentuale di carattere ionico} = \frac{\mu}{e \cdot d} \cdot 100$$

$\mu$  = momento dipolare molecola (AB)

e = carica elettrone

d = lunghezza del legame

ammontare di carattere ionico:

= 0 --> legame covalente puro

> 50% --> legame di natura essenzialmente ionica

= 100 --> legame ionico puro

-si ha la formazione di un legame *ionico* = tutte le volte che partecipa al legame un elemento del blocco s

-si ha la formazione di un legame *covalente* = se entrambi gli elementi appartengono al blocco p

come varia il momento di dipolo degli alogenuri di idrogeno lungo il gruppo degli alogenuri?

diminuisce scendendo nel gruppo (idem gli altri valori --> sono collegati)

## STRUTTURE DI LEWIS

criterio di Lewis per molecole poliatomiche--> raggiungimento dell'ottetto completo

atomi nelle molecole si legano covalentemente per raggiungere 8 elettroni in valenza, lo fanno condividendo elettroni --> condivisione di un elettrone = una coppia di legame covalente

-composti ionici non possono essere descritti da formule di Lewis perché ci sono interazioni di natura elettrostatica e non di condivisione di elettroni

## 5 Legame chimico II

### TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

il metodo del legame di valenza indicato VB dall'inglese **valence bond** = descrive la formazione delle molecole in un modo che corrisponde alla rappresentazione chimica convenzionale

-orbitali che si usano nelle molecole non sono quelli che descrivono gli atomi isolati, ma sono altro tipo di orbitali => quando entra in gioco la geometria

1) gli orbitali atomici dei due atomi legati si *sovrappongono* e gli elettroni da essi descritti sono attratti da *entrambi i nuclei* (appartengono ad entrambi gli atomi)

--> ne risulta che gli elettroni sono indistinguibili: possono *scambiarsi* l'uno con l'altro

2) si forma *legame covalente* quando gli orbitali di due atomi si sovrappongono e la regione di sovrapposizione, situata tra i due nuclei, è occupata da coppia di elettroni

3) due *orbitali sovrapposti* possono ospitare al massimo due elettroni che devono avere spin opposti (antiparalleli)

=> il legame tra due atomi è tanto più forte quanto maggiore risulta la *sovrapposizione* degli orbitali atomici

legame formato da:

1. **legame  $\sigma$**  = combinazione di due orbitali di tipo s o di tipo  $p_x$  = sovrapposizione degli orbitali avviene lungo l'asse congiungente i due nuclei e la densità elettronica risulta *massima* nella zona internucleare

-legame  $p_x$  = più forte grazie alla sovrapposizione molto estesa

2. **legame  $\pi$**  = combinazione di due orbitali di tipo  $p_y$  o  $p_z$  = sovrapposizione di questi orbitali paralleli avviene su due zone che si trovano rispettivamente sopra e sotto la congiungente dei due nuclei

-legame  $\pi$  è meno forte di un legame  $\sigma$

=> quando esiste un solo legame semplice tra due atomi, questo legame è sempre di tipo  $\sigma$ , in presenza di legami multipli uno solo sarà  $\sigma$  e gli altri  $\pi$

molecole biatomiche = possiamo usare orbitali per atomi separati (non c'è geometria molecolare)  $N_2$

-legame di coordinazione si realizza per sovrapposizione di un orbitale vuoto di un atomo accettore con un orbitale pieno di un atomo donatore

### ORBITALI IBRIDATI

non possiamo usare orbitali delle funzioni d'onda negli atomi isolati => derivano equazione approssimata di schrodinger per l'atomo isolato

=> servono nuovi orbitali ottenuti dalla combinazione lineare delle funzioni d'onda degli atomi isolati

**ibridazione degli orbitali** = che porteranno a degli **orbitali ibridi**

1. il numero di orbitali ibridi ottenuti è uguale al numero di orbitali atomici mescolati

(se combino n orbitali = ottengo nuove n funzioni orbitali ibridi)

2. il tipo di orbitali ibridi ottenuti varia con i tipi di orbitali atomici mescolati

3. gli orbitali ibridi ottenuti hanno tutti la stessa *forma* ed *energia* (**isoenergetici**) degli orbitali atomici mescolati

ibridizzazione  **$sp^3$**

--> stato fondamentale = stato iniziale dell'atomo

(C =  $2s^2 2p^2$ )

--> energia di **promozione** = energia necessaria ad eccitare l'atomo per mutare il proprio stato

(C =  $2s^1 2p^3$ )

--> energia di **ibridizzazione** = energia richiesta dal processo di eccitazione dell'atomo fino allo stato ibridizzato (C =  $sp^3$ )

=> i 4 nuovi orbitali  $sp^3$  derivano da 1 orbitale s e 3 orbitali p --> ciascun orbitale nuovo ha carattere 3/4 p e 1/4 s, e non ci sono orbitali non ibridati restanti

-gli orbitali  $sp^3$  sono orientati nello spazio in modo tale che i loro assi formano angoli di  $109^\circ$  e sono chiamati **ibridi tetraedrici**



si basa sul numero delle coppie di elettroni che ho attorno all'atomo centrale:

- 1) quelle di legame
- 2) quelle non condivise = ignorate perchè non si sentono nel legame stando attaccate al nucleo (di cuore)

=> elettroni sistemati a coppie, tendono a respingersi, la **geometria molecolare** tende a minimizzare la repulsione tra le coppie elettroniche attorno ad atomo centrale, ciò implica che le coppie di elettroni tendano a disporsi quanto più lontano possibile l'una dall'altra:

2 coppie elettroniche = stesso piano con angolo di  $180^\circ$  --> molecola ha geometria *lineare*

3 " = stesso piano con angolo di  $120^\circ$  --> geometria *trigonale planare*

4 " =  $109,5^\circ$  --> geometria *tetraedrica*, coppie puntano verso vertice di un tetraedro

5 " = geometria *bipiramidale trigonale*

6 " = geometria *ottaedrica*, 4 nello stesso piano secondo le diagonali di un quadrilatero, e le altre 2 lungo l'asse perpendicolare all'atomo centrale una giù una su

le coppie non condivise respingono più di quelle condivise

1. atomo centrale possiede 4 coppie elettroniche di legame = geometria tetraedrica

CH<sub>4</sub> = angolo a  $109,5^\circ$

2. atomo centrale possiede 3 coppie di legame e 1 coppia solitaria = geometria piramide trigonale

NH<sub>3</sub> = angolo ( $107,5^\circ$ ) <  $109,5^\circ$  --> non è tetraedro regolare, perchè ha coppia non condivisa che respinge più di una condivisa

3. atomo centrale possiede 2 coppie di legame e 2 coppie solitarie = geometria angolare

H<sub>2</sub>O = angolo ( $104^\circ$ ) <<  $109^\circ$

idruri gruppo VIB = angoli di legame decrescono da H<sub>2</sub>O ( $104^\circ$ ) a H<sub>2</sub>S ( $92^\circ$ ) a H<sub>2</sub>Se ( $90^\circ$ )

idruri gruppo VB = angoli decrescono scendendo lungo un gruppo NH<sub>3</sub> ( $107^\circ$ ) a SbH<sub>3</sub> ( $91^\circ$ )

=> ciò è dovuto aumento dimensioni dell'atomo centrale e alla sua minore elettronegatività = maggiore distanza coppie di legame dal nucleo e quindi diminuzione della loro repulsione reciproca

metano (CH<sub>4</sub>) e CCl<sub>4</sub> momento di dipolo nullo --> per via della geometria, perchè baricentro cariche positive coincide con quello delle cariche negative

CO<sub>2</sub> = (2 coppie di elettroni) --> molecola lineare con angolo di  $180^\circ$  = ma momenti di dipolo si annullano, baricentri coincidono

HNO<sub>3</sub> = molecola reale è un ibrido di risonanza tra 2 strutture limite (avrà legame che è ibrido tra legame doppio e uno singolo; avrà energia che è intermedia tra legame doppio e singolo) --> non si può localizzare il doppio legame tra 2 atomi = ci sono degli elettroni **delocalizzati** nella molecola

## ORBITALI MOLECOLARI

teoria del legame di valenza utile per spiegare struttura e geometria delle molecole ma non fornisce informazioni dirette sulle energie di legame e non spiega le proprietà magnetiche di certe sostanze

1. **ferromagnetici** = materiali solidi, come il ferro, fortemente attratti da magneti

2. **paramagnetici** = sostanze debolmente attratte dal campo magnetico (O<sub>2</sub>)

-paramagnetismo dovuto alla presenza di elettroni spaiati, ognuno dei quali si comporta come un piccolo magnete che interagisce con il campo magnetico esterno

3. **diamagnetici** = materiali non attratti dal magnete, poichè tutti gli elettroni presenti negli orbitali sono accoppiati e il campo magnetico del singolo elettrone viene annullato dall'elettrone con spin opposto (N<sub>2</sub>)

superamento modello VB --> è il modello MO (molecular orbitals) cioè la **teoria degli orbitali molecolari** si basa sul presupposto che:

--> gli elettroni di una molecola possano essere rappresentati da funzioni d'onda  $\Psi$ , detti *orbitali molecolari* differiscono dagli orbitali atomici perchè sono *orbitali* policentrici, e non monocentrici

-->  $\Psi^2$  rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone in un determinato punto dello spazio

-il valore dell'energia di ogni orbitale corrisponde all'energia necessaria per allontanare dalla molecola l'elettrone che occupa quell'orbitale (distribuzione elettroni in una molecola ricavata secondo il principio dell'*Aufbau* in maniera analoga a quanto fatto per gli atomi isolati)

=> poichè una molecola è un sistema complesso nel quale sono presenti almeno due nuclei con i relativi elettroni associati per determinare le funzioni d'onda  $\Psi$  si usa il metodo LCAO

-gli elettroni di cuore degli atomi che si stanno combinando, quindi i loro orbitali, non hanno rilevanza poiché esercitano attrazione inferiore agli elettroni di valenza => si deve tener conto degli orbitali degli elettroni di valenza

-orbitali molecolari  $\pi 2p_y$  e  $\pi 2p_z$  sono equivalenti, hanno quindi stessa energia e sono detti **orbitali degeneri**

-molecole costituite da atomi aventi *numeri atomici molto diversi* gli orbitali molecolari non sono ottenuti combinando orbitali atomici corrispondenti ma combinando orbitali che posseggano valori di energia paragonabili (HF = si formano solo due orbitali molecolari, mentre gli altri rimangono inutilizzati e si comportano da **orbitali di non legame**)

-nel benzene ( $C_6H_6$ ) e nell'ozono ( $O_3$ ) gli orbitali molecolari leganti  $\pi$  hanno energia più bassa dei  $\sigma$

## INTERAZIONI DEBOLI

legame ionico e legame covalente sono legami molto forti, con energie di legame nell'ordine delle centinaia di  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

--> esistono legami molto più deboli, ordine delle decine di  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  che sono responsabili dell'esistenza di alcune sostanze allo stato liquido e solido:

una mole di  $H_2O$  da liquido a gas = trasformazione accompagnata da calore --> questo calore serve a rompere le interazioni tra molecole d'acqua nel liquido

=> sono interazioni di *natura elettrostatica* e vengono chiamate **forze di van der Waals**

(sono deboli ma sono importantissime = motivo per cui riusciamo a separare dal petrolio, il bitume, benzine, gas, metano):

### 1) dipolo permanente - dipolo permanente

sono interazioni che si manifestano tra i dipoli delle *molecole polari* (cioè momento di dipolo non nullo)

-molecole tendono a orientarsi con l'estremità positiva di un dipolo rivolta verso le estremità negative dei dipoli circostanti e viceversa

--> se a dominare le direzioni dei dipoli fossero solo le forze elettrostatiche tenderebbero a creare degli allineamenti, ma il campo elettrico prodotto da ogni singolo dipolo induce delle cariche elettriche di segno opposto nelle molecole vicine e crea un'**agitazione termica** (una tende a ordinare, l'altra a dare disposizione casuale) che porta a una deformazione dell'allineamento

-non sono deformazioni permanenti = una miscela di molecole non polari e di molecole polari, le nuvole elettroniche simmetriche di quelle non polari tendono a deformarsi per colpa del passaggio di quelle polari

--> tanto maggiore la carica quando è più piccola la distanza = questa energia di *interazione* è proporzionale alla 4° potenza del dipolo e inversamente proporzionale alla 6° potenza della distanza r

$$E_{or} \propto - \mu^4/r^6$$

### 2) dipolo permanente - dipolo indotto

considero una molecola polare (dipolo diverso da 0) che si avvicina a una molecola apolare (momento di dipolo nullo) al ridursi di r la molecola polare induce una polarizzazione sulla molecola apolare cioè induce un momento di polo con lo spostamento momentaneo degli elettroni, che si chiamerà *momento di dipolo indotto* --> si instaura un'attrazione tra dipolo permanente e dipolo indotto (presente anche nelle molecole polari) e l'energia di questa interazione dipende sempre da:

$$E_{ind} \propto - \alpha_2 \mu_1 / r^6$$

$\mu_1$  = momento del dipolo permanente

$\alpha$  = molecola apolare = **polarizzabilità** = è la proprietà che stabilisce la facilità di creare un dipolo indotto in un atomo o in una molecola

=> polarizzabilità cresce al crescere dei numeri degli elettroni, quindi al crescere del peso atomico

-questo tipo di interazione c'è anche tra dipolo e dipolo = si polarizzano tra di loro = nei dipoli c'è sempre dipolo - dipolo e dipolo-dipolo indotto = aumentando sempre l'energia attrattiva

--> se ci fosse solo queste 2 interazioni non ci sarebbero liquefazioni delle sostanze apolari:

### 3) dipolo istantaneo - dipolo indotto (forze di dispersione o **forze di London**)

forze che riguardano solo molecole che non hanno dipoli permanenti (molecole apolari)

-sono dovute al continuo spostamento degli elettroni attorno ai nuclei atomici, queste fluttuazioni fanno sì che ci sia una polarizzazione tra le due molecole e trasformano ogni molecola in un dipolo istantaneo

*punto di fusione* = temperature alle quali un *solido* fonde alla pressione di 1 atm  
*punto di ebollizione* = temperature alle quali un *liquido* bolle alla pressione di 1 atm

=> valori di queste grandezze sono strettamente legati alle forze di attrazione tra le particelle:

1. composti ionici = punti di fusione molto elevati a causa delle forti interazioni elettrostatiche tra ioni di carica opposta
2. sostanze molecolari = hanno generalmente bassi punti di ebollizione

3. punti di fusione e di ebollizione degli idruri degli elementi dello stesso gruppo aumentano regolarmente all'*aumentare delle dimensioni molecolari* --> ad eccezione degli idruri degli elementi più elettronegativi (HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>)

=> se non ci fosse legame a idrogeno, H<sub>2</sub>O a questa temperatura non esisterebbe allo stato liquido, l'acqua e altre sostanze, grazie ai legami idrogeno presenti nelle molecole, assumono alcune proprietà:

#### 1) **maggior temperatura di ebollizione**

temperatura di ebollizione è un effetto delle forze intermolecolari:

--> aumentando peso molecolare, interazioni di van der Waals diventano più forti

salendo lungo il VIB gruppo la temperatura diminuisce, ma se consideriamo l'acqua essa è più alta di quanto previsto (dovrebbe essere a -100°)

--> legame idrogeno nell'acqua è particolarmente forte = fa sì che le reazioni intermolecolari siano molto più forti e quindi temperatura di ebollizione molto più alta

-c'è una deviazione un po' più piccola per NH<sub>3</sub> e HF

#### 2) **stato solido H<sub>2</sub>O meno denso dello stato liquido H<sub>2</sub>O**

-altra proprietà H<sub>2</sub>O dovuta al legame H = una delle pochissime sostanze che ha un solido che è meno denso del liquido, esso galleggia sul liquido (di solito solido affonda nel suo fuso) ghiaccio invece galleggia sul liquido

-dal liquido a solido c'è aumento di volume ma con massa uguale, particolarità dovuta a legame H = nel solido le molecole si organizzano nello spazio in modo organizzato grazie al legame H --> grazie ad angoli da 104° (perché ogni O è circondato da 4 atomi H)

=> legame H è direzionale e si formano esagoni che tengono molecole ad una certa distanza, danno al reticolo una struttura abbastanza aperta

=> se H<sub>2</sub>O passa a stato solido, a causa della sua struttura aperta, la densità del ghiaccio è minore della densità dell'acqua liquida per cui il ghiaccio galleggia sull'acqua

=> raro perché i liquidi quando solidificano diminuiscono il volume (la struttura collassa per le forze attrattive)

## VALENZA????

Qualunque sia il tipo di legame, un **atomo** che fa parte di un **composto** non ha lo stesso intorno di elettroni che ha quando è allo stato di atomo libero.

Prende il nome di **valenza** il numero di legami che un atomo di un dato elemento è in grado di dare con altri elementi per formare un composto. Ovvero, la valenza indica il numero di elettroni esterni (detti, appunto, elettroni di valenza) che l'atomo acquista, cede o condivide con gli atomi a cui si lega.

Esistono elementi che si possono combinare in modi diversi e quindi possiedono diverse valenze a seconda del composto che formano, mentre altri hanno in tutti i composti la stessa valenza.

**In passato**, la capacità di un elemento a reagire formando composti veniva indicata con il termine "**valenza**", determinata considerando il numero di legami che esso poteva formare con atomi di idrogeno. Si **definisce numero di ossidazione** (N.O.) di un certo elemento la carica elettrica effettiva che quell'elemento ha in un composto in cui compare come ione oppure, in un composto con legami covalenti, la carica che l'elemento assume se si contano gli elettroni condivisi (elettroni di legame) nel seguente modo: gli elettroni di legame tra due atomi diversi (A-B) sono assegnati all'atomo più elettronegativo, mentre quelli condivisi tra atomi di elementi uguali sono divisi in parte tra i due.

Il numero di ossidazione può essere positivo (atomo che ha ceduto  $e^-$ ) o negativo (atomo che ha acquistato  $e^-$ ) e solitamente è un numero intero, anche se in alcuni casi può essere frazionario.

Per scrivere la formula di un ossido si scrive prima il simbolo dell'elemento che si lega con l'ossigeno e poi l'ossigeno. Si mette come pedice all'elemento la valenza dell'ossigeno (II) e come pedice all'ossigeno la valenza dell'elemento. Se i due pedici sono semplificabili, si semplifica e il numero 1 non si riporta.

La **formula generale** di un ossido è quindi **X<sub>n</sub>O<sub>m</sub>**, dove:

X = elemento che si lega all'ossigeno

O=ossigeno;

n= valenza dell'ossigeno;

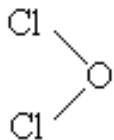
m= valenza dell'elemento.

***Nella formula si scrive PRIMA l'elemento POI l'Ossigeno      CaO***  
***Nel "nome" si scrive PRIMA Ossido POI l'elemento      Ossido di Calcio***

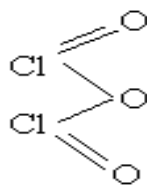
***Solitamente nelle formule..si scrive prima l'elemento più a sx nella tavola periodica  
..meno elettronegativo..***

**La valenza dell'ossigeno negli ossidi è II (numero di ossidazione = -2).**

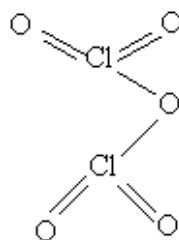
I vari elementi presentano valenze diverse nei confronti dell'ossigeno, alcuni ne hanno solo una, altri ne hanno 2 o più.



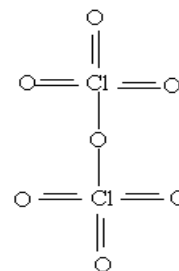
Anidride ipoclorosa



anidride clorosa



anidride clorica



anidride perclorica

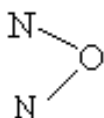
**FORMULA → Nome:** Per calcolare il n.o. di un elemento di un composto binario di cui conosciamo la formula basta sapere il n.o. dell'altro elemento e tenere presente che la somma algebrica dei numeri di ossidazione degli atomi della molecola deve essere uguale a zero (Bilanciamento..). Poiché l'ossigeno negli ossidi e anidridi ha sempre n.o. -2, potremo ricavare facilmente il n.o. dell'altro elemento e quindi dare il nome esatto al composto. Per esempio, il numero di ossidazione del cloro nel composto  $\text{Cl}_2\text{O}_5$ .

**NOME → Formula:** Per ricavare la formula occorre sapere il numero di ossidazione dell'elemento (l'ossigeno è sempre -2) e fare il minimo comune multiplo oppure applicare la regola dell'incrocio. Per esempio, vogliamo scrivere la formula dell'ossido di alluminio (n.o. alluminio = +3): scriviamo prima i simboli dei due elementi  $\text{AlO}$ , poi i numeri di ossidazione +3, -2. Incrociando, il n.o. dell'alluminio diventa il numero di atomi di O e il n.o. di O diventa il numero di atomi di Al:  $\text{Al}_2\text{O}_3$

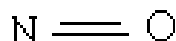
### **DANGER: Attenzione per l'azoto**

alcuni elementi presentano più valenze nei confronti dell'ossigeno, e si comportano come ossidi basici a basse valenze e come ossidi acidi (anidridi) ad alte valenze. Questa caratteristica rende l'elemento **anfotero** (cioè che può assumere comportamento sia acido che basico).

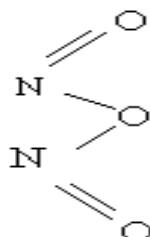
N (I)	O (II)	$\text{N}_2\text{O}_1$	<b><math>\text{N}_2\text{O}</math></b>	protossido di azoto	oss. di diazoto
N (II)	O (II)	$\text{N}_2\text{O}_2$	<b><math>\text{NO}</math></b>	ossido di azoto	oss. di azoto
N (III)	O (II)	$\text{N}_2\text{O}_3$	<b><math>\text{N}_2\text{O}_3</math></b>	anidride nitrosa	triossido di diazoto
N (IV)	O (II)	$\text{N}_2\text{O}_4$	<b><math>\text{NO}_2</math></b>	anidride nitroso-nitrica	biossido di azoto
N (V)	O (II)	$\text{N}_2\text{O}_5$	<b><math>\text{N}_2\text{O}_5</math></b>	anidride <i>nitrica</i>	pentossido di diazoto



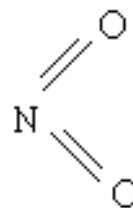
Protossido di azoto



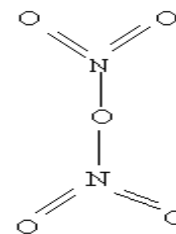
ossido di azoto



anidride nitrosa



ipoazotide



anidride nitrica

## COMPOSTI BINARI CON L'IDROGENO

### ✓ IDRACIDI:

Gli alogeni e lo zolfo formano composti binari con l'H con caratteristiche acide: gli *idracidi*. Per scrivere la formula di un idracido si scrive prima il simbolo dell'idrogeno e quindi quello dell'elemento. Si mette poi, come per gli ossidi, in pedice all'idrogeno la valenza dell'elemento e in pedice all'elemento la valenza dell'idrogeno (1).  $H_mX_n$   
La valenza degli alogeni è I, mentre quella dello zolfo è II.

### Nomenclatura tradizionale:

Si scrive la parola "acido" + radice dell'elemento + suffisso -idrico

### Nomenclatura IUPAC

Radice dell'elemento + suffisso -uro segue la parola "di idrogeno"

Formula	Tradizionale	IUPAC
HCl	acido cloridrico	cloruro di idrogeno
HBr	acido bromidrico	bromuro di idrogeno
HI	acido iodidrico	ioduro di idrogeno
HF	acido fluoridrico	fluoruro di idrogeno
H <sub>2</sub> S	acido solfidrico	solfuro di diidrogeno

Esiste anche l'acido cianidrico (cianuro di idrogeno) che ha formula HCN.

### ✓ IDRURI:

Tutti gli altri elementi formano composti binari con l'idrogeno che si chiamano *idruri*. Se l'elemento che si lega all'idrogeno è un metallo allora i composti prendono il nome di *idruri salini*.

Se l'elemento che si lega all'idrogeno è un non metallo allora si chiameranno *idruri covalenti*. Per scrivere la formula di un idruro si scrive prima il simbolo dell'elemento e poi quello dell'idrogeno. Si mette poi in pedice all'elemento la valenza dell'H e in pedice all'idrogeno la valenza dell'altro elemento. Quelli salini si chiamano idruri del metallo interessato.

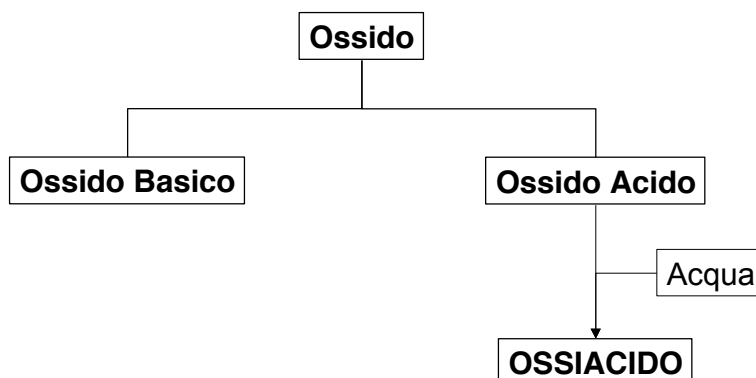
Elementi	Formula	Tradizionale	IUPAC
Na (I) H (I)	NaH	<i>Idruro</i> di sodio	
Li (I) H (I)	LiH	<i>Idruro</i> di litio	
Al (III) H (I)	AlH <sub>3</sub>	<i>Idruro</i> di alluminio	triidruro di alluminio

Quelli covalenti hanno spesso nomi *ritenuti*

N (III) H(I)	NH <sub>3</sub>	ammoniaca	triidruro di azoto(III)
P (III) H(I)	PH <sub>3</sub>	fosfina	triidruro di fosforo(III)
As(III) H(I)	AsH <sub>3</sub>	arsina	triidruro di arsenico(III)
C (IV) H(I)	CH <sub>4</sub>	metano	
Si (IV) H(I)	SiH <sub>4</sub>	silano	tetraidruro di silicio(IV)

# OSSIACIDI

Facendo interagire un'anidride con l'acqua si forma un Osoacido.



Un ossiacido è un composto ternario formato da un **Non Metallo, Ossigeno e Idrogeno**. La formula di un Ossiacido è  $H_nXO_m$ . Il numero di questi atomi si ricava dalla somma degli atomi contenuti in una molecola di ossido più quelli contenuti in una molecola di acqua.

## Nomenclatura tradizionale

Scrivere la parola "acido" seguita dalla radice del nome del non metallo più la desinenza –oso e –ico a seconda della valenza più alta o più bassa del non metallo.

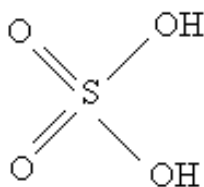
## Nomenclatura IUPAC

Prevede per tutti gli ossoacidi l'uso del suffisso **–ico**. Anteposto al nome del non metallo c'è il numero di atomi di ossigeno (es: biosso- triosso- etc).

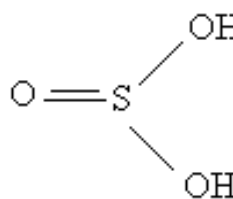
## Notazione di Stock

Prevede per tutti gli ossoacidi l'uso del suffisso **–ico**. La valenza del non metallo si indica tra parentesi tonda col numero romano.

Reazione	Formula	Tradizionale	IUPAC	Stock
$CO_2 + H_2O$	$H_2CO_3$	Acido carbonico	ac.triossocarbonico	ac. carbonico (IV)
$Cl_2O + H_2O$	$HClO$	Acido ipocloroso	ac.monossoclorico	ac. clorico (I)
$Cl_2O_3 + H_2O$	$HClO_2$	Acido cloroso	ac. biossoclorico	ac. clorico (III)
$Cl_2O_5 + H_2O$	$HClO_3$	Acido clorico	ac. triossoclorico	ac. clorico (V)
$Cl_2O_7 + H_2O$	$HClO_4$	Acido perclorico	ac. tetraossoclorico	ac. clorico (VII)
$SO_2 + H_2O$	$H_2SO_3$	Acido solforoso	ac.triossossolforico	ac. solforico (IV)
$SO_3 + H_2O$	$H_2SO_4$	Acido solforico	ac.tetraossossolforico	ac. solforico (VI)
$P_2O_3 + 3H_2O$	$H_3PO_3$	Acido fosforoso	ac. triossofosforico	
$P_2O_5 + 3H_2O$	$H_3PO_4$	Acido fosforico	ac. tetraossofosforico	



Acido solforico



Acido solforoso

# IONI

Sono particelle dotate di carica.

Carica positiva: CATIONI

Carica negativa: ANIONI

## IONI POSITIVI (CATIONI)

Si scrivono ponendo in alto a destra del simbolo dell'elemento un numero di cariche positive uguale alla valenza del metallo, per dargli il nome si premette la parola IONE seguita dal nome del metallo. Nel caso di più valenze si usano i suffissi -OSO o -ICO per indicare la valenza più bassa o più alta.

VALENZA	FORMULA	NOME
1	$K^+$	ione potassio
2	$Fe^{2+}$	ione ferroso
3	$Fe^{3+}$	ione ferrico
2	$Sn^{2+}$	ione stannoso
4	$Sn^{4+}$	ione stannico
2	$Cu^{2+}$	ione rameico
2	$Pb^{2+}$	ione piomboso

LO IONE POSITIVO DELL'IDROGENO:  $H^+$  prende il nome di **ione idrogeno** o **idrogenione**.

Questo ione si addiziona a molecole come:

-acqua

-ammoniaca

-fosfina

dando degli IONI POSITIVI che vengono denominati con il suffisso **-onio**:

FORMULA	NOME
$H_3O^+$	ione OSSONIO
$NH_4^+$	ione AMMONIO
$PH_4^+$	ione FOSFONIO

## IONI NEGATIVI (ANIONI)

Togliendo ad un acido gli atomi di idrogeno e ponendo tante cariche negative quanti sono gli idrogeni che sono stati tolti si ottengono gli ioni negativi. Il numero di cariche negative costituisce la sua valenza. Per denominarli si fa precedere la parola IONE seguita dal nome del non metallo in cui al posto dei suffissi -idrico, -oso e -ico, sono stati posti rispettivamente i suffissi, **-uro**, **-ito** e **-ato**.

SUFFISSO DELL'ACIDO	SUFFISSO DELLO IONE
-idrico	-uro
-oso	-ito
-ico	-ato



# SALI

## ✓ SALI BINARI

Sono formati da due elementi: un metallo e un non metallo. Il simbolo del metallo si scrive prima di quello del non metallo. Possono essere ottenuti attraverso diverse reazioni, ad esempio per reazione diretta tra un metallo ed un non metallo, oppure per reazione tra un idracido ed un idrossido.

### Nomenclatura tradizionale

Si legge prima il non metallo addizionato del suffisso -uro e poi il nome del metallo, tal quale se ha un'unica valenza, utilizzando i soliti suffissi -oso, -ico, ed eventuali prefissi se esso possiede più di una valenza.

### Nomenclatura IUPAC

Si legge per prima il nome del non metallo preceduto da un opportuno prefisso moltiplicativo e seguito dal suffisso -uro e poi il nome del metallo.

### Notazione di Stock

La valenza del metallo si indica tra parentesi tonda col numero romano.

Formula	Tradizionale	IUPAC	Stock
NaCl	Cloruro di sodio		
NaS	Solfuro di sodio		
CuI	Ioduro rameoso	ioduro di rame	ioduro di rame (I)
CuI <sub>2</sub>	Ioduro rameico	diioduro di rame	ioduro di rame (II)
SnCl <sub>2</sub>	Cloruro stannoso	dicloruro di stagno	cloruro di stagno (II)
SnCl <sub>4</sub>	Cloruro stannico	tetracloruro di stagno	cloruro di stagno (IV)

## ✓ SALI TERNARI

Possono formarsi ad esempio per reazione tra un ossoacido e un idrossido, sono costituiti da un catione metallico e dall'anione derivante dall'ossoacido.

### Nomenclatura tradizionale

Si legge il nome del non metallo con un suffisso che dipende dall'ossoacido da cui derivano:

<u>Suffisso dell'acido</u>	<u>Suffisso del sale</u>
<b>-oso</b>	<b>-ito</b>
<b>-ico</b>	<b>-ato</b>

e poi il nome del metallo (tal quale se ha un'unica valenza, utilizzando i soliti suffissi **-oso**, **-ico**, ed eventuali prefissi se esso possiede più di una valenza). Se nel nome dell'acido era contenuto un prefisso (ipo-, per-) questo permane anche nel nome del sale.

## 7 Stato gassoso

### STATO GASSOSO

- i gas, sono una fase della materia, in cui si presentano privi di forma e di volume propri
- hanno bassa viscosità (non incontrano resistenza al loro flusso)
- sono altamente comprimibili
- il volume dei gas varia considerevolmente al variare della pressione e e della temperatura
- gas esercitano pressione (forza per unità di superficie)
- gas sono completamente miscibili = sistemi omogenei

stato gassoso caratterizzato da:

- 1) **volume** = coincidente con quello del recipiente che lo contiene  
-unità di misura nell'uso comune è il litro, L  $10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L} = 1000 \text{ ml}$
- 2) **pressione** = rapporto tra una forza e l'unità di superficie (newton/m<sup>2</sup> --> pascal (Pa))  
-1 atmosfera = 760 torr = 101,325 Pa
- 3) **temperatura** = gradi celsius e Kelvin  $T(\text{K}) = 273,15 + t(^{\circ}\text{C})$

### GAS IDEALI

il comportamento dei gas può essere descritto da diversi modelli => modello più semplice è quello del **gas perfetto** o ideale, con questi assunti:

1. le molecole sono considerati puntiformi (non occupano un volume proprio)
2. le interazioni tra molecole sono nulle (sia repulsive, sia attrattive)  
-i gas sono fatti da particelle che si muovono, tutto il volume del contenitore è a disposizione del loro moto ma le molecole si muovono e non si sentono, non sentono né attrazioni né repulsioni
3. gli urti sono perfettamente elastici (energia cinetica si conserva)  
-considerato come un moto rettilineo uniforme

lo *stato* di un gas è descritto da 4 variabili di stato (non indipendenti)

- 1) numero di moli = quanta materia c'è
- 2) volume del recipiente
- 3) pressione esercitata dal gas
- 4) temperatura

=> **volume molare** in condizioni normali cioè con  $T = 273\text{K}$  ( $0^{\circ}\text{C}$ ),  $n=1 \text{ mol}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$  --> volume è sempre lo stesso ed è pari a 22,4 litri

-unica cosa che varia in questo modello è la *massa* perchè le particelle hanno peso molecolare diverso

-in queste condizioni ideali = particelle come puntiformi (interazioni molecolari sono trascurabili) urti elastici e si comportano così perchè pressione è molto bassa e il gas è rarefatto, molecole stanno molto lontane tra di loro e le interazioni non si fanno sentire

=> qualsiasi gas reale approssima il comportamento di un gas ideale tanto più la pressione è bassa e la temperatura è tanto alta rispetto alla sua temperatura di liquefazione

(energia cinetica deve essere abbastanza alta che le interazioni siano trascurabili)

=> gas rarefatti, con pressione bassa e alta energia cinetica --> possiamo trascurare la sua composizione chimica

queste 4 variabili sono legate insieme da un'**equazione di stato dei gas perfetti**  $PV = nRT$

temperatura espressa in Kelvin, pressione in atmosfere, volume in litri, numero moli è un numero puro

$R =$  costante universale dei gas = 0,082 litri · atm/ mol · K --> dimensionalmente è un'energia, un lavoro e R viene espresso con Joule :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

=> si può calcolare il **peso molecolare** di un gas:  
dove  $p_m$  = peso molecolare ed  $m$  = massa

$$p_m = \frac{mRT}{PV}$$

=> si può calcolare la **densità** di un gas:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{p_m \cdot P}{RT}$$

1 atmosfera corrisponde a 760 mm di mercurio --> esperienza di Torricelli

Frazione molare:

$$\frac{p_1 V}{P V} = \frac{n_1 RT}{(n_1 + n_2 + n_3) RT} \quad p_1 = \frac{P n_1}{n_1 + n_2 + n_3} = P \cdot \chi$$

pressione parziale ( $p_i$ ) = frazione molare ( $X_i$ ) • pressione totale ( $P$ )  $p_i = X_i \cdot P$

2) **percentuale in volume** = è il volume che quel componente occuperebbe alla stessa pressione e temperatura della miscela

--> rapporto si riduce a percentuale in volume = frazione molare per cento  
(usato particolarmente per miscele gassose)

**Percentuale in volume per il gas 1:**

$$\%_{v1} = (v_1/V) \cdot 100 = n_1 / (n_1 + n_2 + n_3) \cdot 100 = \chi \cdot 100$$

aria:

21% O<sub>2</sub> -- frazione molare = 0,21

78% N<sub>2</sub> -- frazione molare = 0,78

1% Ar -- frazione molare = 0,1

se ho una mole di miscela, 0,21 di quella mole è ossigeno --> sarà 0,21 per Numero Avogadro di molecole

3) **percentuale in peso** = grammi componente 1/ grammi totale per cento  
(usato più per i solidi)

**Percentuale in peso per il gas 1:**

$$\%_{m1} = (m_1/m) \cdot 100$$

**LEGGE DI GRAHAM** o *della diffusione*

legge sperimentale che riguarda il fenomeno della diffusione dei gas, cioè la loro fuoriuscita da un recipiente attraverso dei fori = cioè i gas *diffondono*

-Graham riuscì a misurare la velocità relativa di diffusione (cioè particolare per ogni gas) secondo questa relazione:

*“due gas, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, hanno velocità relative di diffusione inversamente proporzionali alla radice quadrata dei loro pesi molecolari”*

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{mM_2}}{\sqrt{mM_1}}$$

--> una sostanza gassosa diffonde con minore velocità quanto maggiore è la sua massa

TEORIA CINETICA DEI GAS

gas **ideale** = le principali proprietà sono descritte dalle leggi dei gas perfetti

gas **reale** = le sue proprietà non possono essere descritte con buona approssimazione da queste leggi

parte dal modello del gas perfetto e applica leggi del moto uniforme dei corpi, da cui ricava leggi dei gas perfetti, con i seguenti postulati:

1) volume delle particelle ed interazioni intermolecolari = molecole hanno volume trascurabile, forze intermolecolari attrattive nulle

-poiché il volume di ogni singola molecola in un gas è estremamente piccolo rispetto al volume del recipiente

$$PV = 2/3 \cdot N \epsilon = 2/3 E_{\text{tras}} \quad (E_{\text{tras}} = \text{energia cinetica traslazionale media per mole})$$

$$PV = RT \Rightarrow E_{\text{tras}} = 3/2 \cdot RT$$

“l’energia cinetica per mole dipende esclusivamente dalla temperatura ed è la stessa per qualsiasi gas”

$T = 0 \text{ K}$  è la temperatura a cui l’energia cinetica traslazionale delle molecole è nulla ovvero a cui cessa il moto traslazionale delle molecole (**zero assoluto**)

=> uniche differenze nel comportamento = dipende dalla massa

- Energia cinetica per mole deve rimanere costante = se massa aumenta la velocità deve diminuire, ma stiamo parlando di una distribuzione, il massimo si trova a valori più bassi e la distribuzione è sempre più stretta

se confronto distribuzioni delle velocità per gas che hanno masse diverse alla stessa temperatura  $E = 3/2 RT$   
 --> all’aumentare della massa la distribuzione si stringe e il massimo si spinge verso valori più bassi di velocità

=> se c’è una fuga di gas in una miscela = quello che uscirà per primo è il gas più leggero

**legge di Graham** = velocità di fuga = aumenta al diminuire della massa

(più un pianeta è grande e ha attrazione gravitazionale forte, e più è ricco di gas leggeri che sennò volerebbero via)

### LEGGE DI MAXWELL - BOLTZMANN o legge della distribuzione delle velocità molecolari

-entrambi giunsero agli stessi risultati, legge sperimentale i cui risultati possono essere riportati su di un grafico in cui nell’ascissa sono riportati i valori delle velocità e in ordinata la frazione di particelle che possiede la velocità  $v$

--> ciascuna curva ha la forma di una campana asimmetrica e l’area della superficie compresa tra l’asse delle ascisse e la curva stessa rappresenta il numero totale di particelle (N)

se prendiamo una mole di gas ad una certa temperatura, si ha che le molecole non si muovono tutte alla stessa velocità --> energia cinetica (segue  $1/2 \cdot mv^2$ ), e si nota che il numero di particelle a velocità molto basse o molto alte è relativamente piccolo

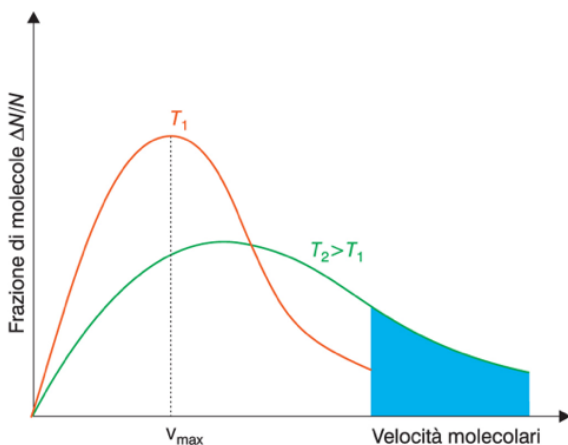
=> maggior parte particelle velocità comprese in un certo intervallo del massimo della curva, l’ascissa di questo massimo corrisponde al valore più probabile di velocità

aumento T:

1)  $T >$  si allarga la distribuzione = e altezza del max scende e si sposta su valori più alti di velocità = area sottesa alla curva cresce

se è una mole = n° particelle sottese alla curva corrisponde al N di Avogadro

=> aumentare temperatura valori velocità probabile e velocità media aumentano, ma diminuisce percentualmente la frazione di particelle che le possiedono



“se si aumenta la Temperatura, aumenta l’energia cinetica”

## EQUAZIONE DI VAN DER WAALS

seguita secondo approccio molto semplice = l'equazione dei gas ideali non funziona per quelli reali, allora la correggo tenendo conto dei motivi per cui non funziona più, seguendo le cause di deviazione dall'idealità

V + qualcosa di negativo = (punto 2) devo togliere dal volume del recipiente il volume occupato dal gas --> quello che rimane è il volume libero per il moto delle molecole

$$V_{ideale} = V_{reale} - n \cdot b$$

P + qualcosa di positivo = (punto 1) le interazioni non essendo nulle fanno sì che la pressione esercitata da un gas reale è minore di quella esercitata da gas ideale

$$P_{ideale} = P_{reale} + a n^2 / V^2$$

costante a = mi corregge che la pressione è minore, e dipende dalla forza delle interazioni attrattive --> cresce al crescere della forza delle interazioni intermolecolari

n/v = numero di molecole per unità di volume, più è grande il numero di molecole per unità di volume più l'effetto delle attrazioni sarà maggiore, maggiore n° molecole per unità di volume maggiore l'effetto delle interazioni intermolecolari attrattive

costante b = **covolume** = litri per mole che non sono più a disposizione per il moto molecolare per il volume delle molecole

n = numero di moli

-->avrò termine in litri che dovrò togliere al volume del recipiente

per sostanze apolari:

a cresce

b cresce al crescere del raggio atomico degli atomi

--> costanti a e b sono le costanti di Van der Waals e sono tipiche per ogni gas e si ricavano sperimentalmente per ogni gas

$$(V_{reale} - nb)(P_{reale} + a n^2 / V_{reale}^2) = nRT$$

## LIQUEFAZIONE GAS

a seguito delle interazioni minori, il gas reale liquefa, mentre quello ideale non lo fa mai

-gas che si trovano a basse temperature e ad alte pressioni = particelle sono vicine una all'altra e le forze intermolecolari non possono essere trascurate --> possibile cambiamento di stato definito **liquefazione**

liquefazione per compressione = fase aeriforme, aumentando la pressione il volume si riduce, si osserva fase di transizione tra aria e liquido = dalla liquefazione per compressione si osserva che la pressione rimane costante e si riduce notevolmente il volume, pressione rimane costante fino a che l'ultima molecola è diventata liquida, fino a questo punto c'è una **coesistenza** tra la fase liquida e il vapore--> oltre questo punto per avere variazione di volume si necessita di tanta pressione perchè il liquido è meno comprimibile

--> se aumento la temperatura, la pressione per la liquefazione sarà più alta, poi si comporterà come prima

-->se aumenta la pressione per avere liquefazione, maggiore sarà la temperatura del vapore

esiste una temperatura tipica per ogni sostanza chimica, detta **temperatura critica** ( $T_c$ ), in cui la parte lineare avviene in un unico punto, dove tutte le molecole in stato vapore passano subito a stato liquido

--> se si è più alti della temperatura critica, non si può più liquefare il vapore = **punto critico** (con volume critico e con pressione critica)

1. **gas** = solo quando le sostanze gassose si trovano al di sopra della  $T_c$

2. **vapori** = quando sono al di sotto della  $T_c$

=> i gas non possono essere liquefatti per compressione, a differenza del vapore

=> se voglio liquefare un gas devo prima raffreddarlo sotto il punto critico, e poi riscaldarlo

## 8 Termodinamica chimica I

### TERMODINAMICA CHIMICA

si occupa di studiare le variazioni di calore, entalpia nelle trasformazioni chimiche: è una parte della termodinamica, definizioni fondamentali:

1. **sistema** = è la porzione limitata dell'universo su cui noi concentriamo la nostra attenzione quando studiamo il fenomeno, e della quale vogliamo studiare le proprietà
  - a. sistema *isolato* = se non c'è trasferimento con l'esterno né di materia né di energia
  - b. sistema *chiuso* = se può scambiare solo *energia* (non materia)
  - c. sistema *aperto* = se può scambiare sia energia che materia
2. **ambiente** = o intorno del sistema, è tutto ciò che circonda il sistema

-l'insieme delle proprietà che caratterizzano un sistema termodinamico (temperatura, pressione, composizione chimica) ne definiscono lo **stato**

--> queste proprietà vengono indicate con **funzioni di stato** perchè dipendono solo dallo stato del sistema e non dal percorso di tale sistema, cioè non dalla sua storia

(per un gas ideale basta conoscere 3 delle 4 variabili, perchè la restante si ricava dall'equazione di stato)

*grandezze estensive* = (volume, massa, calore, etc) dipendono dalla quantità di materia considerata

*grandezze intensive* = (temperatura, pressione, densità, etc) sono dipendenti dalla massa del sistema

-la variazione delle funzioni di stato dipende soltanto dallo stato iniziale e dallo stato finale, non è importante conoscere il valore assoluto delle funzioni di stato associate ai 2 stadi (A,B) ma la loro variazione ( $\Delta$ )

-se si ha una trasformazione inversa ( $B \rightarrow A$ ) la variazione è  $-\Delta$

### ENERGIA (E)

è una proprietà di ogni corpo definita come la capacità di compiere un **lavoro** oppure di fornire **calore**

- 1) **energia cinetica** ( $E_{cin}$ ) è l'energia associata al movimento di un corpo

$$E_{cin} = \frac{1}{2}mv^2$$

-nel caso di una particella di massa  $m$  e velocità  $v =$

- 2) **energia potenziale** = legata alla posizione, dovuta a interazioni attrattive e repulsive tra le varie particelle (sistema due atomi H distanti ha energia potenziale > sistema di due atomi H legati nella molecola  $H_2$ )

- 3) **energia di legame** = necessaria per spezzare una mole di legami

- 4) **energia interna** ( $E$ ) = è l'energia totale che un sistema possiede ad una determinata temperatura e rappresenta l'insieme di tutte le sue forme di energia

(energia cinetica delle molecole, ioni, atomi, atomi, energia elettronica, elettroni negli atomi, energia di legame, energia potenziale, interazioni intermolecolari....)

--> l'energia interna è una funzione di stato estensiva

-una reazione è detta **endotermica** = se assorbe calore dall'esterno, **esotermica** = se lo cede

### LAVORO (W)

è una forma di energia che può avere diversa natura (meccanico, elettrico, magnetico...)

-il **lavoro meccanico** ( $W$ ) = definito come il prodotto della forza  $F$  per lo spostamento  $s$ :  $W = F \cdot s$

-se si considera un gas chiuso in un cilindro a  $P$  costante, se riscaldato il gas sposterà lo stantuffo di una quantità  $s$ , se  $A$  è la sezione del cilindro, considerato che la pressione è forza per unità di superficie ( $P = F/A$ ) e  $A \cdot s$  è la variazione di volume  $\Delta V$  del cilindro, si ricava che il lavoro è:  $W = P \cdot \Delta V$

--> il lavoro non è una funzione di stato, e il suo valore dipende dal modo in cui avviene la trasformazione

### CALORE (Q)

per il sistema internazionale l'unità di misura del calore è il joule (J)

- 1) **capacità termica** di una sostanza = la quantità di calore necessaria a provocare un certo aumento di temperatura in una determinata massa di sostanza

- 2) **calore specifico** = quantità di calore necessaria per innalzare di un grado la temperatura di un grammo di sostanza

=> se si riferisce il calore specifico ad una mole di sostanza si ottiene la **capacità termica molare** data dal prodotto del calore specifico per il peso molecolare

$q$	+	$w$	=	$\Delta E$
+		+		+
+		-		dipende dai valori di $q$ e di $w$
-		+		dipende dai valori di $q$ e di $w$
-		-		-

Per  $q$ : + significa che il sistema *acquista* calore; - significa che il sistema *cede* calore.

Per  $w$ : + significa lavoro compiuto *sul* sistema; - significa lavoro compiuto *dai* sistema.

## PROCESSI CHIMICI A T COSTANTE

$$\Delta E = E_{\text{fin}} - E_{\text{in}} = Q - P \cdot \Delta V$$

se  $Q < 0$  la reazione viene definita esotermica, e c'è un'*emissione* di calore

se  $Q > 0$  la reazione viene definita endotermica, e c'è un'*assorbimento* di calore (entra dall'ambiente)

se  $P \cdot \Delta V > 0$  lavoro viene fatto dal sistema, e c'è un'*espansione*

se  $P \cdot \Delta V < 0$  lavoro viene subito dal sistema, e c'è una *compressione*

reazione chimica della combustione di ottano ( $C_8H_{18}$ ) + ossigeno = mi da:  $CO_2 + H_2O$

(reazione di **combustione completa** = se si fa reazione di una sostanza + ossigeno = e si ottiene ossigeno +  $H_2O$ )

--> una mole di ottano con 25/2 moli di  $O_2$  = ci da  $8CO_2 + 9H_2O$ :

1) combustione ottano dentro una tanica di benzina, dandogli fuoco, sto bruciando l'ottano a P costante (P atmosferica), lavoro minimo, quasi tutto calore

2) se combustione ottano avviene dentro un motore, dove avviene espansione (pistoni) serve lavoro e quindi la stessa variazione di energia sta avvenendo sotto termine di lavoro più grande e calore più piccolo

=> ma  $\Delta E$  è sempre lo stesso  $E_{\text{in}} < E_{\text{fin}}$

## REAZIONI A TEMPERATURA E VOLUME COSTANTI

$$W = P \cdot \Delta V = 0$$

e quindi dal primo principio della termodinamica  $Q_v = \Delta E$

( $Q_v$  e  $\Delta E$  = sono le variazioni di energia interna e il calore a volume costante)

*"il calore assorbito o ceduto in una trasformazione che avviene a volume costante è uguale alla variazione dell'energia interna del sistema"*

## REAZIONI A TEMPERATURA E PRESSIONE COSTANTI

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

$$Q_p = \Delta E + P\Delta V = \Delta H$$

--> per trattare i processi che avvengono a pressione costante è conveniente introdurre una funzione termodinamica **H** detta **entalpia**:  $H = E + PV$

-calore dipende dal percorso di trasformazione (non solo da stato iniziale e finale), il calore ed il lavoro non sono funzioni di stato, l'E int e l'entalpia sono funzioni di stato

*"il calore assorbito o ceduto in una trasformazione che avviene a pressione costante è uguale alla variazione dell'entalpia del sistema"*

il calore di reazione a P costante è pari alla variazione di energia interna del sistema aumentata del termine  $P\Delta V$  (lavoro)

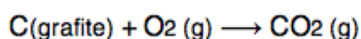
questo termine è trascurabile per le reazioni che coinvolgono liquidi e solidi ed è in genere relativamente piccolo rispetto a  $\Delta E$  per le reazioni che coinvolgono gas

$\Delta H$  è una misura approssimata di  $\Delta E$

l'entalpia di formazione di una sostanza rappresenta la variazione di entalpia relativa alla reazione di formazione di una mole del composto a partire dagli elementi che la costituiscono  
 --> nel caso in cui sia il composto sia gli elementi di partenza si trovano nello stato standard, il  $\Delta H$  della reazione rappresenta l'**entalpia standard di formazione** di quella data sostanza ( $\Delta H^\circ_{\text{form}}$ )

=> per convenzione si assegna il **valore zero** all'entalpia di formazione di tutti gli elementi nel loro stato standard

es: reazione di formazione del diossido di carbonio  
 (la variazione di entalpia per la reazione è uguale alla differenza tra l'entalpia standard del  $\text{CO}_2$  e la somma delle entalpie di C e  $\text{O}_2$ )



$$\Delta H^\circ_{\text{form}}(\text{CO}_2) = H^\circ_{\text{CO}_2} - (H^\circ_{\text{C}} + H^\circ_{\text{O}_2})$$

$$H^\circ_{\text{form}}(\text{C}) = H^\circ_{\text{form}}(\text{O}_2) = 0 \quad H^\circ_{\text{form}}(\text{CO}_2) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(perchè entalpia di formazione di  $\text{O}_2$  e di C grafite (e non sotto forma di diamante) sono assunti = 0)

### LEGGE DI HESS

usata nel ciclo di Born Habber

-la termochimica è basata sulla legge di Hess che permette di determinare la variazione di entalpia di qualunque reazione:

*"in una reazione chimica, l'effetto termico (cioè il calore scambiato) a pressione costante è indipendente dagli stati intermedi attraverso i quali si evolve il sistema e dipende solo dal suo stato iniziale e finale"*

variazione di entalpia di qualsiasi reazione è pari alla somma algebrica delle variazioni di entalpia delle sottoreazioni in cui questa variazione può essere scomposta

-variazione di entalpia non dipende dal cammino percorso (perchè è una funzione di stato) = somma di tutti i passaggi deve darmi  $\Delta E$  complessivo

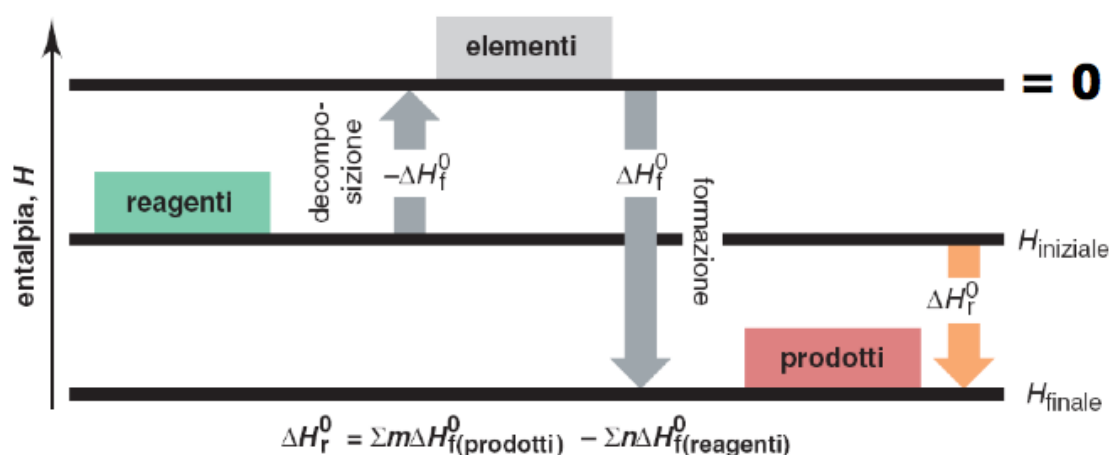
--> la legge di Hess è una diretta conseguenza del primo principio della termodinamica e del principio di conservazione dell'energia, ciò sottolinea come l'entalpia sia una funzione di stato e le sue variazioni sono indipendenti dal modo in cui i reagenti di una determinata reazione si trasformano nei prodotti

=> tramite la legge di Hess è possibile ricavare le variazioni di entalpia di quelle reazioni che non possono essere realizzate direttamente in laboratorio o non consentono una misura diretta delle corrispondenti variazioni di entalpia

-serve per calcolare dei calori di reazione che non posso misurare

-usare sempre legge di Hess per calcolare il  $\Delta H$  di qualsiasi reazione, i passaggi in cui spezzo reazione complessiva sono sempre gli stessi : dai reagenti passo agli elementi, dagli elementi passo ai prodotti

--> decomporre i reagenti e formare gli elementi, per poi formare dagli elementi i prodotti





## SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

$$\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} > 0$$

=> in un sistema isolato qualunque trasformazione spontanea è accompagnata da un aumento di entropia

## TERZO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

noto anche come *teorema di Nernst*

*“alla temperatura dello zero assoluto, il valore dell’entropia di un cristallo perfetto di qualunque sostanza pura è zero”*

a differenza dell’entalpia, l’entropia ha 0 assoluto  $S^\circ$  (entalpia = ha uno zero convenzionale)

O<sub>2</sub> contributo entropico < dell’ozono O<sub>3</sub> --> perchè ho 2 particelle e non 3, ho meno stati  
grafite ha entropia maggiore diamante --> ha elettroni delocalizzati

$$\Delta S_{\text{fusione}} = \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}}} \qquad \Delta S_{\text{evaporazione}} = \frac{\Delta H_{\text{ev}}}{T_{\text{ev}}}$$

dove  $\Delta H_{\text{fus}}$  e  $\Delta H_{\text{ev}}$  sono i calori latenti di fusione e di evaporazione della sostanza

=> i valori delle entropie di evaporazione sono sempre maggiori di quelli delle entropie di fusione: perchè nel passaggio da liquido a vapore si ha un aumento di disordine molecolare maggiore che non nel caso del passaggio da solido a liquido

se il riscaldamento di una mole di sostanza pura da 0 K a T K alla pressione di 1 atmosfera il valore  $\Delta S$  rappresenta l’**entropia molare standard** ( $S^\circ$ ) della sostanza a quella temperatura  
--> essa viene usata per calcolare la variazione di entropia nelle reazioni chimiche, chiamata **entropia standard di reazione** = che è uguale alla differenza tra la somma delle entropie standard dei prodotti e la somma delle entropie standard dei reagenti, con i che rappresenta il coefficiente stechiometrico di ogni singola specie nella reazione

$$\Delta S^\circ = \sum i S^\circ_{\text{(prodotti)}} - \sum i S^\circ_{\text{(reagenti)}}$$

la variazione di entropia di una reazione condotta a temperatura e pressione costanti dipende dalla differenza tra il numero relativo delle molecole dei reagenti e dei prodotti

dai valori di energia libera di formazione standard delle sostanze posso calcolare la **variazione di energia libera standard** della reazione  $\Delta G^\circ$

per la reazione generica :  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

$$\Delta G^\circ = [ cG_f^\circ(C) + dG_f^\circ(D) ] - [ aG_f^\circ(A) + bG_f^\circ(B) ]$$

$\Delta G^\circ < 0$  i reagenti verranno convertiti spontaneamente nei prodotti

-è termodinamicamente più stabile dei suoi elementi, dal punto di vista entalpico ed entropico

$\Delta G^\circ = 0$  il sistema si trova in condizioni di equilibrio

$\Delta G^\circ > 0$  la reazione non avviene spontaneamente

#### PROCESSI REVERSIBILI E IRREVERSIBILI

- **processo irreversibile** = trasformazione che non può essere né invertita né arrestata e procede spontaneamente in un'unica direzione

--> si passerà dalle sostanze con  $\Delta G$  maggiore alle sostanze che hanno  $\Delta G$  minore = direzione spontanea verso quella con stato più stabile cioè con  $\Delta G^\circ < 0$

- **processo reversibile** = trasformazione condotta in modo che le funzioni di stato del sistema differiscono solo di una quantità infinitesima da un istante all'altro, avviene attraverso una successione di infiniti stati di equilibrio

--> peculiarità = il processo reversibile può essere *invertito*, avviene in entrambe le direzioni, allora la direzione della reazione dipende dal segno di  $\Delta G$

e c'è relazione che lega  $\Delta G$ ,  $\Delta G^\circ$  e la composizione della miscela espressa attraverso il quoziente di reazione = combinazione delle concentrazioni per qualunque miscela di non equilibrio (K)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

considerando una reazione generale:  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

dalle condizioni di equilibrio ( $\Delta G = 0$  e  $Q = K$ )

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K$$

per cui

$$\Delta G = - RT \ln K + RT \ln Q = RT \ln \frac{Q}{K}$$

se  $Q/K$ :

$< 1$      $\ln Q/K < 0$  = reazione procede verso destra ( $\Delta G < 0$ )

$> 1$      $\ln Q/K > 0$  = reazione procede verso sinistra ( $\Delta G > 0$ )

$= 1$      $\ln Q/K = 0$  = reazione è all'equilibrio ( $\Delta G = 0$ )

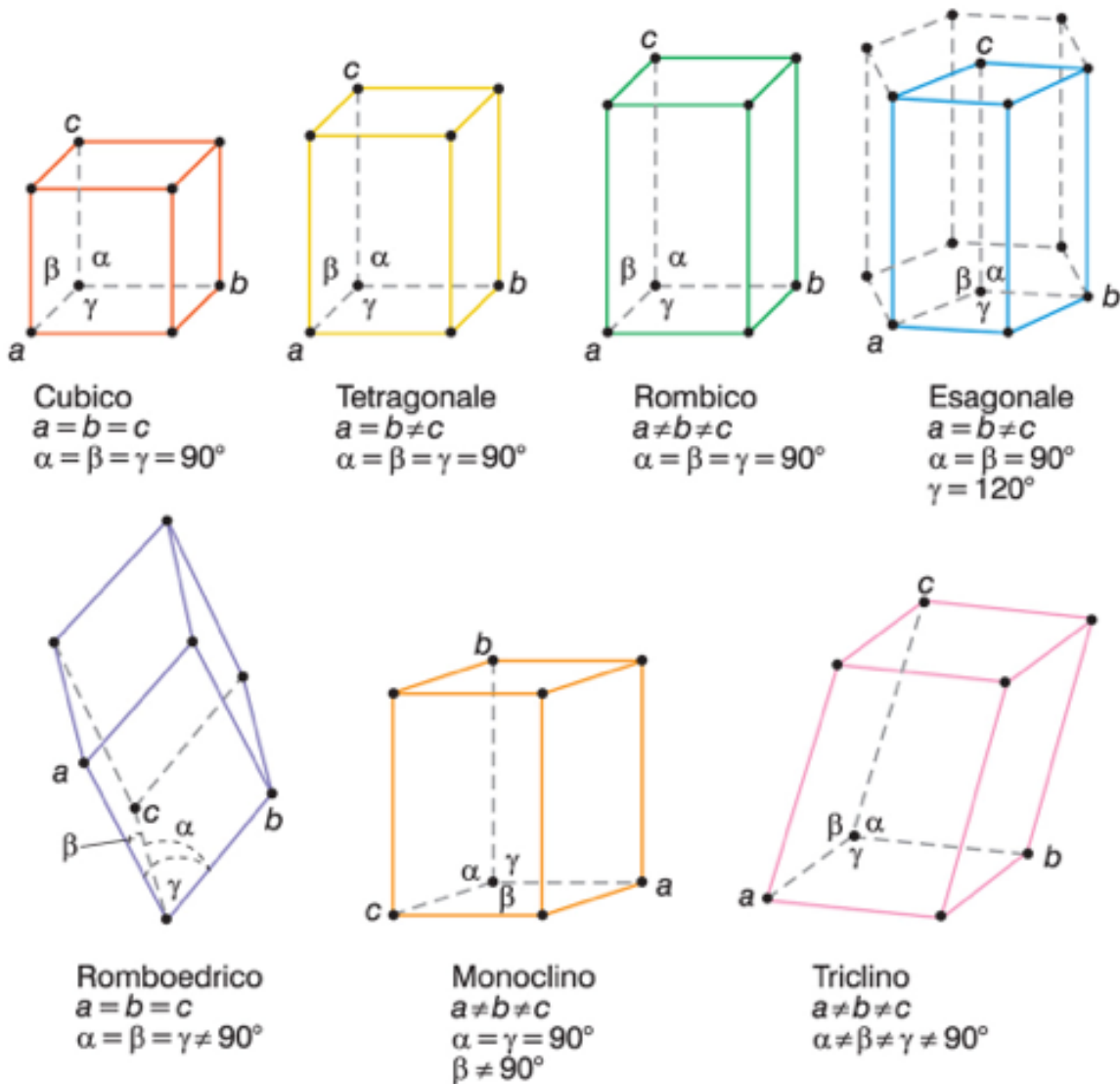
- il confronto fra il lavoro compiuto in una reazione reversibile con una irreversibile:  $W_{rev} > W_{irrev}$   
cioè *il lavoro compiuto dal sistema in un processo reversibile è maggiore del lavoro compiuto in un corrispondente processo irreversibile calcolato tra gli stessi due stati*

- il confronto tra il calore:  $Q_{rev} > Q_{irrev}$   
cioè *la quantità di calore scambiata da un sistema in una trasformazione reversibile è maggiore di quella scambiata nella stessa trasformazione compiuta irreversibilmente*

1) per una trasformazione spontanea  $\Delta G$  è la quantità massima di lavoro dal sistema quando avviene la trasformazione

$$\Delta G = W_{max}$$

2) per una trasformazione non spontanea  $\Delta G$  è la quantità minima di lavoro che si deve compiere sul sistema per fare avvenire la trasformazione



i tre tipi di cella non primitiva che vengono utilizzati per descrivere i cristalli sono però soltanto 3:

1) **cella elementare cubica semplice** = atomi soltanto ai vertici della cella

-ogni cellula ha 8 angoli, ogni atomo conta per 1/8 di quella cella perchè li divide con 8 celle, perchè ogni atomo ha massa di 1/8 quindi per 8 angoli fa un atomo solo

=> nella cella elementare cubica semplice è contenuto un solo atomo = perchè densità della cella deve essere in accordo con densità del solido

-numero di coordinazione = 6 --> ha 6 atomi alla minima distanza

2) **cella cubica elementare a corpo centrato** = atomi ai vertici e 1 atomo al centro della cellula

-possiede sempre 8 atomi da 1/8 e un atomo centrale che compete solo alla propria cellula

=> nella cella a corpo centrato sono contenuti 2 atomi

-numero di coordinazione = 8 perchè contano gli atomi al centro della cella

3) **cella elementare cubica a facce centrate** = atomi ai vertici e un atomo su ogni faccia

-1/8 in 8 vertici più 1/2 atomo nel centro per 6 facce

=> nella cella elementare a facce centrate sono contenuti 4 atomi

-numero di coordinazione = 12

=> impaccamenti via via più densi = c'è maggiore occupazione dello spazio

impaccamenti non valgono solo per il metallo, ma anche per molecole o gas nobili (nodi occupati da molecole e non da atomi)

STRUTTURE DI DUE SOLIDI COVALENTI (parlandone come cristallini = reticolo costituito da atomi con legame covalente, ma non si identificano come molecole perchè struttura pressochè infinita)  
forme allotropiche del carbonio: diamante e grafite

Diamante:

reticolo cella cubica a facce centrate che contiene 4 siti tetraedrici occupati da carbonio, struttura coerente con proprietà:

- 1) *isolante elettrico* = elettroni sono tutti localizzati all'interno di legami covalenti direzionali (legami sigma) e non ci sono cariche che si possono muovere in presenza di differenza di potenziale
- 2) *durezza solido* = per rompere un pezzo di diamante dobbiamo rompere legami sigma omeopolare
- 3) *trasparente* = non c'è niente che assorbe

Grafite:

- 1) proprietà meccaniche pressochè nulle
- 2) conduce corrente = delocalizzazione degli elettroni
- 3) assorbe e riflette la luce

-struttura= atomi di carbonio ibridizzati sp<sup>2</sup> e si legano a formare degli anelli analoghi al benzene = condensazione di più anelli di carbonio

--> il singolo piano di grafite = *grafene* = oggetto bidimensionale (spessore di un atomo) e piani tenuti insieme da forze di London --> sfaldabilità della grafite è dovuta alla debolezza di questi legami

Diossido di silicio: solido cristallino e solido amorfo

-stesso tetraedro, ma si ha struttura a lungo raggio disordinato

#### DIFETTI DEI RETICOLI

1) **lega sostituzionale** = reticolo in cui si sostituiscono gli atomi di metallo con altri atomi di metallo (lega) soluzione solida (ottone = soluzione solida di zinco e rame)

-affinchè sia possibile la sostituzione = similitudine nel raggio e nella composizione elettronica

2) **lega interstiziale** = atomi piccoli inseriti negli interstizi del reticolo di metallo -acciaio al carbonio = carbonio e ferro

-affinchè sia possibile = atomo deve essere piccolo

#### DIFETTI DI PUNTO NEI CRISTALLI

a) *vacanza* di cationi o anioni = mancata occupazione di alcuni siti del reticolo cristallino

b) *difetti interstiziali* = collocazione di cationi o anioni in spazi interstiziali non loro

=> cationi saltano da vacanza all'altra, si muovono all'interno del reticolo

#### MODELLO A BANDE DEL LEGAME NEI METALLI

modello che nasce dall'orbitale molecolare che espande tale modello ad un numero di avogadro di atomi si passa da struttura elettronica a livelli discreti ad una struttura a bande, OM sono talmente tanti con energia collocata in una banda = non c'è più salto, energie sono molto vicine (dai sigma ai sigma star)

L<sub>12</sub> = banda degli orbitali 2s (intervallo finito con minimo e massimo), ho sempre la metà degli orbitali sigma occupati, quindi nella banda ho la metà piena e metà vuota

-banda più esterna occupata dagli orbitali = **banda di valenza**

-banda degli s e del p = si sovrappongono

-**banda di conduzione** = banda che contiene livelli vuoti a minore energia, li devono andare elettroni affinché ci possa essere conduzione (c'è conduzione in un solido, quando elettroni nella banda di valenza dove sono tutti accoppiati possono passare a livelli energetici maggiori ma disaccoppiati)

--> per ogni spaiamento si formano 2 cariche = cariche che si muovono per differenza di potenziale

# 11 *Liquidi*

## LIQUIDI

1. hanno un volume proprio ma sono privi di forma, perchè tendono ad assumere quella del recipiente che li contiene
2. forze intermolecolari tra particelle di un liquido sono intermedie tra quelle nei solidi e quelle nei gas (solidi = interazioni forti che mantengono particelle in determinate posizioni)  
=> liquidi tendono a traslare e scorrere una sull'altra  
(gas = interazioni deboli e facilità di movimento maggiore rispetto ai liquidi)
3. hanno densità minori rispetto ai solidi
4. sono poco comprimibili
5. si espandono all'aumentare della temperatura (poco)
6. diffondono l'uno nell'altro ma più lentamente dei gas
7. sono isotropi (presentano gli stessi valori di una grandezza fisica in tutte le direzioni)
8. non sono sempre miscibili (a differenza dei gas)

la **superficie** è un'interfaccia tra la fase condensata e il resto (aria, vuoto, altra fase condensata....) in cui le molecole si comportano in modo diverso rispetto a quelle interne--> molecole hanno stato energetico più alto

- esiste una **tensione superficiale** che serve per formare la superficie, ed è specifica per ogni liquido e solido

=> questa tensione caratterizza la tendenza ad avere la minore area superficiale possibile (minimo rapporto superficie/volume)

(per questo la goccia di un liquido tende ad assumere forma sferica, che presenta a parità di volume la minima superficie)

=> serve una certa energia  $J/m^2$

1. liquido puro contenuto in recipiente aperto a T costante = recipiente dopo certa unità di tempo resterà vuoto, cioè il liquido sarà **evaporato**
2. liquido puro contenuto in recipiente chiuso a T costante = parte di esso passerà in fase vapore e dopo una certa unità di tempo si stabilirà una situazione di:

=> **equilibrio dinamico** : il numero di particelle che nell'unità di tempo passa dallo stato liquido allo stato vapore (evaporazione) risulta uguale a quello che dallo stato vapore passa allo stato liquido (condensazione) (2 fenomeni che avvengono alla stessa velocità ma in direzioni opposte, equilibrio tra il vapore e il proprio liquido a temperatura costante)

--> si può dire quindi che in fase di equilibrio le velocità di evaporazione e di condensazione sono uguali

- **pressione o tensione di vapore** = è la pressione esercitata dal vapore in equilibrio dinamico col proprio liquido

si chiama tensione = perchè da misura della tendenza del liquido a passare in stato di vapore:

1) tanto è maggiore la tensione = più il liquido si dirà volatile (più molecole a stato vapore)

2) se la tensione sarà minore = allora il liquido sarà meno volatile

(tensione di vapore = parametro che ci dice quanto è volatile un liquido)

-la tensione di vapore dipende dalle interazioni intermolecolari attrattive, maggiori sono queste interazioni minore è la volatilità

-tanto più forti i legami chimici nel solido tanto è più bassa la tensione di vapore

-tutti i solidi hanno tensione di vapore = al massimo tende a zero

-a temperatura:

costante = tensione di vapore costante

minore = T di V minore

maggiore = T di V aumenta

--> le quantità di calore da somministrare per portare in fase gassosa una mole di liquido o di solido sono le variazioni di entalpia molare di:

**evaporazione** ( $\Delta H_{ev}$ ) = per un liquido

**sublimazione** ( $\Delta H_{sub}$ ) = per un solido

- tratto **bc** sostanza fonde : T rimane costante durante la trasformazione da solido a liquido poichè il calore fornito al solido viene utilizzato solo per aumentare energia potenziale delle particelle  
-->lunghezza di questo tratto dipende dalla quantità di sostanza presente: calore necessario per trasformare un grammo di sostanza da solido a liquido = **calore latente di fusione** (latente perchè non provoca aumento di temperatura) se ci si riferisse ad una mole di sostanza si parla di **calore latente molare di fusione**
- tratto **cd** liquido si riscalda : calore fornito viene utilizzato per aumentare energia cinetica media delle molecole del liquido, T cresce fino alla temperatura di ebollizione ( $T_{eb}$ ) alla quale le molecole riescono a vincere le forze che le tenevano unite nel liquido
- tratto **de** liquido a vapore: calore viene usato solo per aumentare energia potenziale delle molecole, il calore necessario a far evaporare una mole di liquido prende il nome di **calore latente molare di evaporazione**
- tratto **ef** temperatura aumenta poichè calore fornito utilizzato per aumentare energia cinetica media delle molecole di vapore

=>lunghezza tratto **de** > **bc** perchè processo evaporazione richiede quantità maggiore di calore rispetto al processo di fusione  $\Delta H_{ev} > \Delta H_{fus}$

temperatura di ebollizione = temperatura in cui la pressione di vapore eguaglia la pressione esterna

-le bolle sono pezzi di vapore dentro il liquido, la vaporizzazione non riguarda solo la superficie del liquido ma anche il corpo del liquido, esse vengono liberate

=> se continuo a scaldare = ad ebollizione temperatura rimane costante fino a quando rimane una goccia di liquido, è tutto passato in fase vapore = finché ho liquido e scaldo il calore si usa per la vaporizzazione (rompere interazioni intermolecolari) e aumentare la temperatura = una volta raggiunta l'ebollizione si usa tutto il calore per la vaporizzazione

vaporizzazione = avviene a tutte le temperature

ebollizione = vaporizzazione che coinvolge tutte le molecole del liquido

**curva di raffreddamento di un solido** = analoga a quella di riscaldamento solo con pendenza curve negativa

-nei solidi amorfi = assenza di struttura cristallina ordinata fa sì che non si abbia una temperatura di fusione esattamente definita

-curve di raffreddamento non presentano tratti a T costante ma solo flessi

### **legge di Le Chatelier**

*"se un sistema in equilibrio è sottoposto ad una sollecitazione esterna, viene cioè variato qualche parametro, come ad esempio a pressione o la temperatura, esso reagisce in modo tale da annullare o rendere minimo l'effetto della sollecitazione"*

### DIAGRAMMI DI FASE

c'è un punto di coesistenza di stato solido, liquido e vapore = **punto triplo**

se varia pressione = varia temperatura per la coesistenza del solido e liquido

H<sub>2</sub>O = punto triplo acqua sta sotto 1 atm (458 Torr) a 0,01°C

a 218 atm si ha il **fluido supercritico**

CO<sub>2</sub> = curva di fusione a pendenza positiva --> tipica = è che l'acqua è particolare perchè ha solido meno denso del liquido

punto triplo = sopra 1 atm --> si passa da solido a vapore senza passaggio del liquido = sublima

**fase** di un sistema = quella parte di un sistema che è fisicamente e chimicamente omogenea in tutte le sue parti

**solubilità** = definita come la quantità massima (in moli o grammi) di un soluto che può essere sciolta in una determinata quantità di solvente (generalmente 100 o 1000g) ad una certa temperatura

1) **soluzione satura** = una soluzione che contenga disciolta la *quantità massima possibile di soluto*

2) se si aggiunge ad un solvente del soluto in eccesso rispetto al valore di solubilità, quest'ultimo non si scioglie completamente e una parte di esso si deposita come **corpo di fondo**

--> in questo caso il sistema ottenuto sarà *eterogeneo* e sarà formato dalla soluzione e dal corpo di fondo

=> quando si ha a che fare con questo tipo di sistemi siamo in presenza di un **equilibrio dinamico**: il numero di particelle di soluto che si trasferiscono dal corpo di fondo alla soluzione in un certo tempo è uguale a quello che passa dalla soluzione al corpo di fondo

=> questo **equilibrio di solubilità** = equilibrio dinamico tra il soluto solido in eccesso e il soluto sciolto

-processo di formazione di una soluzione reale per il quale  $\Delta H_{sol} \neq 0$ , può essere suddiviso in:

1) particelle di solvente devono allontanarsi le une dalle altre per fare spazio alle particelle di soluto

-devono essere superate le forze intermolecolari (interazioni) che esistono tra le particelle del solvente

--> è un processo endotermico ( $\Delta H_1 > 0$ )

2) stesse considerazioni per le particelle di soluto che devono separarsi le une dalle altre per fare spazio a quelle di solvente

-processo che richiede energia, quindi endotermico ( $\Delta H_2 > 0$ )

3) considerare le interazioni tra le particelle separate di soluto e solvente

-processo esotermico che comporta un guadagno di energia ( $\Delta H_3 < 0$ )

=> entalpia di soluzione è il risultato della somma delle entalpie nei vari stati

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

-se  $\Delta H_3 > \Delta H_1 + \Delta H_2$  con  $\Delta H_{sol} < 0$  allora il processo è esotermico

-se  $\Delta H_3 < \Delta H_1 + \Delta H_2$  con  $\Delta H_{sol} > 0$  allora il processo è endotermico

--> la temperatura influenza la solubilità:

aumento T : favorire aumento solubilità per i processi endotermici

aumento T : sfavorire aumento solubilità per i processi esotermici

mantenendo la temperatura costante = non c'è variazione di solubilità, caratteristica che appartiene a tutti gli *equilibri chimici*

=> "**il simile scioglie il simile**" = sostanze con tipi simili di forze intermolecolari si sciolgono l'una nell'altra (interazioni intermolecolari simili = le due sostanze si sciolgono l'una nell'altra)

quando un soluto si scioglie in un solvente, le interazioni soluto-soluto e solvente-solvente vengono sostituite da interazioni soluto-solvente

--> l'energia delle interazioni deve essere confrontabile perchè possa avvenire il passaggio in soluzione

-se scioglio qualcosa in acqua = sostanza deve darmi legami idrogeno con molecole d'acqua

-i legami idrogeno nell'acqua e quelli nel metanolo sono simili nel tipo e nella forza, quindi possono sostituirsi l'uno con l'altro = perciò il metanolo è solubile in acqua

-metanolo  $\text{CH}_3\text{OH}$  --> così per quelle sostanze con contenuto di carbonio crescente (etanolo  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )

ho il pezzo OH che è idrofilo che mi da legame a idrogeno con acqua, ma la parte del CH è idrofoba e non da legami con  $\text{H}_2\text{O}$

=> quando aumenta la parte idrofoba si limita la solubilità in acqua

=> in un liquido apolare (benzene l'andamento è opposto, solubilità aumenta quando cresce parte idrofoba)

## SOLUZIONI DI COMPOSTI IONICI

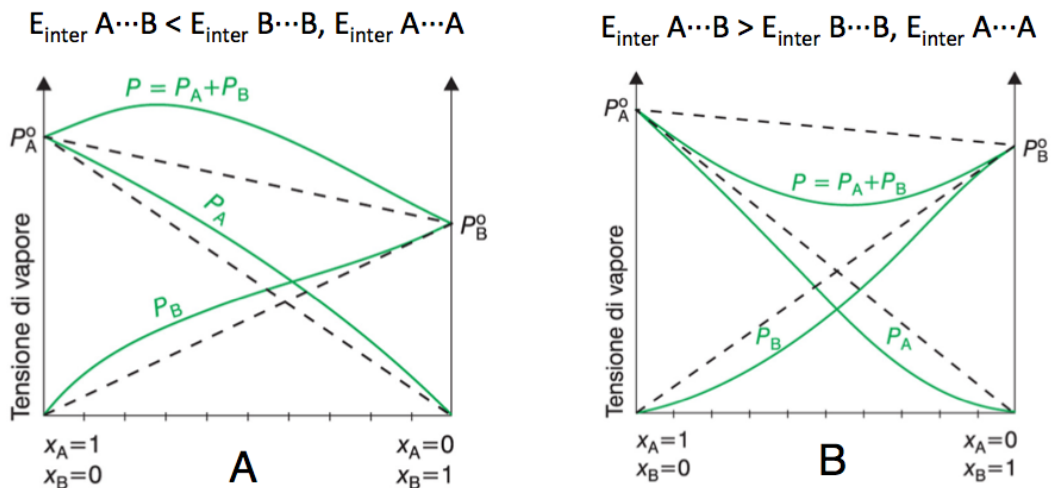
soluto ionico non molecolare passa in soluzione per discorso analogo = ioni passano da stato in cui interagiscono con altri ioni nel solido ad uno stato in cui reagiscono con ioni del solvente (stato degli ioni *idratati*)

--> interazioni sono più forti delle interazioni di Van der Waals = interazione tra ione e dipolo (più forti perchè ione ha carica netta, dipolo solo parziale)

[interazione ione-dipolo = non ancora legame chimico ma molto forte]

--> ione ha effetto polarizzante





A) deviazione **positiva** dall'idealità = tensione di vapore della soluzione (p) maggiore della curva di Raoult

soluzione *più volatile* sia di A puro che di B puro

-temperatura normale di ebollizione sarà più bassa all'aumentare della tensione di vapore della soluzione (la soluzione è detta **azeotropica**)

=> dovuto al fatto che interazioni molecolari A--B sono più deboli delle interazioni molecolari A--A e B--B, si ha un'energia minore e di conseguenza l'energia per rompere i legami sarà minore e quindi temperatura ebollizione anch'essa minore

-quando mescolo rompo interazioni più deboli per formarne di più deboli = serve più calore per compensare --> sensazione di freddo = calore sottratto da fuori per compensare =  $\Delta H_{soluz} > 0$

B) deviazione **negativa** dall'idealità = tensione di vapore minore rispetto legge Raoult

soluzione *meno volatile* rispetto componenti puri

-temperatura di ebollizione sarà più alta dei componenti puri

=> miscelo A e B che sono interazioni più forti di A--A e B--B = molecole legate più fortemente

-quando rompo A--A e B--B per A--B ho eccesso di energia e questo calore è quello sviluppato durante la soluzione

$$\Delta t \propto \frac{\Delta p}{P^{\circ a}} \quad (\propto; \text{proporzionale}) = Xb \quad \Delta t \propto Xb$$

$$\Delta t \propto Xb = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad n_B = \text{trascurabile per soluzioni molto diluite}$$

$$\Delta t \propto m \cdot mM \quad \Delta t = Km$$

K = costante che dipende dal tipo di solvente

**proprietà colligative** delle soluzioni = proprietà che dipendono solo dalle particelle del soluto e non dalla natura chimica

1)  $\Delta p/P^{\circ a} = Xb$

2) variazioni di temperatura con abbassamento della temperatura di fusione o di congelamento:

**abbassamento crioscopico** ( $\Delta T_{cr}$ ) e **costante crioscopica** ( $K_{cr}$ )

$$\Delta t_{cr} = K_{cr} \cdot m$$

3) per indicare variazioni di temperatura con aumento temperatura di ebollizione:

**innalzamento ebullioscopico** ( $\Delta T_{eb}$ ) e **costante ebullioscopica** ( $K_{eb}$ )

$$\Delta t_{eb} = K_{eb} \cdot m$$

=> entrambi dipendono dalla concentrazione della soluzione e sono caratteristiche per ogni tipo di solvente

## ELETTROLITI E NON ELETTROLITI

le proprietà colligative dipendono dal numero di particelle di soluto presenti in soluzione

il termine "elettrolita" si riferisce alla capacità di condurre la corrente elettrica grazie all'intervento di ioni

1) **non elettroliti** = cioè sostanze che non si dissociano

2) **elettroliti** = sostanze in cui si hanno legami ionici o covalenti parzialmente polari che in acqua si dissociano formando **ioni**

-esistono due tipi di elettroliti:

1. elettroliti **forti** = esistono in soluzione solo sotto forma di ioni poiché la loro dissociazione è completa  
(NaCl = sempre completamente dissociato in acqua: 1 mole per litro di NaCl = ha 1 mole per litro di Na e 1 mole per litro di Cl)
2. elettroliti **deboli** = anch'essi in soluzione esistono sotto forma di ioni ma non completamente dissociati  
(CH<sub>3</sub>COOH = acido acetico = non completamente dissociato)

-elettrolita forte:           sciolta 1 mole di soluto NaCl --> si ottiene 2 moli --> Na<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>  
  sciolta 1 mole di soluto FeCl<sub>2</sub> --> si ottiene 3 moli --> Fe<sup>++</sup> + 2Cl<sup>-</sup>

-elettrolita debole:        sciolta 1 mole di soluto CH<sub>3</sub>COOH --> CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> + H<sup>+</sup>

--> per gli elettroliti si ha sempre un aumento del numero di particelle in soluzione

**grado di dissociazione** ( $\alpha$ ) = grandezza che permette di distinguere tra non elettroliti, elettroliti forti e deboli

$$\alpha = \frac{\text{molecole o moli dissociate}}{\text{molecole o moli iniziali}}$$

$\alpha = 1$            dissociazione completa = elettrolita forte  
 $0 < \alpha < 1$      dissociazione incompleta = elettrolita debole  
 $\alpha = 0$            dissociazione assente = il soluto non è un elettrolita

in un elettrolita debole:

$\alpha$  = non è proprietà dell'elettrolita ma della soluzione, dipende dalla concentrazione  
--> più la soluzione è diluita più  $\alpha$  aumenta

## BINOMIO DI VAN'T HOFF

è un coefficiente correttivo che viene introdotto nel calcolo delle proprietà colligative nel caso in cui la soluzione contenga elettroliti

--> è un fattore di correzione *adimensionale* che esprime la quantità in moli di particelle o ioni che si producono dalla dissociazione di una mole di soluto

$$\text{coefficiente di Van't Hoff} = i = 1 + \alpha (v - 1)$$

$\alpha$  = grado di dissociazione  
 $v$  = n° particelle che si originano da una mole di soluto (ricavabile dalla relazione stechiometrica)

[ $v = 2$  in (NaCl);  $3$  in (FeCl<sub>2</sub>);  $2$  in (CH<sub>3</sub>COOH)]

$\alpha = 1$        per elettroliti forti [sempre per soluti ionici = si parla di soluzioni sempre diluite (NaCl; FeCl<sub>2</sub>)]  
 $0 < \alpha < 1$    per elettroliti deboli [a seconda della soluzione (CH<sub>3</sub>COOH)]

tensione di vapore:    abbassamento crioscopico:    abbassamento ebullioscopico:    pressione osmotica:

$$\frac{\Delta P}{p^{\circ a}} = X_B \cdot i$$

$$\Delta t_{Cr} = K_{Cr} m \cdot i$$

$$\Delta t_{Eb} = K_{Eb} m \cdot i$$

$$\pi = MRT \cdot i$$

man mano che consumo i reagenti = la velocità della reazione diminuisce, la concentrazione prima scende rapidamente, poi lentamente, lo stesso accade per la velocità di reazione dei prodotti che prima cresce rapidamente, poi lentamente

=> velocità della reazione non è costante ma è solo una velocità media in un determinato intervallo di tempo

-si deve definire una **velocità istantanea** assunta istante per istante nel corso della reazione = stesso significato velocità ma si prende un intervallo infinitesimo (derivata della velocità della reazione)

$$\text{velocità istantanea} = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$$

**velocità iniziale** = è la velocità istantanea quando  $t = 0$ , cioè quando viene calcolata all'inizio della reazione senza variazione della concentrazione = velocità sarà pari a 0

le reazioni chimiche possono avvenire in sistemi in cui è presente una sola fase (reazioni omogenee) o più fasi (reazioni eterogenee)

--> la velocità di una reazione omogenea dipende da:

1. **natura dei reagenti** = in una reazione legami si rompono e altri si formano, la velocità dipenderà dalla natura chimica di questi legami e quindi dalla natura dei reagenti
2. **concentrazione dei reagenti** = man mano che la reazione avanza diminuisce la velocità perchè si consumano i reagenti
3. **temperatura**
4. dalla presenza di un **catalizzatore**
5. dalla **pressione** se ci sono specie in fase gas

--> la velocità di una reazione eterogenea dipende oltre che da i precedenti fattori anche da:

6. estensione della **superficie di contatto** = solido che reagisce con un gas, l'estensione sarà tanto più grande tanto quanto il solido sarà più finemente suddiviso  
-interfaccia più grande è un solido ridotto a polvere

## LEGGE CINETICA

studio cinetico di una reazione chimica consiste nella determinazione sperimentale della sua *legge cinetica*: essa è una espressione che lega la velocità di reazione alla concentrazione molare di uno o più reagenti elevata a un esponente che *non coincide necessariamente con il rispettivo coefficiente stechiometrico* della reazione globale

--> si studia sperimentalmente la reazione e poi si vede come la velocità dipende dalle concentrazioni = si ottengono equazioni differenziali, sono leggi cinetiche che descrivono come dipende la velocità di reazione = ogni reazione ha la sua legge cinetica

forma generale di una legge cinetica per una reazione globale:  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$v = k[A]^m [B]^n$$

k = costante di segno positivo: **costante di velocità specifica**  
m = ordine di reazione rispetto ad A  
n = ordine di reazione rispetto a B

m + n = **ordine globale di reazione** (ordine di uno stadio elementare coincide con la *molarità*)

m e n = presi singolarmente sono gli **ordini parziali della reazione**

--> le dimensioni di k dipendono dall'ordine globale di reazione

=> l'equazione cinetica espressa in questo modo dà una velocità di reazione sempre di segno positivo perchè fornisce la velocità di evoluzione del sistema

## TRATTAZIONE TEORICA

l'equazione di Arrhenius mostra che ad una T fissata, il valore di k e quindi della velocità della reazione, dipende fortemente dall'energia di attivazione ( $E_a$ )

--> a parità di condizioni una reazione con:

basso valore di  $E_a$  avverrà più velocemente di una reazione con  $E_a$  più alto

--> ciò portò Arrhenius ad interpretare il processo di reazione come il risultato della collisione fra due o più molecole, durante la quale alcuni legami si indeboliscono mentre altri si vanno formando

=> prima della definitiva formazione dei prodotti si ipotizza l'esistenza di uno stadio intermedio chiamato **complesso attivato**

-energia di attivazione intesa come l'energia che una molecola reagente deve possedere affinché la collisione con le altre molecole sia efficace al fine della formazione del complesso attivato, dato che non tutte le molecole sono dotate di una tale energia solo una frazione degli urti tra esse sarà efficace

ciò porta alla **teoria delle collisioni** :

essa porta alle stesse conclusioni a cui era giunto Arrhenius per via sperimentale

--> assumiamo che a seguito dell'urto si ha la reazione : se la reazione per avvenire ha bisogno di collisioni, più alta è la presenza di reagente maggiore è la quantità di collisioni nell'unità di tempo

frequenza urti aumenta con la concentrazione (frequenza degli urti = prodotto delle concentrazioni)

--> ma solo frazione degli urti trasforma il reagente in prodotto:

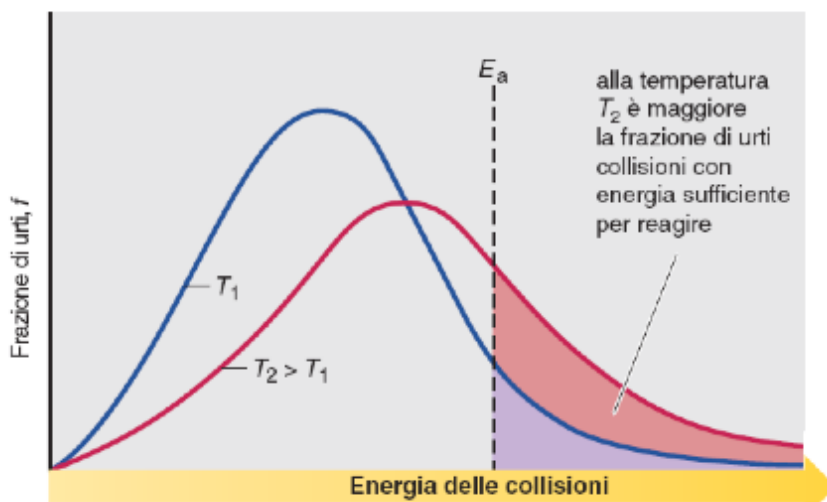
l'urto deve avere energia sufficiente per rompere i legami

-all'aumentare della T = aumenta sempre il numero di molecole che hanno un'energia maggiore o uguale di un dato valore, se quel valore è l'energia di attivazione, la frazione degli urti efficaci da un punto di vista energetico aumenta

-cioè la teoria delle collisioni prevede che all'aumentare della temperatura l'energia cinetica delle specie reagenti (quindi la frazione di urti efficaci) aumenti

=> la costante di velocità K cresce sempre all'aumentare della temperatura

-equazione di Maxwell e Boltzmann --> area sottesa dalla curva varia secondo fattore esponenziale :



$$e^{-E_a/k_B T}$$

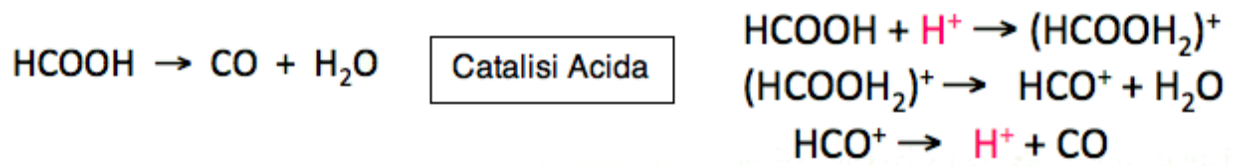
$k_B$  = costante di Boltzmann

a parità di  $E_a$  = all'aumentare del T --> aumenta la quantità di urti efficaci

a parità di T = all'aumentare dell' $E_a$  --> diminuisce la quantità di urti efficaci

si possono distinguere 3 tipi di catalisi:

1) **catalisi omogenea** = se catalizzatore e reagenti appartengono alla stessa fase



2) **catalisi eterogenea** = se catalizzatore e reagenti non appartengono alla stessa fase

-gli atomi o gli ioni che si trovano sulla superficie di un solido sono in uno stato diverso rispetto a quelli esistenti all'esterno, ciò provoca una particolare *reattività* della superficie nei confronti delle particelle esterne

-il processo mediante il quale avviene una reazione catalitica eterogenea può essere suddiviso in 5 stadi:

- (a) diffusione dei reagenti dalla fase fluida verso la superficie solida del catalizzatore
- (b) adsorbimento di uno o più reagenti
- (c) reazioni sulla superficie che coinvolgono almeno una specie adsorbita
- (d) desorbimento dei prodotti della superficie
- (e) diffusione dei prodotti dalla superficie solida verso il fluido

3) **catalisi enzimatica** = se il catalizzatore è un enzima che è una molecola strutturalmente complessa che catalizza reazioni di interesse biologico

- i.  $K_c$  molto grande ( $K_d \gg K_i$ ) = equilibrio risulta spostata verso i **prodotti**, la reazione smetterà di avvenire macroscopicamente quando si saranno formati tanti prodotti rispetto ai reagenti
- ii.  $K_c$  molto piccola ( $K_i \gg K_d$ ) = equilibrio risulta spostato verso i **reagenti**, sistema raggiungerà equilibrio quando ci sarà pochissimo prodotto e i reagenti saranno quasi puri
- iii.  $K_c$  intermedia = all'**equilibrio** sia reagenti che prodotti

=> all'equilibrio le velocità dirette e inverse di ogni stadio sono uguali

=> la resa della reazione sarà maggiore tanto più l'equilibrio sarà spostato verso i prodotti ( $K_c$  molto grande)

-se catalizzo la reazione diretta, catalizzo anche quella inversa = catalizzatore non sposta equilibrio, fa arrivare il sistema all'equilibrio più velocemente

per le reazioni che avvengono in fase gassosa è possibile utilizzare le **pressioni parziali** (p) delle singole specie invece delle loro concentrazioni: la **costante di equilibrio** viene indicata con  **$K_p$**

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{\left(\frac{p_C}{RT}\right)^c \cdot \left(\frac{p_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{RT}\right)^a \cdot \left(\frac{p_B}{RT}\right)^b} = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \cdot \left(\frac{1}{RT}\right)^{(c+d)-(a+b)} =$$

$$= K_p \cdot (RT)^{(a+b)-(c+d)} \quad \Delta v = (c+d) - (a+b)$$

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta v}$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta v}$$

$\Delta v$  = variazione del numero di moli di gas che si hanno durante la reazione (delta ni)



se  $\Delta v = 0$  --> allora  $K_p$  e  $K_c$  = adimensionali

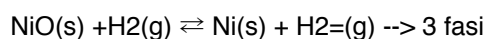
$K_c$  = sempre adimensionale

$K_p$  = dipende da atm, mol, litri --> è dimensionale

-se si ha più gas, una miscela è sempre sistema omogeneo e quindi una sola fase, mentre due solidi sono sempre 2 fasi

nsolidi = nfasì

ngas = 1 fase



## SPOSTAMENTO DELL'EQUILIBRIO CHIMICO

è possibile spostare l'equilibrio in un senso o nell'altro senza che il valore della costante di equilibrio cambi, modificando alcuni parametri:

1) **variazione del volume del sistema a T cost** = la reazione si sposta verso i prodotti

-l'applicazione del principio dell'equilibrio mobile comporta che l'aumento del volume del recipiente, a temperatura costante, provoca un aumento della quantità dei prodotti perchè il sistema all'equilibrio reagisce alla sollecitazione esterna (aumento volume) cercando di annullare o minimizzare l'effetto di quest'ultima  
--> la formazione di prodotti compensa l'aumento di volume del recipiente

-per le reazioni in cui il numero di moli dei reagenti è uguale a quello dei prodotti ( $\Delta n = 0$ ) la variazione del volume non influenza l'equilibrio chimico

2) **variazione della pressione del sistema a T cost** = la reazione si sposta verso i reagenti

-per la legge di Boyle sui gas ideali, la pressione è inversamente proporzionale al volume e quindi le conclusioni saranno opposte a quelle riportate prima per la variazione di volume :  
--> aumentando la pressione infatti comporta una diminuzione di volume

-per le reazioni in cui il numero di moli dei reagenti è uguale a quello dei prodotti ( $\Delta n = 0$ ) la variazione della pressione non influenza l'equilibrio chimico

3) **variazione di concentrazione dei reagenti o dei prodotti del sistema a T cost**

-aumentando la concentrazione dei prodotti lo spostamento avviene verso la formazione dei reagenti per rendere minimo l'effetto dell'aumento della concentrazione dei prodotti

-aumentando la concentrazione dei reagenti lo spostamento risulta opposto e in direzione dei prodotti  
--> se si hanno più prodotti (o più reagenti) se si aumenta la concentrazione di uno di essi quella dell'altro dovrà diminuire per mantenere la  $K_c$  costante

-a differenza delle variazioni di pressione e volume, una variazione di moli di una delle specie partecipanti all'equilibrio produce un suo spostamento anche per quelle reazioni con  $\Delta n = 0$

-solo le variazioni di temperatura alterano il valore di K (equazione di Van' t Hoff)

## VARIAZIONE DELLA TEMPERATURA

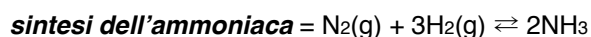
la variazione di temperatura influisce sul valore di K, si differenzia per reazioni:

1) **esotermiche** :

- a. aumento temperatura = favorisce la formazione dei reagenti e quindi si ha una diminuzione del valore della costante di equilibrio
- b. diminuzione temperatura = favorisce la formazione dei prodotti

2) **endotermiche** (comportamento opposto):

- a. aumento temperatura = favorisce la formazione dei prodotti e aumento costante d'equilibrio
- b. diminuzione temperatura = favorisce la formazione dei reagenti



reazione esotermica,  $\Delta H^\circ_{\text{reazione}} < 0$  diminuzione delle moli gassose

--> produrre ammoniaca = produrne di più, quindi dovremmo farla a 200K perchè ne produco di più ma troppo lentamente, si deve trovare compromesso = 600/700 K con un catalizzatore : compromesso tra aspetti termodinamici (equilibrio) e cinetici (velocità), pressione deve essere alta e più l'equilibrio si sposta verso destra, verso i prodotti = tra 200 e 300 atm

=> tanto *più forte* è l'acido HA, tanto *più debole* è la sua base coniugata  
 => tanto *più debole* è HA, tanto *più forte* è la sua base coniugata

esclusi i casi limite può capitare che ad un acido debole corrisponda una base coniugata abbastanza debole  
 => acido sarà tanto più forte quanto è più forte la base con cui reagisce

-ci sono alcuni acidi che sono troppo forti, completamente dissociati (acido cloridrico, iperclorico, nitrico) danno dissociazione completa, non c'è equilibrio  
 --> devo prendere una base più debole, per discriminare acidi troppo forti, devo fare reazione acido base con solvente diverso = reazioni irreversibili diventano reversibili  
 => non possono esistere in acqua acidi più forti di H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e basi più forti di OH<sup>-</sup>  
 cioè acidi che hanno una tendenza maggiore di H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> a donare protoni = **effetto livellante dell'acqua**

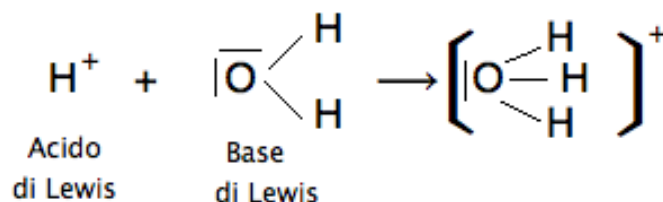
### TEORIA DI LEWIS

è un'altra teoria sulle reazioni acido-base formulata da Lewis e che pone alla base del comportamento acido-base il *trasferimento elettronico*:

- 1) acido di Lewis = sostanza capace di accettare una coppia di elettroni
- 2) base di Lewis = sostanza capace di donare una coppia di elettroni

--> l'acido deve avere un orbitale vuoto mentre la base un orbitale occupato da un doppietto elettronico, il tipo di legame tra acido e base è chiamato *legame dativo*

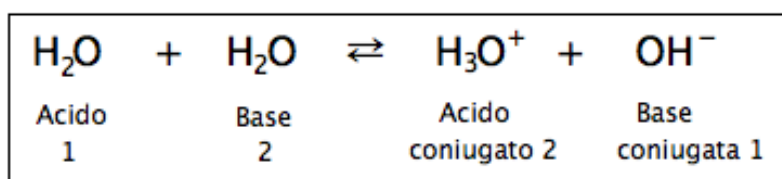
-un'applicazione di questa teoria fa capire alcune reazioni importanti come la formazione dello ione H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>



-o della reazione tra H<sup>+</sup> e NH<sub>3</sub> con formazione dello ione NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

### AUTOIONIZZAZIONE DELL'ACQUA

equilibrio di *autoionizzazione* (o autoprotolisi) dell'acqua, deve essere considerato quando si sciolgono in acqua uno o più soluti, e si può schematizzare:



--> il comportamento dell'acqua è anfotero poiché alcune molecole cedono un protone comportandosi da acido mentre altre lo accettano comportandosi da base

-se si considera una sostanza generica XO<sub>2</sub>H:

- 1) un comportamento *acido* = implicherebbe la rottura del legame O–H con formazione di ioni XO<sub>2</sub><sup>-</sup> e H<sup>+</sup>
- 2) un comportamento *basico* = avverrebbe con rottura legame X–O con formazione di ioni X<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup>

--> il verificarsi dell'uno o dell'altro dipende dall'energia dei legami X–O e O–H che a sua volta è legata alle caratteristiche chimiche di X

3) nel caso in cui le energie di questi legami siano simili si può avere fenomeno dell'anfoterismo = cioè la rottura può avvenire in entrambe le posizioni a seconda delle proprietà del solvente e/o della specie con cui si fa avvenire la reazione

-si può ricavare una costante, indicata con K<sub>w</sub>, che prende il nome di **prodotto ionico dell'acqua** ed equivale a 1,0 · 10<sup>-14</sup> alla temperatura di 25°C

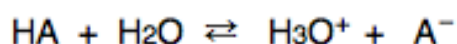
-K<sub>w</sub> aumenta con la temperatura perché il processo di autoionizzazione è endotermico (ΔH > 0)

$$K' [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$



$\alpha$  dipende dalla soluzione = se riduco la concentrazione dell'acido,  $\alpha$  aumenta e il grado di dissociazione è maggiore, l'acido si dissocia più facilmente

Generalmente per un acido debole si ha:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

acidi poliprotici = acidi con più di un protone che si può liberare  
ho tante K acide quanti sono gli H ionizzabili

man mano che si dissocia l'acido, la base coniugata che è sempre un acido, è sempre un acido più debole  
 $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$   
(completare con slide "acidi poliprotici")



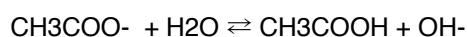
aggiungiamo acetato di sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) se è in soluzione acquosa è sotto forma di ioni acetato e ioni sodio, completamente dissociato  $\rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$

l'acetato reagisce con  $\text{H}_3\text{O}^+$  e si trasforma in acido acetico, consuma  $\text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow$  se retrocedo questo equilibrio verso sinistra, concentrazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminuisce e il pH diminuisce

se sciolgo in acqua solo l'acetato di sodio, ho una soluzione acquosa di ioni acetato e ioni sodio

soluzione 1 molare: 1M  $\text{CH}_3\text{COONa}$   
avrò una soluzione 1M =  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  e 1M =  $[\text{Na}^+]$

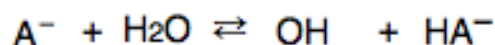
l'acetato in soluzione acquosa è una base debole ma non debolissima e in acqua reagirà dando: acido acetico e  $\text{OH}^-$



$$K_b = K_w / K_a (\text{CH}_3\text{COOH})$$

il pH risulterà basico = perchè acetato reagendo con l'acqua da ioni  $\text{OH}^-$  (il pH sale e va maggiore di 7, reazione di idrolisi)

Generalmente per una base debole:



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}^-]}{[\text{A}^-]}$$

1M NaCl (sale = completamente dissociato)

$[\text{Cl}^-] = 1\text{M}$   $[\text{Na}^+] = 1\text{M}$

Na non da protoni, e il  $\text{Cl}^-$  non si protona in acqua perchè è base coniugata di un acido troppo forte, e quindi è una base debolissima e non da idrolisi = il pH sarà neutro, cioè 7, perchè non ci sono reazioni acido base con l'acqua

--> i loro equivalenti sono uguali a:

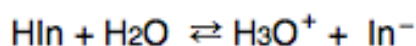
- 1) numero equivalenti di A =  $V_a \cdot N_a$
- 2) numero equivalenti di B =  $V_b \cdot N_b$

-al punto equivalente si può scrivere : numero equivalenti A = numero equivalenti B  
quindi si può ricavare la concentrazione incognita della soluzione titolata ( $N_a$ ) :  $N_a = (V_b \cdot N_b) / V_a$

-per sfruttare il principio della titolazione acido-base si devono utilizzare sostanze dette **indicatori** = che hanno la proprietà di cambiare colore a seconda del pH della soluzione e permettono di apprezzare il raggiungimento del punto equivalente

--> gli **indicatori acido-base** sono sostanze organiche solubili in acqua che si comportano come acidi o basi deboli e la cui forma dissociata ha un colore diverso da quella non dissociata

per un generico indicatore acido, HIn, in soluzione acquosa si scrive il seguente equilibrio, con costante:



$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

-il colore che la soluzione acquista dipende dal pH:

- 1) soluzione acida = equilibrio indicatore spostato a sinistra e prevale la specie HIn
- 2) soluzione basica = equilibrio spostato a destra e prevale la forma dissociata  $\text{In}^-$

--> ha un colore diverso da HIn

3) se  $[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$  si ha che il pH =  $\text{p}K_{\text{HIn}}$  quando avviene ciò si dice che l'indicatore **vira** e il colore che assume è intermedio tra quello di HIn e quello di  $\text{In}^-$

è opportuno parlare di **intervallo di viraggio** = poichè se la concentrazione di una specie è 10 volte maggiore dell'altra:

1.  $[\text{HIn}]$  10 volte maggiore  $[\text{In}^-]$  = quindi prevale il colore della forma HIn oppure
2.  $[\text{In}^-]$  10 volte maggiore  $[\text{HIn}]$  = quindi prevale il colore della forma  $\text{In}^-$

=>  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$

cioè la variazione di colore di un indicatore rilevabile visibilmente nella soluzione in cui esso è disciolto dipende dal valore della sua  $K_{\text{HIn}}$  ed avviene in un intorno del  $\text{p}K_{\text{HIn}}$  corrispondente ad un intervallo di 2 unità di pH

es: il bromotimolo che ha un  $\text{p}K_{\text{HIn}} = 7$  assumerà:

- colore della forma dissociata HIn ad un valore di  $\text{pH} \leq 6$
- colore della forma dissociata  $\text{In}^-$  ad un valore di  $\text{pH} \geq 8$
- colore intermedio tra i due ad un valore di  $\text{pH} = 7$

--> non per tutti gli indicatori si ha viraggio a  $\text{pH} = 7$ , ma dipende dalla sua  $K_a$

#### EQUILIBRI ETEROGENI IN SOLUZIONI

in una soluzione satura, esiste un equilibrio tra il soluto solido in eccesso e il soluto disciolto quando un soluto solido viene aggiunto gradualmente ad un solvente a temperatura costante ad un certo punto esso si deposita sul fondo senza sciogliersi perchè è stata raggiunta la saturazione

--> si è in presenza di un sistema eterogeneo costituito da due fasi = dalla soluzione e dal solido

se il soluto non è un elettrolita tra il solido separato come corpo di fondo e le sue molecole presenti in soluzione si stabilisce un equilibrio eterogeneo dinamico detto **equilibrio di solubilità**

=> la velocità di dissoluzione del solido è uguale a quella di ricristallizzazione = il numero di molecole che passano in soluzione nell'unità di tempo è uguale alle molecole che dalla soluzione si separano come corpo di fondo