



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 954

DATA: 05/05/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Orestano

MATERIA: Chimica

Prof. Grassini

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.**

CRESTANO SUSANNA

CHIMICA

prog. esercitazioni:

1. NOMENCLATURA (inorganica) e tav. periodico
2. MOLE, PESO MOLECOLARE
3. STECCHIOMETRIA
4. GAS
5. EQUILIBRI
6. SOLUZIONI I
7. SOLUZIONI II
8. ELETTROCHIMICA

9. REDOX (*)
10. TERMOCHIMICA
11. NOMENCLATURA (organica)
- 12.

Progettare il mondo molecolare

Lezione 1: Campi di applicazione della Chimica

Ingegnierizzare gli elementi: Strutture atomiche e molecolari

Lezione 2: Struttura atomica e ordine fra gli elementi

Sistema periodico, Modello di Rutherford, Peso atomico, Mole, Isotopi

Lezione 3: Struttura atomica: i modelli atomici, dalle orbite agli orbitali

Effetto fotoelettrico, Quantizzazione dell'energia, Modello di Bohr, Spettri atomici di emissione ed assorbimento, Principio di Indeterminazione, Orbitali, Configurazioni elettroniche

Evoluzione delle strutture atomiche e molecolari

Lezione 4: Costruire con gli atomi: strutture molecolari, orbitali molecolari e teoria delle bande

Regola dell'ottetto, Legame ionico, Legame covalente, Orbitali molecolari, Metodo del legame di valenza, Orbitali ibridi, Legami semplici, doppi, tripli, Composti aromatici, Fullereni, Legame metallico, Attrazioni deboli, Elettronegatività, Struttura e proprietà acqua, Attrazioni intermolecolari ed effetto sulle proprietà dei liquidi

Lezione 5: Stati di aggregazione della materia e passaggi di stato

Stati della materia e proprietà: solidi, liquidi, gas, plasma, leggi dei gas, caratteristiche e proprietà dei liquidi, dei solidi ionici, covalenti e metallici, passaggi di stato, diagrammi di stato, fluidi supercritici

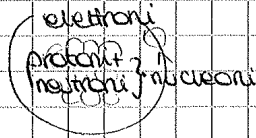
Lezione 6: La velocità delle reazioni e gli equilibri

Cinetica chimica, Velocità di reazione, Energia di attivazione, Equazione di Arrhenius, Equilibrio Chimico, Legge dell'azione di massa, Principio di Le Chatelier

LEZIONE 2 STRUTTURA ATOMICA

→ STRUTTURA ATOMICA E ORDINE TRA GLI ELEMENTI

- ELEMENTO → sostanza senza riferimenti al modello atomico, costituita dallo stesso tipo di atomo
 ATOMO →



un tempo considerato indivisibile e in gran parte composto da vuoto → se si compattasse Terra: cubo con $\ell = 78 \text{ m}$

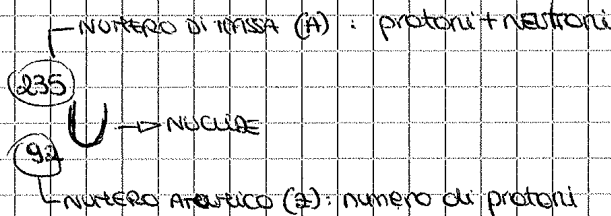
	massa	carica
protone	1	+1
neutrone	1	0
elettrone	$\frac{1}{1836}$	-1

il raggio minore delle orbite e' circa 100'000 volte r del nucleo
 L non collassa x repulsione elettrostatica

MOLECOLA → aggregato atomico tenuto insieme da legami chimici

- 1911 MODELLO DI RUTHERFORD

osserva che particelle che derivano dal decadimento radioattivo del radon attraversano l'oro; propone il modello di elettroni che ruotano intorno a protoni e neutroni più pesanti



Se l'atomo e' neutro e' uguale al numero di elettroni; elementi adiacenti sulla tavola differiscono di 1.

gli isotopi sono atomi dello stesso elemento che hanno ugual numero atomico e diverso numero di massa (vari il num. di neutroni nel nucleo).

es.: isotopi di H

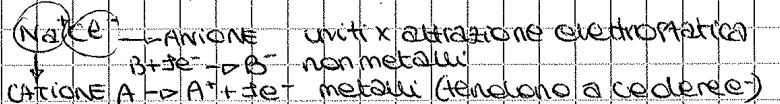
isotopo	composizione	percentuale	note
PROZIO ^1H	1 prot	99,984%	
DEUTERIO ^2H	1 prot + 1 neutr	0,016%	idrogeno pesante
TRIZIO ^3H	1 prot + 2 neutr; instabile		idrogeno radioattivo, usato come rallentatore della fissione nucleare (bolle a $\pm 0,4^\circ\text{C}$)

- alcuni elementi in natura si trovano aggregati in molecole BIATOMICHE, perché cercano di raggiungere l'ottetto →

Na , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2
sodio Fluoro cloro bromo iodio

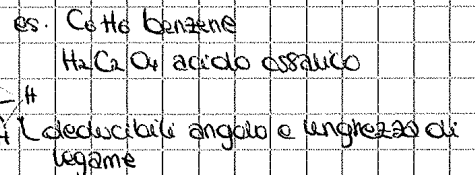
COMPOSTO → sostanza con più di un elemento

esempi di legami $\left\{ \begin{array}{l} \text{condivisione di } e^- \text{ (COVALENTE) come per } \text{H}_2\text{O} \\ e^- \text{ ceduti come nei sali } \end{array} \right.$



- FORMULA $\left\{ \begin{array}{l} \text{MINIMA o BRUTA esprime rapporto tra il num di atomi diversi nella molecola con numeri interi più piccoli possibili} \\ \text{es. } \text{CH} \text{ benzene} \end{array} \right.$

MOLECOLARE $\left\{ \begin{array}{l} \text{quali elementi e in che rapporto} \\ \text{legami} \\ \text{struttura geometrica} \end{array} \right.$
 DI STRUTTURA - SEMI STRUTTURA es. CH_4



LEZIONE 3 STRUTTURA ATOMICA 2

→ MODELLI ATOMICI

(a) THOMSON (1904)

atomo costituito da una carica positiva diffusa con all'interno corpuscoli negativi



(b) RUTHERFORD (1911)

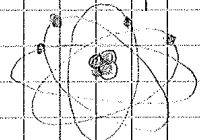
come esperimento, bombardò una lastra d'oro con particelle di ${}^4\text{He}^{2+}$ (2 protoni + 2 neutroni) ottenute dal decadimento radioattivo del radon, e poi analizzò il fascio su uno schermo scintillatore: il fascio non ha praticamente interazione con gli atomi dell'oro (senza incerti punti nei nuclei) - teorizza un atomo costituito principalmente da vuoto

RADON

part. α

lamina d'oro

schermo scintillatore (solfuro di zinco)

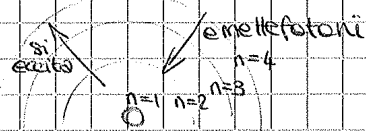


Il suo modello non funziona: se l'elettrone ruotasse solo intorno al nucleo, in 10^{-11} s dovrebbe perdere energia e venire attratto (secondo le teorie della fisica classica).

(c) BOHR (1913)

gli elettroni in un atomo possono esistere solo in stati stazionari di energia costante (non ne irradiano).

Ogni orbita corrisponde ad un livello di energia diverso; per Bohr sono circolari, mentre Sommerfeld ipotizza siano ellittiche.



Di conseguenza le energie degli elettroni sono QUANTIZZATE: variano la loro energia solo quando passano da uno stato stazionario all'altro:

- se si fornisce energia all'e⁻ in qta pari alla differenza di energia tra due stati stazionari, passa ad uno stato ad en. più alta: STATO ECCITATO
- se passa da uno stato a en. più alta (instabile) a uno a en. più bassa EMETTE UN FOTONE (un quanto di radiazione)

Nel 1900 Planck aveva già teorizzato la fisica quantistica → un corpo irradia energia in "pacchetti" detti QUANTI, la cui energia dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione

$$E = h \nu \quad \text{freq. radiazione}$$

$$h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

usata x rilevamento dei metalli pesanti

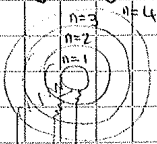
conferma della teoria di Bohr: SPETTROSCOPIA di ASSORBIMENTO ATOMICO

L'insieme radiaz. emesse da una sostanza

gli elementi sono atomizzati e bersagliati con radiazioni: x assorbimento atomico, l'intensità del raggio cala e viene collegata alla concentrazione dell'elemento

1. SPETTRO CONTINUO (o discreto) → arcobaleno (emissione di un solido) quello solare o di una lampada a incandescenza
spettro elettromagnetico del visibile: $4 \cdot 10^{14} - 7,5 \cdot 10^{14}$ Hz
L sostanza attraversata da fascio di luce bianca
2. SPETTRO DI EMISSIONE A RIGHE → righe colorate su sfondo nero (emissione idrogeno) e' emesso da sostanze gassose; le righe corrispondono a transizioni elettroniche fra stati (sostanza riscaldata e radiazioni attraverso un prisma)
3. SPETTRO DI ASSORBIMENTO → sfondo colorato e righe nere (assorbimento idrogeno)

ogni riga corrisponde ad una precisa λ e all'assorbimento di una certa energia



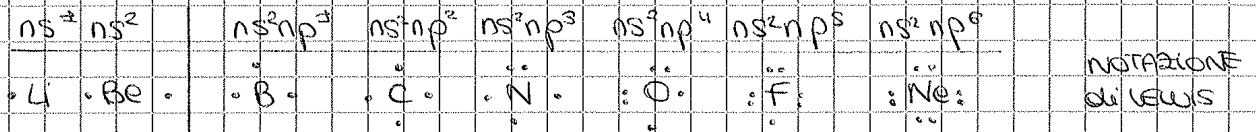
→ spiegazione degli spettri atomici per Bohr

spettro a righe
lunghezza d'onda

SABOIO ALLA FIAMMA: ossido metallici diversi, ottengo colori diversi; la fiamma eccitata gli e, emettono fotoni con diversa λ e quindi diversa energia (lampade al sodio o al mercurio...)

LEZIONE 4 STRUTTURA MOLECOLARE

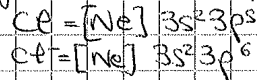
REGOLA DELL'OTTETO: un atomo tende a acquistare o perdere elettroni fino a che il suo livello più esterno è costituito da 8 elettroni



per la regola dell'otetto i metalli alcalini e alcalino-terrosi tendono a perdere elettroni e trasformarsi in cationi



gli alogeni tendono a acquistare elettroni e trasformarsi in anioni



classificazione elementi: a) METALLI (maggioranza): hanno una lucentezza caratteristica, sono duttili, malleabili e tutti solidi (tranne Hg). Tendono a formare cationi e cristalli azari in strutture compatte

reticolo cristallino di cationi tenuti insieme da e⁻ liberi:

- motivo per cui conducono corrente
- facilmente lussabili, non cambiano nulla variando la posizione dei piani

b) NON METALLI: sono cattivi conduttori di calore e elettricità tranne il carbonio (grafite); hanno strutture poco compatte e sono in gran parte gassosi. Tendono a formare anioni

c) SEMI-METALLI: hanno proprietà intermedie e sono solidi a temperatura ambiente

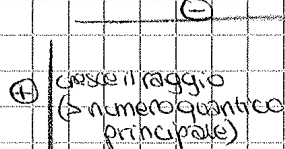
→ CARATTERISTICHE ATOMI

① RAGGIO ATOMICO: è inversamente proporzionale alla CARICA NUCLEARE EFFICACE (Z_{eff})

misura della carica positiva sentita da un e⁻ considerando l'attrazione del nucleo e lo schermo degli e⁻ sugli orbitali interni



il raggio atomico diminuisce lungo il periodo e aumenta lungo il gruppo

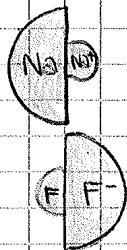


diminuisce perché aumentando i protoni nel nucleo aumenta l'attrazione e quindi la carica efficace anche se la schermatura è invariata

dall'alto in basso c'è un livello in più di elettroni interni che schermano efficacemente quelli esterni

i gas nobili hanno un raggio maggiore avendo l'otetto completo; F ha il raggio minimo

raggi ionici (stesso andamento r. atomici)



CATIONE: contrazione di volume dovuta all'aumento di carica positiva per perdita di elettroni (tutto l'ultimo livello energetico)

ANIONE: aumento di volume per diminuzione della carica effettiva

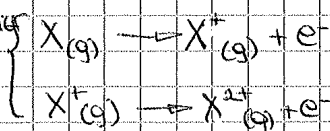
→ gli elementi di transizione non variano molto il raggio perché la Z_{eff} maggiore è bilanciata dallo schermo di e⁻ interni di tipo d

unità di misura $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm}$ (Angström)

↳ dipende da orbitale e attrazione del nucleo

② ENERGIA DI IONIZZAZIONE serve per strappare l'elettrone più debolmente legato ad un atomo (isolato) e portarlo a distanza infinita

REAZ. ENDOTERMICA (segno +)



en. di 1° ionizzazione (KJ/mol)

en. di 2° ionizzazione → è maggiore perché l'elettrone è rimosso da un catione

ELETRONEGATIVITÀ capacità di un atomo di attrarre maggiormente su di sé la carica elettronica di legame → la molecola risulta polare (non può venire misurata direttamente)



• **MULLIKEN**: media tra energia di ionizzazione e affinità elettronica

$$\text{elettroneg} = \frac{AE + EI}{2}$$
 ma l'AE è difficile da determinare

• **PAULING**: crea una scala basata sull'entalpia di legame, no unità di misura

$$|\chi(A) - \chi(B)| = 9 \pm 0.2 \sqrt{\Delta}$$
 L'elettronegatività correzione che lui misurava in electron volt, ora si misura in kilocalorie

$$\Delta = E(A-B) - \frac{1}{2} [E(A-A) + E(B-B)]$$

con A e B atomi che prendono parte ad un legame covalente

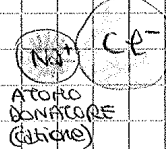
→ **LEGAMI CHIMICI** → conduzione / ridistribuzione di elettroni → tipo di e- usati x formare legami covalenti o ioni fa parte degli elettroni del guscio (o dei due gusci) più esterni

Le molecole si formano per aumento di STABILITÀ: se avvicinano due H, gli elettroni risentono anche dell'altro nucleo, vogliono orbitare intorno a entrambi i nuclei
 La loro distanza di equilibrio dipenderà dal loro raggio

l'aggregato avrà un contenuto energetico minore degli atomi singoli

① **LEGAME IONICO** attrazione elettrostatica tra ioni di segno opposto

*



ATOMO ACCETTORE (anione)

la formula è solo indicativa della proporzione di atomi dei 2 elementi

si forma tra atomi a sx della tavola (bassa EI) e a dx (alta AE: liberano molta energia diventando ioni)

SAL → cristalli ionici, molto fragili: spostando i piani si interrompe l'equilibrio.

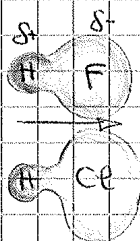
[motivo x cui si rompono le csa: di ossia patite, e' un solido ionico] 95%



avvengono tra atomi con differenza di elettronegatività > 1,7
 la presenza di ioni spiega come questo tipo di composti conduca corrente

② **LEGAME COVALENTE**

gli atomi raggiungono l'obiettivo mettendo in comune degli elettroni



• **OMOPOLARE** tra atomi uguali
 • **ETEROPOLARE**
 Acido fluoridrico (aq)
 Fluoruro d'idrogeno (g)

Acido cloridrico (aq)
 cloruro d'idrogeno (g)

momento $\mu_{HCl} < \mu_{HF}$

- differenza di elettronegatività minore

- Cl più grande di F

DIPLO ELETTRICO: sistema neutro, formato da 2 cariche elettriche -q e +q a una certa distanza d

Lil baricentro delle cariche negative è spostato verso l'atomo che ha più attrazione per gli elettroni

$$\mu = |q| d \quad [C \cdot m] \quad \text{momento dipolare}$$

↳ valore assoluto cariche per la loro distanza

direzione verso cui si spostano gli e- → $1 \text{ Debye} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$



H₂O se fosse lineare non sarebbe polare, i momenti si annullerebbero

gli orbitali sovrapposti provocano un aumento di densità di carica elettronica tra i nuclei → il legame covalente è un'alta regione ad alta densità di elettroni per la sovrapposizione degli orbitali atomici

↳ **valenza**: n° di e- che un atomo può condividere
 a seconda di quante coppie di elettroni vengono condivise, il legame può essere singolo o multiplo

↳ il legame triplo è più corto del doppio che lo è più del singolo
 hanno maggiore energia di legame

AX ₅	BIPIRAMIDE TRIGONALE		
AX ₄ E	TETRAEDRICA IRREGOLARE		
AX ₃ E ₂	PIANA AT		
AX ₂ E ₃	LINEARE		
AX ₆	OTTAEDRICA		
AX ₅ E	PIRAMIDALE TETRAGONALE		
AX ₄ E ₂	QUADRATA PIANA		

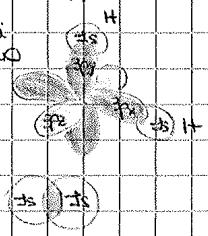
③ TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA (Valence Bond) → da info sulle energie di legame

Il legame covalente tra due atomi consiste nella sovrapposizione di due orbitali atomici occupati da singoli elettroni con spin antiparalleli

↳ gli atomi coinvolti dovranno avere elettroni spaiati

Il legame è tanto più forte e stabile quanto più si sovrappongono gli orbitali atomici; se è singolo, indica la sovrapposizione di una coppia di orbitali

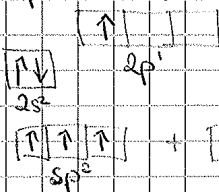
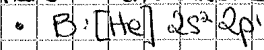
es. H₂ sovrapposizione di idrogeno
S: [Ne] 3s² 3p⁴



1s e 1s si sovrappongono di più che 3s e 3p: il loro legame è più forte

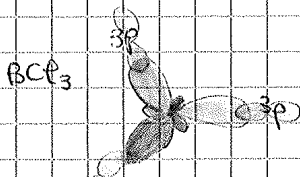
H₂

se ha solo una casella occupata in 2p

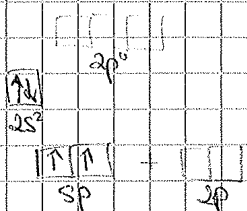
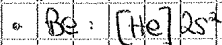


il boro normalmente forma 3 legami: per Lewis non si spiega come mai non completa l'ottetto

si formano 3 orbitali ibridi sp^2 disposti a 120°

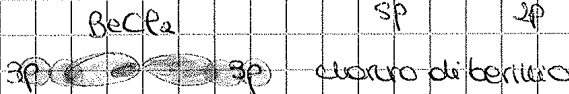


se ha 2p vuoti

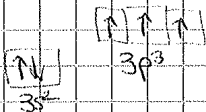
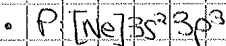


per formare legami covalenti, un elettrone va promosso in un orbitale 2p

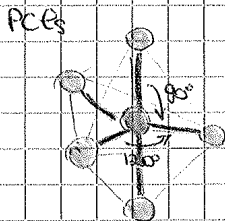
2 orbitali ibridi sp disposti a 180°



l'ibridazione non è limitata agli orbitali s e p, basta solo che gli orbitali da combinare abbiano energie poco diverse tra di loro (si possono usare i d solo dal 3° periodo). Generalmente i non metalli (p, s...) hanno orbitali ibridi formati dalla combinazione di orbitali con lo stesso numero quantico principale, e anche gli alogeni. Invece per i metalli di transizione si usano gli orbitali (n-1)d, che hanno energie poco diverse da ns e np

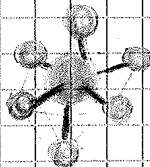
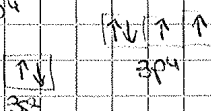


5 orb. ibridi



può così formare 5 legami

i 5 orbitali non sono isocenergetici

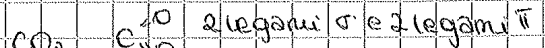


gas isocantex apparecchi ad alta tensione

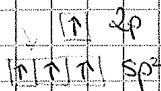
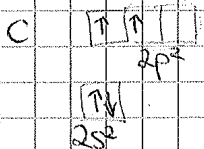
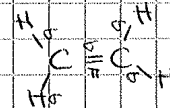
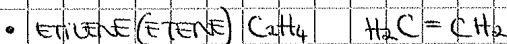
[per formare un legame σ abbiamo una quasi sempre orbitali ibridi, per quello π usa orbitali p o d]

legami multipli:

può formare due doppi legami



② doppio



quando nella molecola c'è un doppio legame, cura solo due dei 3 orbitali p per formare 3 orb. ibridi sp^2 (3 σ)

per formare il legame π

una parte è data dalla sovrapposizione di sp^2 l'altra dalla sovrapposizione dei due p non ibridati

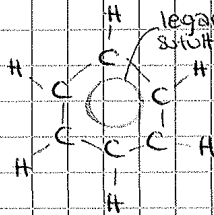
la rotazione è impedita dalla struttura della molecola

CO_2 $C \equiv O$
 un σ e 2 π per legame
 $2s^2 2p^2$
 $2s^2 2p^2$
 $2s^2 2p^2$

molecole non usuali:

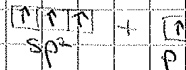
composti organici $\left\{ \begin{array}{l} \text{alifatici} \\ \text{aromatici} \end{array} \right.$

• C_6H_6 BENZENE



legame delocalizzato
svolta la molecola

C: $2s^2 2p^2$



ciascun C ha 3 orbitali sp^2 e un orbitale p :

- un sp^2 serve per H, gli altri per 2C
- i 6 p con un solo elettrone non formano 3 legami doppi perché non c'è motivo che scelgano quello alla loro dx o quello alla loro sx per legarsi: creano una coniugazione ad ANELLO (anello BENZENICO) in π

rende la molecola planare e conduttrice

identificata da KekuLÉ ma la struttura può essere

avanzano però 3 ulteriori legami, che saranno doppi



soddisfano entrambe i requisiti

↳ RISONANZA

la struttura può avere due formule che sono in risonanza tra loro; la molecola è un ibrido di RISONANZA: possiede le caratteristiche di entrambe le strutture ma non può venire descritta da nessuna delle due

ogni volta che non si hanno motivi per cui la formazione fissa di un doppio legame in una posizione sia preferita

infatti le energie di legame e le lunghezze di C-C sono a metà tra legame doppio e singolo

↳ PCB (policlorurati bifenilici) tossici e volatili, quercina

NAFTALENE 2 anelli

ANTRACENE e FENANTRENE 3 anelli

PIVA (polinucleari aromatici)

molto stabili e difficili da distruggere

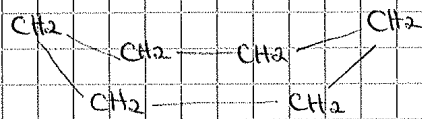
↳ in tutti i composti in cui C fa legami singoli

• C_6H_{12}

ibridazione sp^3



cicloesano



2 legami σ con 2C e 2 σ con H

molecole basate sull'anello benzenico senza limiti di dimensioni

① GRAFITE sp^2

solido a piene; ciascun atomo non satura tutti i legami \rightarrow conduce (orizzontalmente, no sotto di un piano all'altro). negli elettrodi si usa la grafite in polvere per una Area superficiale $>$

② DIAMANTE sp^3

cristallo, si forma solo sotto alte pressioni; la sua durezza e dovuta ai legami di C

↳ FULLERENI nano tubi di carbonio, sfere cave

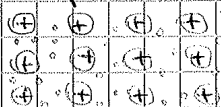
③ LEGAME METALLICO

↳ brillano per interazione tra luce e e- della superficie

proprietà dei metalli:

- uccentezza
- conducibilità elettrica e termica
- duttilità \rightarrow riducibili in fili
- malleabili \rightarrow laminabili

deformabili plasticamente



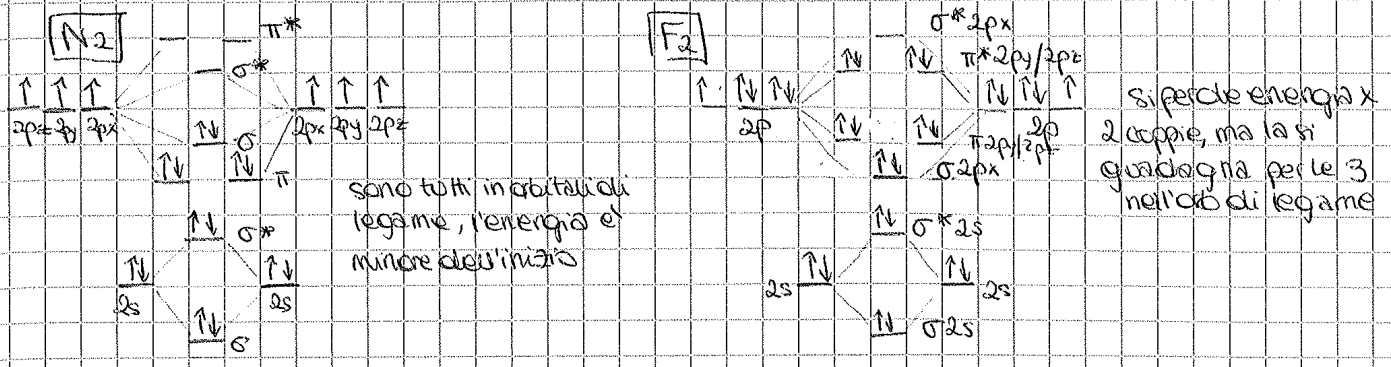
la presenza di e- mobili \rightarrow lo sono perché si può modificare la posizione dei piani che li compongono

le leghe molloiscono il metallo, riducendolo la deformazione

2 possibili modelli per descriverli:

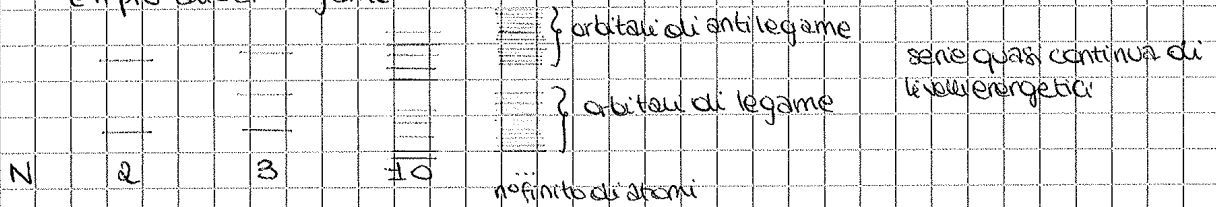
① MODELLO A GAS DI ELETTRONI

reticolo di ioni positivi immersi in un mare di elettroni liberi di muoversi (GAS DI FERRE) che lega i vari atomi; gli e- sono quelli di valenza e nel caso dei metalli di transizione, possono anche essere di tipo d e f.

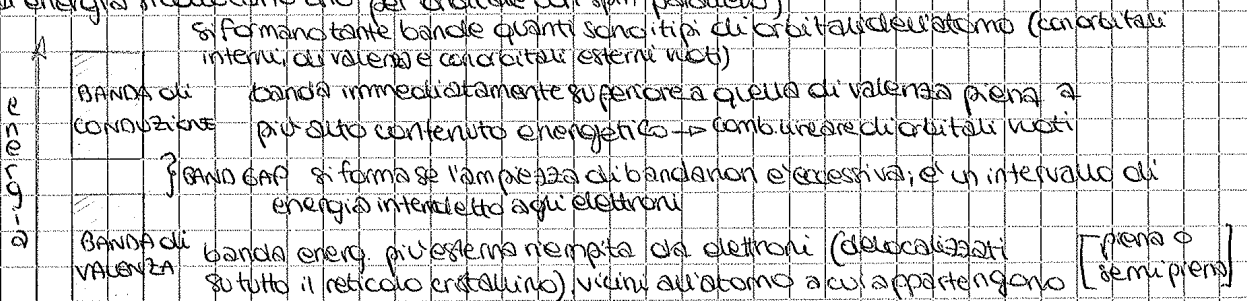


(B) MODELLO A BANDE

in metalli hanno strutture cristalline in cui ogni atomo e' circondato da 8 o 12 atomi -> non fanno legami covalenti perche' sarebbero troppi, e nemmeno ioni perche' sono tutti dello stesso tipo. L sono come molecole giganti in cui gli orbitali molecolari sono estesi a tutti gli atomi del cristallo. aumentando il numero di atomi, diminuisce la distanza tra i livelli energetici degli orbitali: se il numero e' molto grande si ottiene una BANDA DI ENERGIA quasi continua. L si avra' una grande differenza di energia tra il piu' basso orbitale molecolare legame e il piu' alto anti-legante.



quando le distanze tra atomi diminuiscono, si formano tanti livelli energetici quanti sono gli atomi che costituiscono la molecola; gli orbitali molecolari della banda vengono riempiti a partire da quello che ha meno energia da 2 elettroni antiparalleli (quando ce ne sono di piu' con ugual energia si collocano uno per orbitale con spin parallelo).

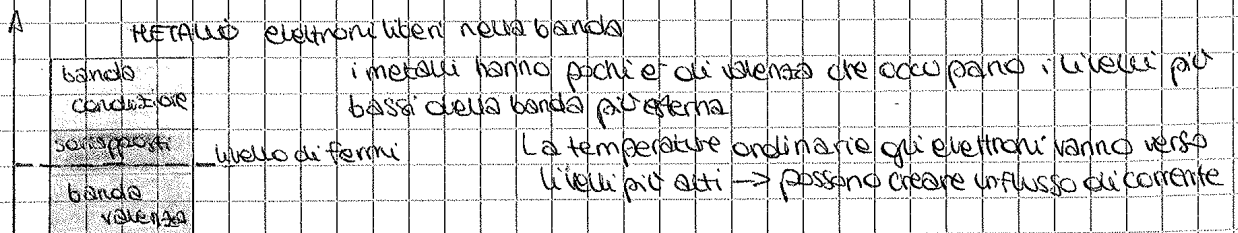


tutti i livelli di energia piu' bassi sono occupati. L'energia di Fermi e' quella dello stato quantico piu' alto occupato. L'allo OK la mezza banda inferiore e' piena; il livello piu' alto occupato e' detto 'livello di Fermi' e la corrispondente energia di Fermi; a temperatura ambiente una certa frazione di elettroni viene eccitata e va nei livelli vuoti sopra tale energia.

Se una banda e' parzialmente piena, la distribuzione statistica di Fermi-Dirac afferma che la banda e' piena per meta' solo a T=0 K. La temperatura superiore, per eccitazione termica gli e- occupano livelli superiori.

$$[T(K) = T(C) + 273,15]$$

Conduttori e isolanti:



La temperatura ordinaria gli elettroni vanno verso i livelli piu' alti -> possono creare un flusso di corrente. L se la banda di valenza e' semipiena gli elettroni possono muoversi; se c'e' una banda di conduzione vicina, possono saltare da una banda all'altra.

(Li) $1s^2 2s^2$ banda di valenza semipiena (Fe) $1s^2 2s^2$ banda di valenza piena, ma sovrapposta a quella di conduzione.

→ FORZE DEBOLI DI ATRAZIONE TRA MOLECOLE

He dovrebbe stare sempre gas, ma se lo si comprime e raffredda si creano interazioni tra gli atomi vicini

(A) FORZE DI VAN DER WAALS forze di attrazione tra molecole neutre

(A) FORZE DI DISPERSIONE DI LONDON (tra molecole neutre non polari) dipoli istantanei indotti: gli elettroni, spostandosi continuamente intorno ai nuclei, possono essere per poco in posizione asimmetrica; la distorsione fa della molecola un dipolo istantaneo che, interagendo con molecole neutre, le fa diventare dipoli indotti



più la molecola è polarizzabile, più le forze che si instaurano a causa dei dipoli sono forti

le forze sono molto deboli: hanno interazioni a corto raggio

alta pressione
la temperatura bassa non scompaiono subito

POLARIZZABILITA' = facilità con cui un atomo o una molecola può diventare un dipolo; è elevata per molecole grandi e con un gran numero di elettroni → quelli esterni sono attratti con meno forza e quindi più spostabili

queste forze giustificano che le sostanze apolari abbiano diversi punti di ebollizione e fusione

L' per esempio da Cl_2 a I_2 aumenta la massa molecolare e quindi anche il punto di ebollizione: sono più facilmente di poli quelle più grandi, l'interazione fa sì che le molecole stiano più vicine → ci va più energia per farlo bollire e diventare gas

(B) FORZE DIPOLO PERMANENTE - DIPOLO INDOTTO [ione - dipolo]

i dipoli si orientano in base alla carica dello ione, distorcendo la propria e venendo attratti; l'energia dell'interazione dipende da:

- carica dello ione
- momento del dipolo
- distanza ione-dipolo

$$E \propto \frac{q \mu}{d^2}$$

sono sempre forze a corto raggio, e giustificano la solubilità dei composti ionici in liquidi polari



solvatazione: interazione tra soluto e solvente che porta le singole molecole di soluto disciolto a circondarsi di molecole di solvente

H₂O: dipolo permanente (polare) si orienta opportunamente intorno al sale

la solubilità nei composti a polari (come l'olio), invece, è molto bassa

(C) FORZE TRA DIPOLI PERMANENTI

sono più deboli delle forze ione-dipolo e più forti di quelle di London; giustificano le interazioni di fase (ebollizione, fusione...), la viscosità dei liquidi e la tensione superficiale

L' per esempio la molecola di H₂O è un dipolo permanente; queste interazioni ne rendono la superficie un piano per oggetti molto leggeri: le molecole vicine e sottostanti attraggono quelle più esterne

motivi per cui le molecole sono di p. permanenti/istantanee:

fattori geometrici, per cui il momento di dipolo può essere nullo (come x il tetracloruro di carbonio) o meno (cloroformio: molecola polare)

differenza di elettronegatività; per esempio H₂F è un dipolo permanente perché F ha un'elettronegatività molto alta

L' molto F è piccolo, le distanze sono ridotte e quindi le interazioni più intense

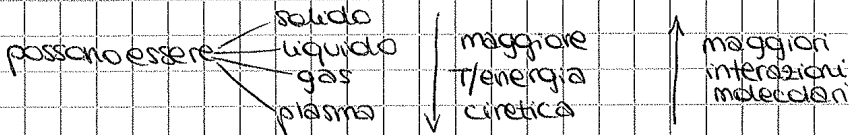
(D) LEGAME A IDROGENO si crea tra molecole in cui H è legato a elementi molto elettronegativi, O, N, F (e piccoli)

L' no H₂C perché non è abbastanza piccolo, e l'attrazione è a corto raggio

può anche essere intramolecolare nel DNA o nelle molecole organiche

LEZIONE 5

→ STATI DELLA MATERIA



- allo stato solido il corpo ha forma e volume propri, ed è geometricamente ordinato; gli atomi vibrano, se non a temperature prossime agli 0 K
 - allo stato liquido le particelle hanno maggiore energia cinetica, e quindi urti; il corpo ha solo volume proprio
 - nel gas la coesione tra particelle è trascurabile, non si hanno né volume né forma propri
 - nel plasma le molecole sono dissociate in atomi, ioni ed elettroni: non c'è più equilibrio nel nucleo dell'atomo
- ↳ gas ad elevata energia

GAS

lo stato gassoso è caratterizzato da:

- volume (del contenitore): $\neq 0 \text{ m}^3 = \neq 0$
- PRESSIONE collisioni delle particelle contro il recipiente, e' la forza che agisce per unità di superficie

$$P = \frac{F_{\perp}}{S} \quad [P] = \frac{N}{m^2} = Pa$$

conversione: $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ torr/mmHg}$$

↳ pressioni l'atmosfera media su 1 cm^2

- TEMPERATURA misura della tendenza del calore ad abbandonare un corpo (cinetica traslazionale e vibrazionale)

	CELSIUS	FAHRENHEIT	KELVIN
fusione ghiaccio	0°C	32°F	273 K
ebolliz. H ₂ O	100°C	212°F	373 K

$$^{\circ}C = \frac{(^{\circ}F - 32)}{1,8}$$

$$^{\circ}F = 32 + 1,8^{\circ}C$$

$$^{\circ}K = ^{\circ}C + 273,15 \rightarrow \frac{1}{273,16} \text{ della temperatura termodinamica del punto triplo dell'acqua } (-273,15^{\circ}C + 0,01^{\circ}C)$$

→ GAS IDEALI

corrispondono ad un modello in cui si hanno:

- volume delle particelle trascurabile rispetto al volume del contenitore (puntiformi)
- le particelle non hanno interazioni tra loro, e i loro urti contro le pareti del recipiente sono elastici (trasferimento q. lo' moto: impulso)
↳ la velocità resta invariata nel tempo
- il movimento delle particelle è continuo e casuale
↳ la pressione dipende da F_{\perp} media e concentrazione gas

i gas si avvicinano a questo modello a temperature elevate e basse pressioni

ai gas non possono venire applicate le leggi della meccanica classica: bisogna considerare i valori medi di alcune grandezze, come velocità ed energia cinetica ($E = \frac{1}{2} m v^2$)

$n \cdot A$ velocità partic. ↳ vel. quadratico med. media

dipende dalla temperatura; a t uguale $\langle E_k \text{ medio} \rangle$ è la stessa per tutti i gas

④ LEGGE DI AVOGADRO

$pV = nRT$ equaz. di stato dei gas ideali

$V = kn$ se T, p costanti — volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di temperatura e pressione contengono lo stesso numero di molecole

numeri uguali di molecole di gas diversi nelle stesse condizioni di temperatura e pressione occupano volumi uguali

se $p = 1 \text{ atm}, T = 273,15 \text{ K}$ e $n = 1 \text{ mol}$, $V_m = 22,41 \text{ l}$

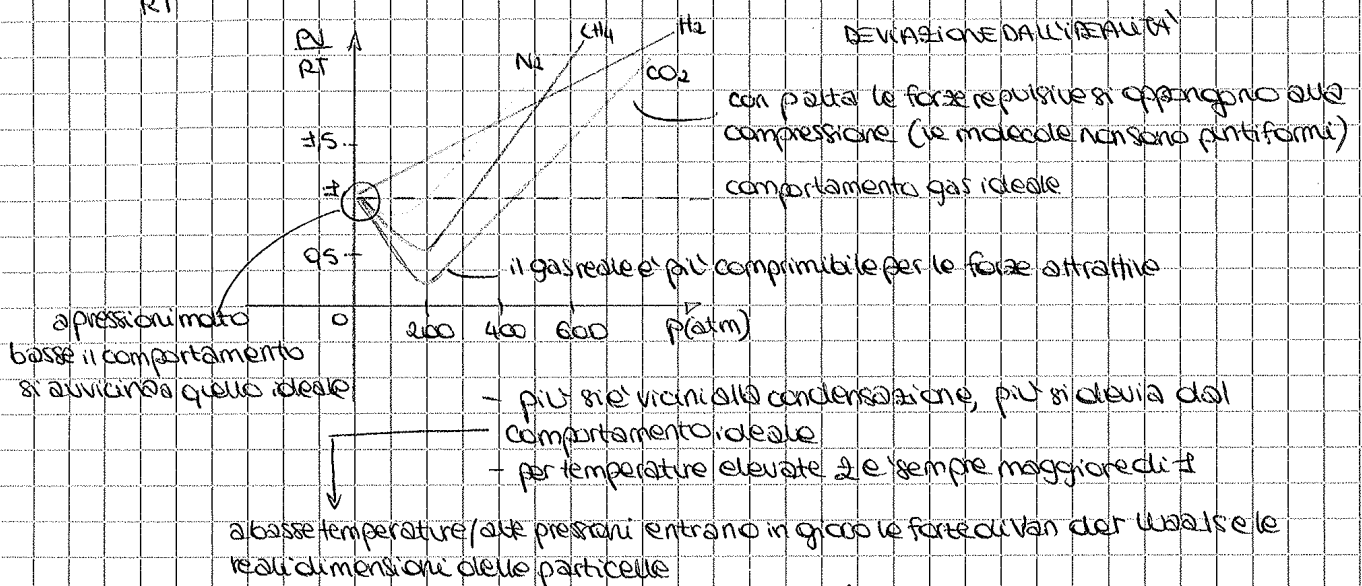
VOLUME MOLARE: volume di una mole di gas in condizioni standard

$R = 0,0821 \text{ atm} \cdot \text{l} / \text{mol} \cdot \text{K}$

→ GAS REALI

per verificare se un gas si comporta idealmente, bisogna calcolare il fattore di comprimibilità Z

$Z = \frac{pV}{RT}$ — per una mole di gas ideale è sempre uguale a 1



EQUAZ. DI VAN DER WAALS

$(P + \frac{a^2}{V^2}) (V - nb) = nRT$ correzioni rispetto al modello ideale

- con $(V_{reale} - nb)$ si sostituisce V_{ideale} : bisogna tener conto del volume occupato dalle singole particelle
- con $(P_{reale} + \frac{a^2}{V^2})$ si sostituisce P_{ideale} : si considerano i gas solo a pressioni non molto alte e quindi entrano in gioco solo le forze attrattive e non ancora quelle repulsive. la pressione dipende dalla densità del gas (ρ , con n numero di moli) ma anche dalle particelle che circondano quelle che urtano la parete, quindi di nuovo dalla densità — $\rightarrow \frac{n^2}{V^2}$ Poiché è un fattore legato al singolo gas

Le molecole urtano meno perché richiamate dalle forze attrattive in molecole come H_2O che ha il legame a idrogeno, a e b hanno valori molto alti

al basse pressioni le distanze sono abbastanza grandi (a/V^2 quasi nullo); a pressioni medie il volume diminuisce abbastanza da far sentire il peso del fattore di correzione. A pressioni molto alte b non è più trascurabile

⑧ **LEGGI DI HENRY**: a temperatura costante la solubilità è direttamente proporzionale alla pressione che il gas esercita sulla soluzione

$$p = Kx$$

frazione molare del gas disciolto

↳ pressione parziale del gas sopra la soluzione
(K varia di gas in gas)

la velocità con cui un gas entra in soluzione o si libera, varia in funzione della differenza delle pressioni (esterna e interna) e di pendenza della composizione chimica e del tipo di liquido.
Se si decomprime velocemente un gas si formano bolle → sta ppate un bottiglia

per es. scendendo in un'immersione azoto e ossigeno aumentano la pressione parziale e si trasferiscono dai polmoni al sangue, in risalita l'azoto torna in forma di gas e può causare embolie se non si rispettano i giusti tempi.

LEZIONE 6

LIQUIDI

sono dotati di volume proprio, ma assumono la forma del recipiente che li contiene; le forze intermolecolari sono a metà tra quelle di solidi e gas → le particelle possono traslare e scorrere pur rimanendo con un ordine a lunga distanza di pochi diametri molecolari

↳ hanno una bassa comprimibilità: più aumenta la pressione, più le nuvole elettroniche dei vari atomi si respingono

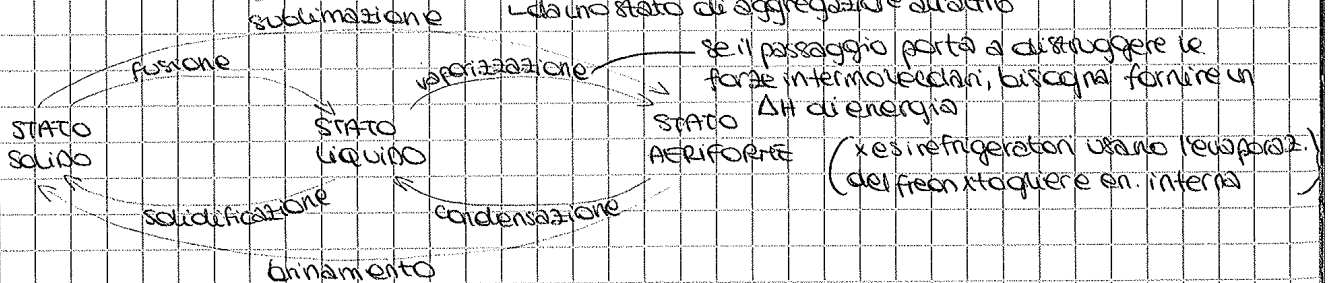
caratteristiche: a) **viscosità**: grandezza che misura la resistenza allo scorrimento, dovuta alle forze di coesione interna del fluido; il vetro, solido amorpho, è paragonabile ad un fluido di viscosità elevatissima: non ha avuto un tempo sufficiente di raffreddamento per ordinarsi (SiO₂, ha una struttura molto polare).

↳ motivo per cui si forma il menisco concavo (se prevale l'adesione al recipiente, H₂O) o convesso

Si misura con il viscosimetro, che analizza il tempo di transito in un capillare noto, diminuisce con l'aumento della temperatura, perché l'energia cinetica contrasta le forze intermolecolari

b) **TENSIONE SUPERFICIALE**: sulla superficie del fluido le forze intermolecolari non vengono bilanciate da ogni lato, hanno una risultante diretta verso l'interno; per questo la superficie tende ad diventare più piccola possibile (per questo le gocce sono sferiche).
la bagnabilità dipende invece dalla natura chimica della superficie: H₂O bagna superfici polari, e l'acqua, se riscaldata, bagna meglio per diminuzione della tens. superf. -
↳ i detergenti hanno testa polare e coda a polare (idrofoba) idrocarburica

→ **PASSAGGI DI STATO** (o transizioni di fase)



quasi ogni sostanza (no lo zucchero, ad esempio) può esistere nei tre stati per diversi valori di T e P

un tipo di **DIAGRAMMA** di stato può essere la CURVA di riscaldamento di un solido, che viene analizzato a pressione costante, ma variando la temperatura con lo scorrere del tempo

↳ serve per vedere i campi di esistenza di ogni stato di aggregazione e vedere per quali valori di P e T coesistono più stati in equilibrio

separazione di sostanze

ESTRAZIONE: consiste nel separare sostanze da una matrice per mezzo di un solvente (usato per filtrare il the e il caffè)

La CO₂ supercritica viene usata per estrarre caffeina o nicotina, se fatta passare attraverso caffè o tabacco

↳ utilizzata come vasocostrittore

MACERAZIONE: consiste nel trattare con solventi le sostanze per estrarne componenti a temperatura ambiente, è un processo molto più lento

→ soluzioni sistemi omogenei costituiti da un solvente e uno o più soluti

In caso di soluzioni solide, il soluto può essere gassoso o liquido: un esempio sono le leghe, come quelle di rame/zinco o ferro/carbonio (sostituzionale) (interstiziale)

le soluzioni possono essere **crystaline**, cioè con proprietà identiche in ogni loro punto, o **eterogenee**, quando ciò non accade.

La solubilità è la quantità massima di soluto che può esser sciolta in una determinata quantità di solvente

↳ dipende se la reazione è eso o endotermica
 ↳ varia al secondo della temperatura, ma non è detto che lo faccia in modo direttamente proporzionale; a T costante lo è però anche la solubilità (di soluto T > solubilità > endotermico)

una soluzione in cui è disciolta la massima quantità possibile di soluto è detta **SATURA**; se si aggiunge ulteriore soluto, va a formare il corpo di fondo.

la solubilità di un gas in un liquido cala con l'aumentare della temperatura: dipende dalla pressione parziale sulla soluzione

LEGGE DI HENRY

$$C_p = K P_g$$

l'aumento di solubilità è direttamente proporzionale all'aumento di pressione

↳ dipende da temperatura e rapporti tra solventi e soluti

soluzioni acquose: bisogna esprimere la **CONCENTRAZIONE**, cioè la quantità di un componente rispetto ad un altro

1) **molalità** $n = \frac{\text{no. moli soluto}}{\text{volume in litri di soluzione}}$ [mol/l]

moli per litro di soluzione

2) **molalità** $m = \frac{\text{no. moli soluto}}{\text{massa in kg di solvente}}$ [mol/kg]

es. quando si inserisce NaCl in H₂O, le molecole d'acqua orientano la loro parte negativa verso gli ioni Na⁺ e la parte positiva verso Cl⁻, portando alla distruzione del reticolo cristallino (gli ioni si legano ad un certo numero di molecole di H₂O di solvatazione).

Se invece si volesse sciogliere il benzene, che è apolare, in H₂O (polare) non si forma soluzione, dato che il **STRUTTURA SCIENTIFICO** il **STRUTTURA** → se no non si crea alcuna interazione tra soluto e solvente; la miscelabilità dipende dalla compatibilità chimica

TENSIONE DI VAPORE: pressione dovuta alle molecole di vapore sul liquido stesso all'equilibrio tra liquido e vapore

quando si mettono due contenitori con un solvente da una parte puro e dall'altra con un soluto in un recipiente chiuso, dopo un po' di tempo il volume del liquido puro diminuisce e quello della soluzione aumenta.

↳ questo perché la tensione di vapore di una soluzione è sempre minore di quella del solvente puro; una certa quantità di particelle si trasferisce nel recipiente con la soluzione per bilanciare

↳ soluto non elettrizzato, soluzione sufficientemente diluita, soluto trascurabile

LEGGE DI RAULT

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

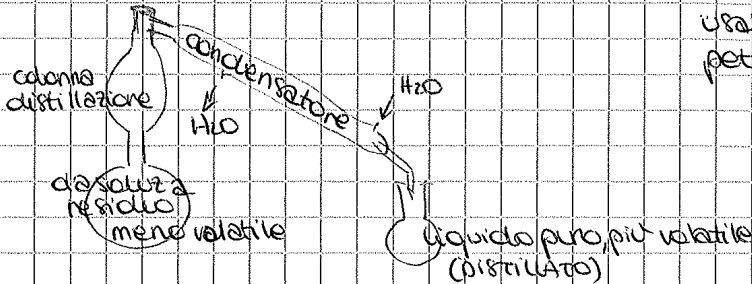
↳ tens. vapore solvente
 $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n+N}$ - moli soluto / moli solvente
 ↳ tens. soluzione

la tensione di vapore di una soluzione ideale, cioè in cui le interazioni soluto-solvente sono trascurabili rispetto a quelle soluto-soluto o solv-solv, è pari alla somma delle tensioni dei componenti moltiplicate per la propria frazione molare

distillazione frazionata

nel caso in cui il soluto ha volatilità non trascurabile rispetto al solvente ed è perfettamente miscelabile con esso, la composizione dello stato liquido è diversa da quella dello stato vapore. La distillazione frazionata è usata per separare i componenti

La fase vapore si arricchisce del componente più volatile tramite condens/evaporazioni successive: alla fine la fase vapore sarà solo del comp. più volatile e quella liquida dell'altro



usata per distillare in colonne il petrolio grezzo in gasolio/cherosene/di...

[$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ = miscela frigorifera: produce del ghiaccio per via chimica]

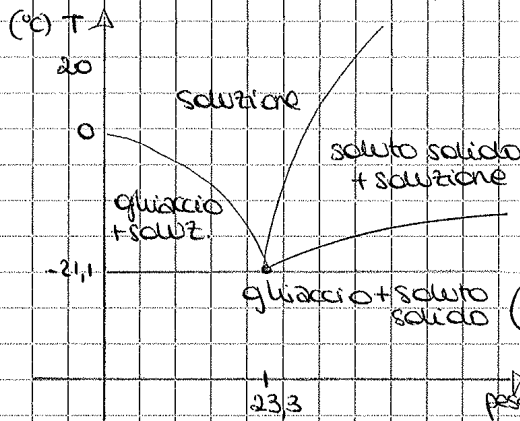


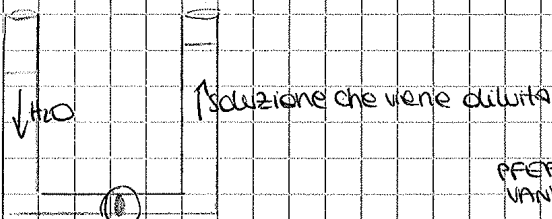
diagramma $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

pt. EUTETTICO: in equilibrio due fasi solide, ghiaccio e soluto, e una liquida, soluzione.

formato da due fasi solide con compos. molecolare uguale a quella della soluz.

osmosi

processo spontaneo che tende a diluire la soluzione più concentrata, cioè a ridurre la differenza di concentrazione



la pressione necessaria per ostacolare il flusso attraverso la membrana è la pressione osmotica → dipende dal n° di particelle del soluto

PEFFER e VAN'THOFF

$$\Pi V = nRT$$

L. press. osmotica

$$\Pi = \frac{n}{V} RT$$

molarità

membrana semipermeabile che permette solo il passaggio delle molecole di H_2O

se si applica alla zona a concentrazione maggiore una pressione che superi quella osmotica, si ha osmosi inversa

L'acqua si filtra l'acqua con una membrana che trattiene da un lato i soluti; le membrane usate per desalinizzazione o rimozione degli inquinanti sono di POLIAMMIDE

soluz. con uguale pressione osmotica sono dette isotoniche

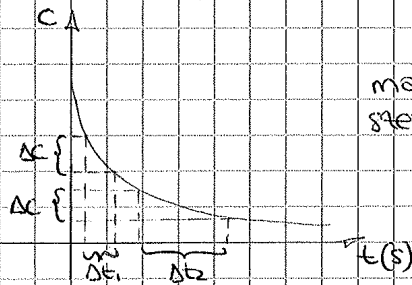
L'acqua devono essere rispetto al sangue le soluzioni saline delle flebo, se no i globuli rossi si restringerebbero (ipertonica) o esploderebbero (ipotonica); processo usato per l'emodialisi

la velocità istantanea si ottiene facendo tendere Δt a zero $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

In un diagramma di concentrazione in funzione del tempo, sarà uguale al valore della pendenza della retta tangente in quel punto al grafico.

Se $t=0$, v ist. sarà la velocità iniziale

la reazione diventa più lenta man mano che la concentrazione dei reagenti diminuisce



man mano che la reazione avanza, per avere la stessa Δc ci vanno intervalli di tempo più lunghi

reazione di 1° ordine (rispetto ad A) velocità proporzionale alla concentrazione dei reagenti
 $A \rightarrow$ prodotti

$v = k[A] = -\frac{d[A]}{dt}$ e' sempre negativo perche' A e' un reagente che viene consumato

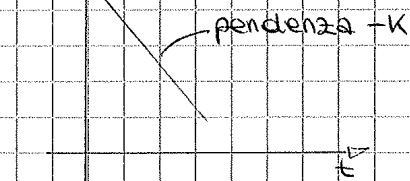
quindi $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$, $-\frac{d[A]}{[A]} = k dt$ il rapporto tra la variazione di concentrazione e la concentrazione attuale e' uguale per intervalli di tempo uguali

$\int \frac{d[A]}{[A]} = -k \int dt$ $\ln[A] = -kt + Q$

integrando, $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ la concentraz. dei reagenti diminuisce esponenzialmente

$\ln[A]$ log della concentrazione dei reagenti

$\ln[A]_0$ concentr. iniziale



log delle concentrazioni hanno una dipendenza lineare in funzione del tempo

un valore particolare del tempo di reazione e' quello per cui la concentrazione iniziale del reagente si dimezza (tempo di dimezzamento) $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (semivita) non dipende da $[A]_0$

usato per la datazione con ^{14}C , che dimezza in 5730 anni: usato per datare materiali tra i 100 e 50000 anni

test nucleari influenzano il rapporto tra ^{14}C e ^{12}C

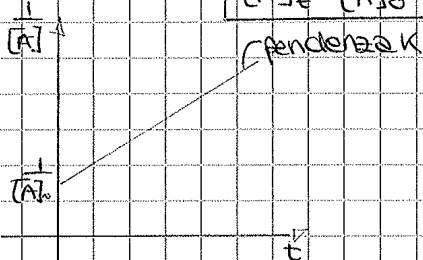
reazione di 2° ordine la velocità e' dir prop al quadrato della concentrazione del reagente (o al prodotto delle concentrazioni)



$v = k[A]^2 = -\frac{d[A]}{dt}$ o $k[A][B]$
 [dm³/s.mol]

la velocità dipende dalla concentrazione di un reagente elevata alla seconda o dalle concentraz. di 2 reagenti elevati alla prima

integrando, $\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$



$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

il t di semivita dipende dalla costante di velocità e dalla conc. iniziale

ogni periodo di dimezzamento e' sempre due volte più lungo del precedente

è il meccanismo della manovita CATALITICA: platino, palladio e rodio se a una T 300-350° decompongono le sostanze nocive, come i composti aromatici, della benzina verde

- catalisi
- ENZIMATICA per reazioni biologiche (enzimi)
 - OMOGENA catalizzatore e reagenti nello stessa fase (x es la decomposizione dell'acido formico con un catal. acido)
 - ETEROGENA è la più comune (sintesi ammoniacale su un letto di ferro, alluminio e potassio)
 - i reagenti in fase fluida si diffondono sulla superficie solida del catalizzatore
 - uno più di essi vengono adsorbiti nei siti attivi; l'adsorbimento velocizza la reazione perché facilita le interazioni tra reagenti, che formano complessi attivati e poi prodotti
 - desorbimento dei prodotti e spostamento dalla superficie solida

→ EQUILIBRIO CHIMICO (o un'EQ. DINAMICO)



il raggiungimento dell'equilibrio in una reazione non vuol dire la fine della formazione dei prodotti: il sistema evolve di continuo, ma dato che i prodotti si trasformano in reagenti per rimpiazzarli, le concentrazioni non variano più nel tempo, perché le velocità di reazione diretta e inversa sono uguali (se non cambia l'ambiente di reazione)

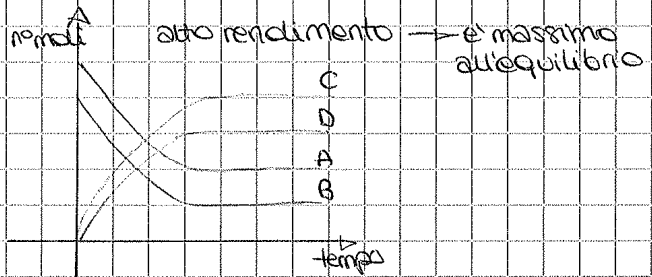
LEGGI DI AZIONE DI MASSA

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni finali (all'equilibrio) dei prodotti della reazione e quello delle concentrazioni finali (all'equilibrio) dei reagenti elevate ai corrispondenti coeff. stechiometrici è costante a temperatura costante

è la cost. di EQUILIBRIO, che dipende dalle sostanze e dalla T del sistema (è espressa in concentrazioni, cioè mol/l) → non dipende dalle concentrazioni iniziali

- $K \gg 1$ reaz. spostata a destra
 - $K \approx 1$ reaz. di equilibrio
 - $K \ll 1$ reaz. spostata a sinistra
- } i valori possono variare in un intervallo enorme



$$K_p = \frac{[P_a]^c [P_b]^d}{[R_a]^a [R_b]^b}$$

per i gas, si usano le pressioni parziali invece delle concentrazioni (per Dalton p_i è proporzionale a n_i) e in atmosfere ma l'esponente è variabile

se non varia il numero di moli $K_p = K_c$, se no, inserendo la legge di Dalton si ha che

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

Δn : variazione del numero di moli → $(c+d) - (a+b)$

si può definire in generale una K_x di equilibrio:

$$K_x = \frac{\left(\frac{P_c}{P}\right)^c \left(\frac{P_d}{P}\right)^d}{\left(\frac{P_a}{P}\right)^a \left(\frac{P_b}{P}\right)^b} = K_p (P)^{-\Delta n} = K_c \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta n}$$

K_p e K_c sono costanti di variare della pressione, K_x no

nei sistemi omogenei si tiene conto di ogni componente, in quelli eterogenei si considera che i componenti solidi o liquidi abbiano attività costante
L'inglobata nella costante di equilibrio

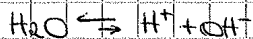
LEZIONE 8

SOLUZIONI ED EQUILIBRI

→ EQUILIBRI IN SOLUZIONE ACQUOSA

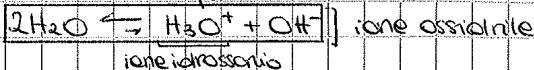
l'acqua, allo stato liquido, è formata da aggregati di molecole unite da legami idrogeno in una situazione totalmente dinamica. Una parte delle molecole è dissociata secondo la reazione

[dissociaz. acqua]



è una approssimazione, perché questi ioni sono solvatati, cioè circondati dalla parte polare di altre molecole d'acqua

In generale si ha che



una H₂O è acido, l'altra base; H₃O⁺ acido coniugato, OH⁻ base coniugata

l'equilibrio, spostato a sinistra e regolato da una costante, che include anche l'attività di H₂O: $K[H_2O] = [H_3O^+][OH^-] = K_w$ Prodotto ionico dell'acqua

$$(K_w)_{25^\circ C} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$$

aumenta per T maggiori, dato che è una reazione endotermica

nell'acqua pura $[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$

DEF. DI ACIDO / BASE:

1) ARRHENIUS: sono acidi le sostanze che in soluzione acquosa liberano ioni idrogeno $H^+ \rightarrow HA \rightarrow H^+ + A^-$

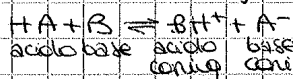
sono basi le sostanze che in soluzione acquosa liberano ioni idrossido $OH^- \rightarrow BOH \rightarrow B^+ + OH^-$

ha osservato che, mescolando acidi e basi nelle dovute proporzioni, le loro proprietà si annullano a vicenda, e si ottiene in soluzione una nuova sostanza, il sale.

I limiti di questa teoria sono che la definizione vale solo per quando il solvente è l'acqua, e non spiega il comportamento di composti che non contengono nella formula né H⁺ né OH⁻, come SO₂ o CO₂, che però rendono ac/basica la soluzione

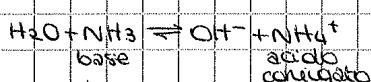
2) BRONSTED e LOWRY: un acido è una sostanza capace di donare un protone ad un'altra sostanza detta base, capace di accettarlo.

La definizione non è più legata solo all'acqua come solvente, e l'esistenza di un acido è collegata a quella di una base



alla base vi è una costante di equilibrio, che indica la forza relativa delle due coppie coniugate

ad esempio



Tanto è più forte l'acido, tanto più è debole la sua base coniugata e viceversa

La accetta un protone dall'acido

3) LEWIS: un acido è una sostanza capace di accettare una coppia di elettroni, una base è una sostanza capace di donare una coppia di elettroni non occupati in un legame. l'acido deve avere un orbitale vuoto mentre la base un orbitale occupato da un doppietto (si crea un legame dativo)

se H è legato ad un atomo molto elettronegativo con una coppia di e⁻ non condivisa

le sostanze che possono comportarsi da acido o da base a seconda dell'ambiente in cui si trovano sono dette AMFOTERE (o ANFIPTICHE).

l'acqua e altre molecole presentano il fenomeno dell'AUTOPROTOLISI, cioè che una molecola funge da acido, ma uguale da base: motivo per cui anche H₂O e NH₃ liquide pure permettono il passaggio di elettricità.

Gli acidi possono essere: IDRACIDI (-idrico) se non contengono ossigeno, come HI, HCl...

OSSIACIDI H_mXO_n

m-n=0 acidi debolissimi (HClO, H₄SiO₄)

m-n=1 acidi deboli

m-n=2 acidi forti

m-n=3 acidi fortissimi (HClO₄, HBrO₄)

(m-n=4 non può esistere perché incompatibile con la struttura elettronica)

EQUIVALENTE: è la quantità di sostanza che trasporta una carica elettrica (positiva o negativa) pari ad una mole di cariche unitarie

$$g_{eq} = \frac{g}{PE}$$

$$N = \frac{n^{\circ} \text{equivalenti}}{f \text{ di solute}} \quad (\text{normalità})$$

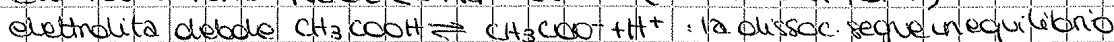
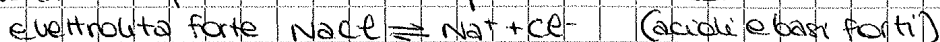
il peso equivalente di una base è la quantità in grammi che può accettare una mole di protoni da un acido $PE = \frac{f \text{ di ossido}}{n^{\circ} \text{ di gruppi OH}}$ quello di un acido è la quantità che può donare una mole di protoni ad una base $PE = \frac{f \text{ di acido}}{n^{\circ} \text{ di gruppi H}^+}$; quello di un sale è la

massa della mole diviso la carica totale degli ioni presenti nella formula $PE = \frac{P \text{ di sale}}{n^{\circ} \text{ di valenze ioni}}$

→ **ELETTROLITI**

sono sostanze che quando vengono disciolte in solventi ad alta costante dielettrica (acqua) si dissociano in cationi e anioni.

Per Arrhenius, un elettrolita forte in soluzione acquosa esiste solo sotto forma di ioni; uno debole esiste in parte come ioni e in parte come molecole



un elettrolita si dissocia tanto più alta è la diluizione e anche la temperatura; la dissociazione fa sì che la soluzione diventi conduttiva.

I sali in acqua creano una soluzione elettrolitica dissociandosi; solo il solfato di calcio ($CaSO_4$) è l'unico sale che non si dissocia del tutto in acqua.

alcuni soluti influiscono molto sulle proprietà colligative: VAN'T HOFF definisce il "fattore" i , come rapporto tra il valore misurato di una proprietà e il valore previsto nel caso in cui il soluto non fosse un elettrolita.

$$i = \frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{teor}}} = \frac{n_i}{n_i + n} = \frac{1}{1 - \alpha}$$

α = grado di dissociazione

$$\frac{P_2 - P_1}{P_2} = \frac{n_i}{n_i + n}$$

$$\Delta T_{\text{teor}} = i K_b m$$

$$\Delta T_{\text{teor}} = i K_f m$$

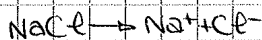
$$\Pi V = nRT$$

in caso di soluto elettrolita; se non lo è $i = 1$

isali che derivano da acidi e basi deboli si dissociano in ioni essendo elettroliti forti; gli ioni reagiscono con molecole di acqua di solvatazione con reazioni acido-base; avviene il fenomeno dell'idrolisi e si hanno conseguenze sul pH

IDROLISI DEI SALI:

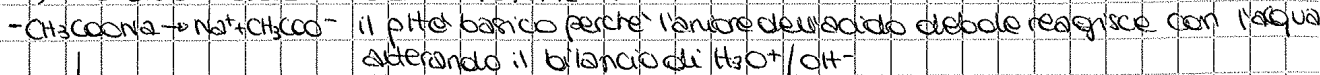
1) sale di acido forte e base forte $pH = 7$



si creano soluzioni a pH neutro perché né l'anione né il catione reagiscono

$NaOH$ / HCl in modo apprezzabile con l'acqua

2) sale di un acido debole e base forte $pH > 7$



↳ si crea l'equilibrio di idrolisi $CH_3COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$ che fa spostare a destra l'equilibrio dell'acqua

$$K_H = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$K_H = \frac{K_w}{K_A} \quad \text{costante di idrolisi}$$



cianuro di potassio

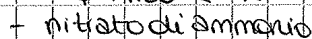
↳ base forte

↳ acido debolissimo, solvatato non reagisce con H_2O

3) sale di acido forte e base debole $pH < 7$



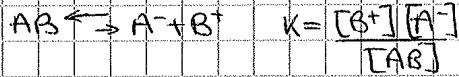
il pH è acido perché il catione reagisce con l'acqua



↳ non reagisce acido forte

→ EQUILIBRI ETEROGENI

sono legati alla presenza di sali poco solubili, che quindi restano presenti come corpo di fondo (sono elettrroliti forti)



ma la sua concentr. è costante x che corpo di fondo

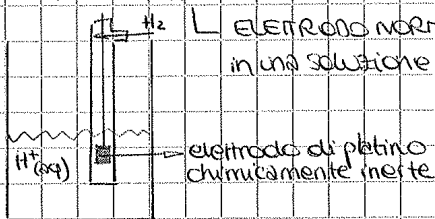
$$K [AB] = [B^+][A^-] = K_{sp} \text{ PRODOTTO DI SOLUBILITÀ}$$

il prodotto è legato alla solubilità del sale; dato che i sali sono ei forti, la loro concentrazione in forma indissociata è trascurabile → la concentrazione degli ioni è ricavabile dalla solubilità del sale

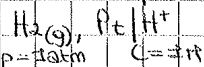
si fa solo riferimento all'equil. $B_n A_m \rightleftharpoons n B^{m+} + m A^{n-}$

- dalla K_{sp} del carbonato di calcio (marmo) la solubilità è di $9 \cdot 10^{-5}$, mentre quella del solfato di calcio, prodotto per le piogge acide, è di $5 \cdot 10^{-3}$: parte del materiale di statue e monumenti viene dilavato
- se alla soluzione di $AgCl$ (sale poco solubile) aggiungo Cl^- (in eccesso), la concentrazione di Ag^+ si deve ridurre: precipita l'eccesso sotto forma di $AgCl$ → purificazione acque di scarico
 L'averato il prodotto di solubilità il solido precipita
 prodotto ionico $> K_{sp}$

Se la fem (E) della cella è maggiore di zero, la reazione avviene spontaneamente. Dato che non è possibile conoscere il potenziale assoluto di un semielemento si ricorre a un serielemento di riferimento con potenziale convenzionalmente 0V a ogni temperatura.



nello campanella di vetro gorgoglia H2 gassoso



tra elettrodo e soluzione si stabilisce l'equilibrio $2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$

[quello al cloroetano saturo ha come reazione $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$]

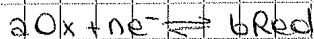
l'elettrodo può funzionare sia da polo positivo che da polo negativo (in un caso da H^+ si passa per riduzione a H_2 , nell'altro viceversa). Il suo potenziale è indicato con $E^{\circ}_{H^+/H_2}$

quando lo si collega con una semicella con un metallo, si avrà ad esempio che al catodo avverrà $M^+(aq) + e^- \rightarrow M(s)$ e all'anodo l'ossidazione dell'idrogeno. l'elenco dei potenziali è detto serie elettrochimica (metalli e ioni)

il potenziale standard di riduzione è il potenziale di un elettrodo confrontato all'elettrodo standard ad idrogeno; più il potenziale è alto, più le specie chimiche in questione tendono a ossidare quelle a potenziale più basso. tendono ad acquistare e-

valori molto negativi mostrano una forte tendenza della specie ridotta della coppia a ossidarsi

→ EQUAZIONE DI NERNST il potenziale di un elettrodo è misurato in volt e dipende dalle concentrazioni delle forme ossidate e ridotte



il fattore di correzione tiene conto della concentrazione di H^+ in soluzione

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

F: carica di 1 mole di elettroni: $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 96500 \text{ C}$

n: numero di elettroni

T: $298 \text{ K} = 25^\circ \text{C}$

secondo questa equazione, per la pila Daniell si

avrà che $E_{zn} = E^{\circ} - \frac{0,0591}{2} \ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn^0]} = -0,76 \text{ V}$ verso ossidaz.

$E_{cu} = E^{\circ} - \frac{0,0591}{2} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^0]} = +0,34 \text{ V}$ verso riduzione

se aumenta la concentrazione di Cu^{2+} o diminuisce quella di Zn^{2+} è favorita la reazione diretta

partendo dagli E° , si può risalire alla K di equilibrio della reazione che avviene nella pila

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

tiene conto che il dispositivo compie un lavoro elettrico

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

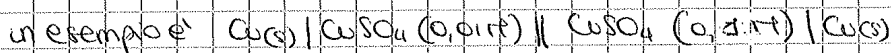
per una pila reversibile (intensità di corrente erogata che tende a zero) il lavoro elettrico è $-\Delta G$, che è la differenza di potenziale per nF, cioè la carica passata (nF)

Quantità di carica per mol di e-

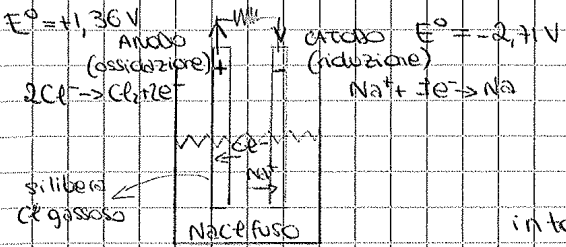
Pila a concentrazione è una pila non ricaricabile che genera corrente sfruttando due semicelle galvaniche con la stessa specie chimica ma di diversa concentrazione

la parte catodica avrà la soluzione più concentrata; questo perché il potenziale di una cella è dovuto a potenziali di riduzione standard temperatura e concentrazioni delle specie

in questo caso la pila ha lo stesso E° per entrambe le semicelle, quindi il unico contributo è dato dalla concentrazione, la pila sarà scarica quando saranno uguali le concentrazioni



se inserisco due lamine di rame in $AgNO_3$ (nitrate di argento): avviene la reazione perché Ag è più nobile di Cu (pot. di riduz. più alto)
 $Zn(NO_3)_2$ (nitrate di zinco) no reazione di ossidazione



gli ioni Na^{+} sono attratti verso l'elettrodo negativo, dove si riducono a sodio metallico acquistando un elettrone, mentre gli ioni Cl^{-} vanno verso l'anodo e si ossidano.



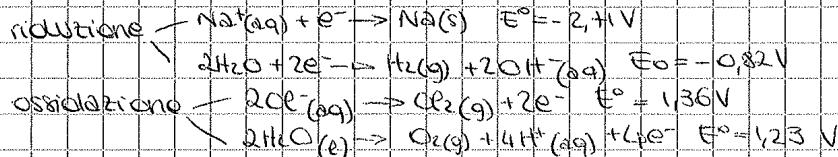
la differenza di potenziale ai capi della batteria deve però essere superiore a $4,1V$, ci va una **SOVRATENSIONE**: occorre fornire un eccesso di energia che possa attivare il trasferimento di elettroni tra gli elettrodi, e superare le resistenze di reazione dovute al fatto che gli ioni che si scaricano devono vincere le interazioni con le molecole di solvente circostanti.

la sovratensione dipende dal tipo di elettrodo, dalla composizione della soluzione elettrolitica e la densità di corrente

(se si fa elettrolisi del sale in soluzione, le reazioni di riduzione possono essere due)

Il cloro si ossida più facilmente rispetto all'ossigeno: ha quindi una sovratensione più bassa; lo svuotamento dell'ossigeno ha un valore più alto (si dovrebbe aggiungere un'ulteriore ΔV)

ELETTROLISI IN SOLUZIONI



per aumentare la resa, si può aggiungere un sale: passa più facilmente corrente

l'elettrolisi è usata anche per la preparazione di metalli alcalini ed alogeni; per esempio la **CELLA DOWNS** è usata per la creazione di sodio metallico, per l'elettrolisi di $NaCl$ liquefatto

La composta da un anodo di carbonio e un catodo di ferro, e l'elettrolita è cloruro di sodio (da sciolto conduce poco, da liquido molto di più grazie agli ioni).

LEZIONE 9.6 PILE, BATTERIE E CELLE A COMBUSTIBILE

apparecchio che immagazzina energia per cederla poi sotto forma di elettricità

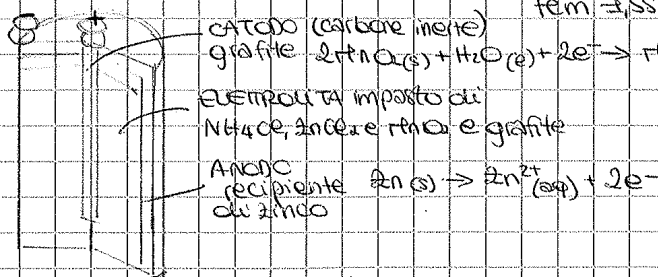
- CELLE**
 - PRIMARIE** reazione di pila non reversibile, non sono ricaricabili
 - SECONDARIE** la reazione della pila può essere invertita facendo passare elettricità attraverso la batteria per ricaricarla e ripristinare le concentrazioni dei reagenti
 - A FLUSSO E A COMBUSTIBILE** convertono l'energia chimica in elettrica, funzionano finché non sono fornite di elettrolita

l'ENERGIA SPECIFICA TEORICA è la quantità di energia per unità di peso o volume che può essere erogata dal sistema elettrochimico

Watt-ora (Wh) = voltaggio (V) · Ampère-ora (Ah)

si esprime sempre la densità di energia, grammetrica (Wh/kg) o volumetrica (Wh/l)

PILA A SECCO LECLANCHE non contiene liquidi liberi e l'elettrolita è gelificato con amido



nella pila leclanche ALCANTARA al posto di NH_4Cl è usato KOH o $NaOH$

Costano di più di quelli Zn / carbone, ma ha un tempo di vita più lungo

LEZIONE 10.0 SOLIDI CRISTALLINI ED AMORFI

Le particelle dei solidi non hanno energia cinetica traslazionale, ma solo vibrazionale; esse hanno posizioni fisse e forti interazioni molecolari, che vincono l'energia termica.

I solidi possono essere $\left\{ \begin{array}{l} \text{CRISTALLINI: ordine a lungo raggio di atomi e molecole; possono} \\ \text{essere mono o policristallini} \\ \text{AMORFI: gli atomi sono disordinati e hanno un ordine a corto raggio,} \\ \text{perché non hanno avuto il tempo di cristallizzare (vetro, SiO}_2\text{)} \end{array} \right.$

normalmente i solidi sono policristallini, cioè (come il rame) con una struttura ordinata a lungo raggio ma non tutta nello stesso senso \rightarrow molte proprietà elettromagnetiche dipendono da queste strutture

durante il passaggio da liquido a solido si ha prima la nucleazione, cioè si formano i cristalli, e poi l'accrescimento, cioè ne aumentano le dimensioni; se la velocità di nucleazione supera quella di accrescimento, si avranno tanti cristalli e un ordine a corto raggio, quindi il solido sarà amorfo, viceversa sarà più simile ad un solido monocristallino.

\rightarrow SOLIDI CRISTALLINI

proprietà macroscopiche: - incompressibilità

- rigidità

- regolarità nella disposizione geometrica delle particelle

il contrario è l'isotropia
e vale per liquidi e solidi
amorfi

- ANISOTROPIA: caratteristiche che dipendono dalla direzione lungo la quale vengono considerate (meccaniche, termiche, ottiche, elettriche)

- punto di fusione ben definito

capacità di
sforzare

i solidi cristallini
possono essere

$\left\{ \begin{array}{l} \text{COVALENTI: hanno temperature di fusione elevatissime, grande durezza} \\ \text{e fragilità, sono isolanti e non volatili (diamante)} \end{array} \right.$

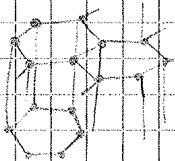
$\left\{ \begin{array}{l} \text{IONICI: hanno alte temperature di fusione e durezza; conducono se fusi, sono} \\ \text{fragili e solubili in solventi polari (cloruro di sodio)} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{MOLECOLARI: hanno basse temperature di fusione e durezza, non conducono e sono} \\ \text{volatili (CO}_2\text{ solida)} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{METALLICI: hanno punti di fusione variabili a seconda dell'energia di coesione} \\ \text{del cristallo, conducono bene l'elettricità} \end{array} \right.$

l'arsenico e lo zolfo hanno varie forme allotropiche

L'allotropia è quella proprietà per cui un elemento può esistere in diverse forme cristalline che hanno proprietà fisiche e chimiche diverse, come ad esempio il carbonio grafite, diamante e fullerene



GRAFITE

carbonio ibridato sp^2 : interazioni di tipo π tra i piani (forze di London); è al punto $1-1,5$ della scala di Mohs e ha un alto punto di fusione.

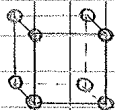
È anisotropo: lungo i piani conduce ed è facilmente sfaldabile, lungo la verticale resiste al trasporto di carica

I solidi cristallini sono formati da un reticolo cristallino con una struttura ordinata, è un impaccamento tridimensionale di celle elementari, le più piccole unità ripetitive del cristallo; per convenzione ha il volume più piccolo possibile e non contiene nodi reticolari (le posizioni occupate dalle particelle del solido), mentre i suoi angoli hanno un valore il più vicino possibile a 90° ed è minimo data la repulsione tra ioni

celle elementari
più semplici

\Rightarrow CUBICA PRIMITIVA

gli atomi sono ai vertici di un cubo, e ogni atomo è condiviso da 8 celle elementari - Non contiene nodi reticolari



52,4% di impaccamento

2) CUBICA A CORPO CENTRATO (bcc)

gli atomi sono ai vertici di un cubo, tranne uno che è completamente all'interno di esso; ogni atomo è condiviso da 8 celle (di quelli ai vertici)

68% di impaccamento

3) CUBICA A FACCE CENTRATE (fcc)

atomi ai vertici più un atomo al centro di ogni faccia; quelli ai vertici sono condivisi da 8 celle, gli altri da 2.

74% di impaccamento

in CaF_2 il reticolo ccp è formato dagli ioni Ca^{2+} , mentre il fuoro, più piccolo, occupa le cavità.

Tutte strutture di cristalli ionici sono descrivibili come impacchamenti compatti di grandi anioni, nelle cui cavità si dispongono i piccoli cationi; in $NaCl$ tutte le cavità ottaedriche sono occupate da Na^+ , mentre in ZnS solo metà delle cavità tetraedriche è occupata da Li^+ .

[solidi molecolari] come H_2O o CH_4

- le loro forze intermolecolari possono essere quelle di tipo dipolo-dipolo, di dipolo di dipolo, di dispersione di London e legami ad H; essendo deboli, avranno bassi punti di fusione. Sono formati da gas portati a basse temperature, dato che le molecole non sono sfere regolari, è importante un loro efficiente impacchamento.

[solidi covalenti]

- un esempio è il quarzo, SiO_2 : ha un reticolo cubico ccp come quello del diamante con Si e O ibridizzati sp_3 , ma Si forma due soli legami (4 atomi per cella), mentre O si pone negli 8 buchi tetraedrici del reticolo. È una sequenza di tetraedri, quindi ha una disposizione elicoidale.

esatranario, rutile e brookite (TiO_2)

il polimorfismo è la capacità di una stessa sostanza di dare cristalli a struttura diversa stabili in diversi intervalli di p e t, mentre il alotropismo si ha quando sostanze diverse possono esistere sotto forma di cristalli simili.

↳ avviene se le particelle ai nodi reticolari hanno forma e dimensioni simili (es. spinello e allume di boro)

i monocristalli di grandi dimensioni non sono comuni in natura: possono venir fatti crescere in alcune condizioni particolari (l'essere policristallini aumenta la resistenza a spreco di energia)

si fa solidificare lentamente in forma di cristallo ← come per i monocristalli di silicio: sono prodotti con il processo Czochralski, e hanno un reticolo cristallino senza interruzioni (bordi legare dello stesso materiale) Di Brano) in tutto il solido *

anche il corpo produce solidi cristallini: calcoli di cisti fellee: formati da colesterolo, sali di acido e bilirubina; calcoli renali: formati da ossalato e fosfato di calcio e acido urico

LEZIONE 10.6

* il seme è collegato ad un mandrino in un forno a radiofrequenza e posto a contatto con il silicio liquido in un crogiolo di grafite fatto ruotare

→ CRISTALLOGRAFIA

↳ i raggi X interagiscono debolmente con la materia per la loro piccola λ

ROENTGEN nel 1895 ha scoperto, bombardando un metallo con un fascio di e⁻ emessi dal catodo di un tubo di scarica con dentro un gas rarefatto, l'esistenza dei RAGGI X (onde elettromagnetiche con λ molto minore rispetto al visibile). (nota che in pressoché tutte le emulsioni fotografiche)

↳ von LAUE ha osservato che un loro fascio produce interferenze attraverso un cristallo

la CRISTALLOGRAFIA è lo studio della geometria dei cristalli, misurando gli angoli tra le facce e degli assi di riferimento teorici

↳ reUER ha creato 3 indici per descrivere piani e direzioni in un reticolo di Bravais, h, k e l → ogni indice mostra un piano ortogonale ad una direzione. (100) è un piano ortogonale ad h, (010) a k, (001) a l

attualmente ci si basa sull'analisi degli spettri di DIFFRAZIONE che emergono da un campione di cristallo colpito da radiazione: diffrazione — raggi X: per rilevare atomi (compatibili λ e distanze); neutroni: rivelazione nuclei; elettroni: studio superfici

TUBO A RAGGI X → un catodo riscaldato emette elettroni su un target, e si crea un fascio di raggi X per le collisioni tra e⁻ e anodo (Cu, Mo, Co...)

quando gli e⁻ vengono mandati contro un materiale — usato in radiografia interagiscono con il campo elettrico del nucleo e perdono energia (RADIAZIONE DI FRENTMANT) → responsabile dello spettro continuo dei raggi X; collisione con gli e⁻ più interni dell'anticatodo che possono a stato eccitato

Il raffreddamento di liquidi non molecolari non permette sempre che il solido formato raggiunga la condizione di equilibrio ordinato nelle celle elementari e quindi, pur mantenendo legami forti tra tutti gli atomi, esistono spazi vuoti più o meno ampi, che formano irregolarità non occupati da atomi.

Le materiali freddati sono duri pur assumendo la forma dei recipienti in cui il liquido viscoso viene messo o sono soffiabili (adottata forme opportune mediante gas)

vetri metallici: il vetro è formato da tetraedri SiO_4 irregolarmente interconnessi, con interstizi riempiti da cationi di sodio e altro (miscela di polisilicati).

[usati in campo sportivo, militare, aerospaziale]

I vetri metallici sono metalli sotto forma di nastro ottenuti senza la formazione di un reticolo cristallino per raffreddamento alla velocità di 10^6 K/s.

Lo spessore critico ottenuto è passato da 3 mm a qualche centimetro, in modo da poterli

usare in applicazioni strutturali, il primo esemplare era di Pd-Ni-P

avere un metallo amorfo fa in modo che, nonostante il legame metallico, non ci siano interfacce interne e quindi una maggiore resistenza alla corrosione, dato che nei bordi di grano il metallo si degrada più velocemente.

si ottengono per **MELT SPINNING**: la lega viene fatta cadere su un disco rotante raffreddato da azoto liquido in maniera molto veloce

BALL MILLING: le polveri metalliche vengono macinate insieme a sfere di acciaio duro o carburo di silicio

in quanto a proprietà i vetri metallici hanno un maggior limite elastico quindi resistono di più alla trazione, e hanno una T_g cui cambia la viscosità bassa, e per questo sono più facilmente lavorabili.

La densità simile ad acciaio e legno di titanio

Sono usati anche per la produzione di filati si → il rigetto avviene quando il materiale produce uno stress superiore in concentrazioni dannose per i tessuti

polimeri amorphi: a seconda delle condizioni di produzione, i polimeri possono essere amorfi o cristallini; un esempio è il polietilene (catena di CH_2)

quasi cristalli: sono stati scoperti nel 1982 da Shechtman.

gli elementi del reticolo hanno una simmetria cristallina, che è quindi incompatibile con la formazione di un reticolo regolare.

dal 17° secolo si è sviluppata l'idea che i cristalli sono suddivisi in piani a livello microscopico per ripetizione di unità elementari identiche → per questa periodicità si pensava che si potessero avere simmetrie rotazionali di ordine 2-3-4-6 ma non 5 o >6 (come gli icosaedri)

[PENROSE TRIEL] vuol dire che le facce devono essere di forme diverse

hanno una scarsa conducibilità elettrica e termica; ne fanno parte alcune leghe di alluminio

LEZIONE 104 DIFETTI, LEGHE, CORROSIONE

→ DIFETTI NEI CRISTALLI molti reticoli cristallini presentano imperfezioni che si possono originare nella crescita del cristallo, anche se non sono necessariamente svantaggio.

I difetti possono essere:

1) PUNTI: sono grandi uno o due atomi, e sono importanti nei processi di diffusione; modificano importanti proprietà come la conducibilità possono essere di:

a) SCHOTTKY (vacanza): c'è assenza di una particella in un certo punto del reticolo; sono comuni nei solidi ionici dove la carenza di ione positivo è compensata da quella di uno ione negativo

b) FRENKEL: si producono quando un atomo o ione sono fuori dal nodo reticolare e occupano un buco della struttura; sono tipici di ioni piccoli e molto comuni in solidi ionici di anioni molto grossi

(interstiziali o sostituzionali)

modificano il reticolo cristallino adiacente; il colore di molti materiali è dovuto ad impurezze nel reticolo cristallino

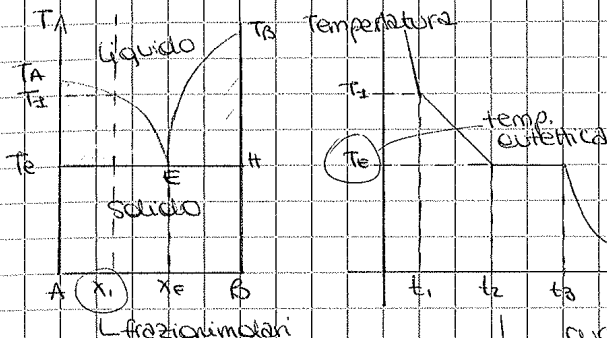
Per esempio nello zaffiro il blu è dovuto allo scambio di elettroni tra ferro e titanio presenti come impurezze nel reticolo;

se gli elementi di una lega cristallizzano separatamente durante la solidificazione, si ha un **miscelicio EUTETICO**

↳ si ha una particolare concentrazione che dà luogo ad una lega polifasica con durezza maggiore rispetto ai metalli che la compongono e quindi maggiore fragilità oltre che bassa resistenza alla corrosione

DIAGRAMMI DI STATO

trattati a pressione costante gli eq. solido-liquido (hanno la temperatura in ordinata)



Sistema binario A-B, con A-B immiscibili allo stato solido (formazione di un eutetico) di composizione c_1 .

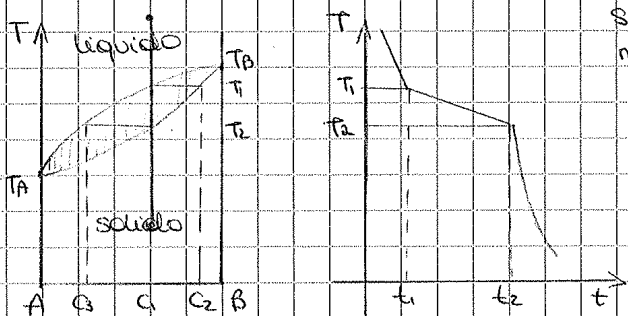
- i punticelle aree in grigio non hanno esistenza fisica, dato che si ha smostamento nelle fasi solida/liquida

↳ curva di ANALISI TERMICA (raffreddamento) della solidificazione

- raffreddando la soluzione a T_1 inizia a cristallizzare A puro (al tempo t_1); il liquido è più povero di A, quindi la sua composizione si muove verso destra lungo la curva T_A-E . Per questo la T di solidificazione diminuisce
- al punto eutettico, la soluzione satura cristallizza tutta come A e B puri; dopo t_2 il sistema può continuare a raffreddarsi

↳ se si fosse partiti dalla composizione eutettica, la solidificazione sarebbe avvenuta tutta alla temp. eutettica come per un composto puro (ma A e B cristallizzano separatamente)

esempi di sistemi con eutetico sono Pb/Ag, Si/Al, Si/Au...



Sistema binario A-B, con A-B completamente miscibili (formazione di cristalli misti)

ad esempio Ni/Cu, Au/Pt, Au/Ag, Co/Ni

- nella zona grigia sono presenti due fasi, ma la fase solida è una sola: è una "soluzione" solida, non una "miscela" solida → ad ogni composizione corrisponde una sola temperatura
- si formano dei cristalli misti: C_1 inizia a separare cristalli di composizione C_2, la temperatura scende, perché la fase solida deve adeguarsi alla composizione (in equilibrio con il liquido corrispondente).
- a T_2 solidifica l'ultima frazione di liquido di composizione C_3 → la fase solida ha comp. C_3.

il sistema resta in equilibrio solo se è lento il raffreddamento, gli atomi dei metalli che danno cristalli misti danno soluzioni solide di sostituzione/interstiziali a seconda delle loro dimensioni

se la solubilità è parziale allo stato solido, si hanno soluzioni coniugate α di A in B e β di B in A → A e B cristallizzano insieme come in un eutetico. Perciò, il comportamento è quello della miscibilità completa, per C_2 a T_e c'è ancora liquido che cristallizza con formazione sia di α che di β

leghe ferrose e non ferrose

ghesse (Fe-C), acciai (Fe-Mn-Cr)

leghe a base di rame
leghe leggere (Al, Mg)
leghe titanio

ottone (Cu-Zn)
bronzi (Cu-Sn)

LEGHE DI RAME

→ bronzi, Cu-Ni

hanno come applicazioni principali quelle di metalli resistenti alla corrosione e di materiali adatti alla conduzione elettrica → rame puro preferibile

A differenza degli acciai, non vi si possono apportare modifiche strutturali con trattamenti termici se ne possono migliorare le caratteristiche solo con l'aggiunta di buoni leganti e con inclusionsi. In genere sono tenofasiche con un reticolo FCC

1) OTTONI = 70% rame, 30% zinco

↳ sostituiscono gli atomi di rame nelle posizioni reticolari fino al 40% (Limite di solubilità dello zinco nel rame)

la soluzione solida rame-zinco è molto più resistente del rame da solo, è meno costosa; è però meno conduttrice di elettricità sia in presenza di nichel che di zinco

2) BRONZI rame, 14-20% stagno
materiali di lavorazione plastica
bronzi da forgiatura

possono essere uniti a alluminio, berillio e silicio

TITANIO E LEGHE

È molto affine con idrogeno, ossigeno e azoto con cui crea soluzioni solide molto stabili con elevata durezza e fragilità → si riduce la deformabilità plastica

a temperatura ambiente ha una struttura esagonale compatta detta fase α, mentre oltre gli 882,5°C entra in fase β, una struttura cubica a corpo centrato.

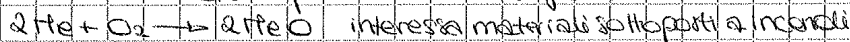
È biocompatibile, e resiste alla corrosione per passivazione, cioè le superfici vengono ricoperte da una pellicola di ossido che isola il metallo dall'ambiente esterno → per questo è tollerato dall'organismo e ha una tossicità estremamente bassa.

È usato in campo automobilistico per ridurre il peso nelle macchine da corsa.

TiO₂ ossido di titanio spesso 2 nanometri, può essere aumentata per ossidazione anodica - lo spessore del film fa assumere diverse tonalità al titanio [Pietro Pedicini]

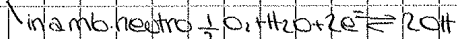
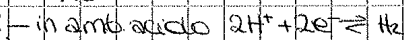
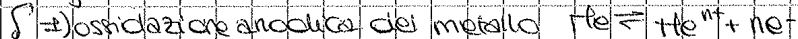
→ CORROSIONE processo di ossido riduzione che si instaura per interazione tra materiale e ambiente che lo circonda, e che ne influenza le proprietà fisico-chimiche

A secco: avviene a T elevate in presenza di ossigeno



può essere

A umido: il materiale entra a contatto con agenti aggressivi in soluzione acquosa; il degrado avviene attraverso 2 reazioni:



non tiene conto della passivazione

possono avvenire in siti diversi

due località uguali

nella serie elettrochimica dei pot standard sono indicati in alto i metalli nobili, non reattivi; scendendo verso il basso la reattività aumenta

PASSIVAZIONE → durante l'ossidazione si formano ioni Fe^{n+} , se il fenomeno corrosivo è veloce, la concentrazione di ioni sulla superficie del metallo supera il prodotto di solubilità di un composto poco solubile del metallo (ossido o idrossido), che precipita e ricopre

(Co₂O₃), (Ni₂O₃) la superficie.

Cr, Ti, Al guardando la serie elettrochimica sembrano molto corrodibili, ma in realtà lo sono di meno per passivazione; un esempio di formazione di ossido non protettivo è la ruggine

Forme di corrosione:

1) facilmente identificabili per osservazione

a) corrosione uniforme: attacco corrosivo su tutta o quasi tutta la superficie con assottigliamento del materiale fino alla rottura; può essere controllata con protezione catodica o con vernici.

lo studio dell'alterazione del rame è punto di partenza per quello dei manufatti in bronzo; il rame passa dal salmone al marrone, al nero e al verde blu in tempi che ultimamente sono molto ridotti.

↳ si studia la successione di composti su una moneta di bronzo per capire se è un falso

↳ ossidi, solfori, cloruri, carbonati, esalati

- ACQUA: la sua aggressività dipende da temperatura, pH, contenuto di ossigeno e di sali disciolti o microrganismi
- SUOLO: dipende dal contenuto di sali, gas e umidità; in profondità i pori sono carichi d'acqua e l'ossigeno diffonde molto lentamente (minore corrosione).
La condizione più favorevole per la corrosione si ha sopra la falda freatica, in cui sono elevati sia l'offerta di ossigeno che la conducibilità.
L'in agricoltura è favorita l'aerazione; in terreni poco ossigenati sono dannosi i solfati → possono venire trasformati da batteri solfato riduttori in idrogeno solforato.
Un suolo non è aggressivo se il suo pH è tra 4 e 8,5

LEZIONE II MICROSCOPIA

① MICROSCOPIA OTTICA $\approx 1000x$
 $0,1 - 10 \text{ cm}^2$ di campione

Per vedere un oggetto in modo distinto si deve formare un'immagine nitida sulla retina; il cristallino è una lente convergente capace di modificare la propria distanza focale e di accomodarsi tra distanze comprese tra 250 mm (punto prossimo) e l'infinito (punto remoto). La forma apparente di un oggetto è determinata dalla forma della sua immagine retinica, che dipende dall'angolo sotto il quale l'occhio vede l'oggetto → la apertura angolare del campo visivo è di circa $\approx 40^\circ$

Per superare l'inconveniente del punto prossimo si usa il MICROSCOPIO SEMPLICE
 CONTRASTO

quello SEMPLICE è una lente convergente tra l'occhio e l'oggetto: dà un'immagine virtuale dritta e ingrandita osservabile dall'occhio, anche se a distanza minore del pt. prossimo; i microscopi ottici consentono di vedere nell'ordine dei micrometri (μm), cioè 10^{-6} m .

Il primo microscopio è stato creato dai Janssen nel 1590, mentre dieci anni dopo Galileo e Keplero hanno dato inizio all'ottica moderna; nel 1826 Carl Zeiss crea lenti senza aberrazioni sferiche (immagini distorte) e cromatiche, e giunge alla risoluzione limite di $0,2 \mu\text{m}$.

In generale il microscopio è la combinazione di due lenti convergenti, l'obiettivo (racchiude la luce che proviene dal campione e dà un'immagine reale, capovolta e ingrandita) e l'oculare (riceve l'immagine nel fuoco e la trasforma nell'immagine finale, virtuale, capovolta e ingrandita rispetto a quella reale), montate alle estremità di un tubo chiuso, montato sullo STATORE

La RISOLUZIONE capacità di distinguere i particolari; dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione impiegata: per la luce bianca è $0,2 \mu\text{m}$
 STESSA A FLUCCO definizione dei contorni

La METAMORFIA OTTICA usa sezioni inglobate in resina e attaccate con alcool e acido nitrico che colorano e quindi evidenziano, i bordi di grano ($100 - 200x$)

Usati perché le detonazioni creano geminatio bande di slittamento multiple nei metalli
 ② MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM) non sfrutta la luce riflessa dall'oggetto ma l'interazione tra elettroni e materia
 $200000x$, campione $10^{-4} - 10 \text{ cm}^2$, risoluz. 10 nm

una sonda molto sottile di e con energia fino a 30 kV è focalizzata sulla superficie del campione, e compie una scansione a linee parallele; si verificano due fenomeni:

- SE 1) emessi elettroni secondari con energie di qualche decina di eV: usati per la costruzione di immagini ingrandite fino a $200000x$ e risolte a 5 nm dato che, essendo a bassa energia, vengono dallo strato superficiale del campione (usati a studiare la morfologia)
- BSE 2) rimessi o riflessi elettroni ad alta energia o retrodiffusi del raggio primario: servono a identificare composti diversi in un campione eterogeneo, dato che la loro intensità è direttamente proporzionale al num. atomico medio del campione

La corrente emessa è raccolta da rivelatori

il campione deve essere conduttivo (rivestito di oro o grafito); gli elettroni sono generati per effetto termionico da un filamento di tungsteno, o di esaborurio gli lanterzo.

gli elettroni sono prodotti in cima alla colonna accelerati verso il basso attraverso una serie di lenti; il CONDENSATORE controlla il numero di elettroni del fascio, l'obiettivo li focalizza sul campione, che è posto in una camera in cui c'è vuoto.

I raggi x emessi sono caratteristici degli elementi del campione, e proporzionali alla concentrazione dell'elemento

repulsiva che varia a seconda del profilo della superficie - I movimenti della punta sono rilevati da un laser collegato a un computer che crea l'immagine
 può essere ottenuta da 3 classi di interazione:

- CONTACT MODE punta e campione a contatto (repulsione intermolecolare)
- TAPPING MODE il cantilever che regge la punta oscilla alla propria frequenza di risonanza e tocca il campione solo per piccole frazioni di oscillazione
- NONCONTACT MODE il cantilever oscilla ad una distanza dal campione tale da non subire interazioni molecolari

può operare sia in aria che in liquido; ha una risoluzione di $0,01-1$ nm lungo x e y e di $0,01$ nm lungo z

LEZIONI 12-13 CHIMICA ORGANICA [chimica dei composti del carbonio]

il carbonio ha numero atomico 6, e ha struttura elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$ e forma 4 legami covalenti in tutti i composti se non nel monossido di carbonio CO. Ha una grande tendenza a legarsi con altri atomi di carbonio, per la grande stabilità del legame C-C; può formare anche legami doppi e tripli, e collegarsi con l'ossigeno, l'azoto, lo zolfo e il fosforo.

La classe più semplice è quella degli IDROCARBURI, formati da composti binari di carbonio e di idrogeno; sono di due tipi - SATURI solo legami singoli carbonio-carbonio

L'INSATURI con almeno un legame carbonio-carbonio multiplo

- gli IDROCARBURI sono
- ALIFATICI saturi e insaturi in cui il legame C-C ha una sequenza lineare, (alifatica) ramificata o ciclica
 - AROMATICI insaturi con almeno un anello esagonale di legami carbonio-carbonio
 - ETEROCICLI composti ciclici che hanno nell'anello atomi diversi dal carbonio

- IDROCARBURI ALIFATICI
- SATURI - ALCANI (paraffine) hanno un certa inerzia chimica, cioè scarsa tendenza a reagire; danno reazioni di sostituzione; solo legami σ (sp^3)
 - INSATURI - ALCHENI (olefine) doppio legame C-C (sp^2) } danno reazioni di ADDIZIONE, che portano la molecola nella condizione saturata
 - ALCHINI (acetilenici) triplo legame C-C (sp)

→ ALIFATICI idrocarburi saturi

- ALCANI $C_n H_{2n+2}$

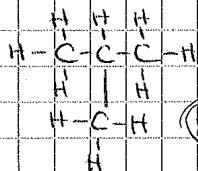
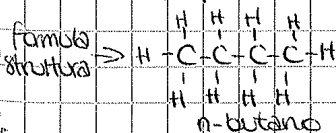
- ANO $\alpha = 109^\circ$

il primo composto della serie è il METANO (CH_4); a seconda del numero di atomi di carbonio della catena, si ha un prefisso diverso

ET	PROP	BUT	PENT	ES	EP
2	3	4	5	6	7
etano C_2H_6	propano C_3H_8	butano C_4H_{10}			

[en. di legame 83 kcal/mole, $\pm 1,54$ Å lunghezza]

a partire dal butano, si ha il fenomeno dell'ISOMERIA, cioè quando due molecole che hanno la stessa formula molecolare, hanno struttura diversa. Il butano ha 2 isomeri, normali (n)-butano e isobutano (2-metilpropano)



se la catena è ramificata, comunque si consideri la molecola, la massima lunghezza è sempre la stessa

il prefisso NEO si usa x l'isomero del pentano in cui un carbonio è legato a altri quattro

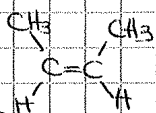
Le formule iso degli alcani hanno un metile laterale legato al secondo carbonio della catena normale

metodo di nomenclatura IUPAC:

1. si sceglie come struttura di base la catena lineare più lunga; si considera il composto come derivato da questa struttura per sostituzione degli atomi di idrogeno con gruppi ALCHILICI

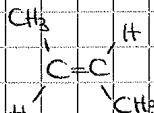
sono quei gruppi che contengono un idrogeno in meno del relativo alcano; un generico gruppo alchilico si indica con R: il nome si ottiene sostituendolo con -ile
 il suffisso -ano dell'alcano corrispondente
 CH_3 -metile, CH_3-CH_2 -etile, $CH_3-CH_2-CH_2$ -propile...

2. si numerano gli atomi di carbonio della catena principale cominciando dall'estremità che permette di usare numeri più bassi per indicare i sostituenti



cis 2-butene

I sei gruppi sostituenti si trovano dallo stesso lato



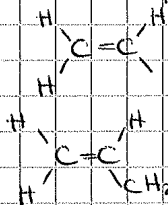
trans 2-butene

sono STEREOISOMERI, cioè isomeri che differiscono solo per la disposizione degli atomi nello spazio

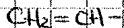
questi sono DIASTEREOISOMERI, perché non sono uno l'immagine speculare dell'altro (se no sarebbero enantiomeri)

Sono isomeri GEOMETRICI: la loro isomeria è dovuta all'impossibilità di libera rotazione intorno al legame C=C. Questo tipo di isomeria è possibile in tutte le classiche doppie legami.

IUPAC la catena va numerata in modo che il primo carbonio impiegato nel doppio legame abbia il numero più basso possibile

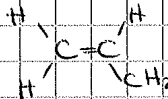


GRUPPO VINILE

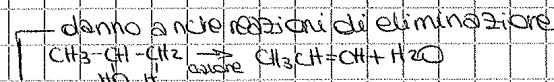


[GRUPPI ALCHENILICI]

gruppi usati nella nomenclatura di alcuni alcheni-derivati



GRUPPO ALLILE

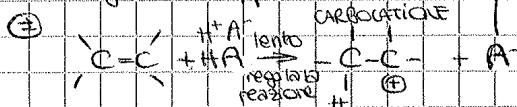


Le reazioni caratteristiche degli Alcheni sono quelle di ADDIZIONE, essendo molto reattivi: danno composti saturi. Esse portano alla rottura del legame π (eterolitico)

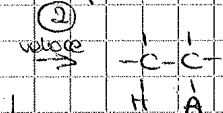
L'i reagente viene sommato alla molecola organica; gli elettroni π scivola a una distanza maggiore dal nucleo: sono meno legati e quindi più disponibili per un restivo alla ricerca di elettroni

il doppio legame funge da sorgente di elettroni, quindi da BASE DI LEWIS: tende a reagire con composti che hanno una lacuna elettronica (acidi di Lewis) \rightarrow i reagenti alla ricerca di elettroni si dicono REAGENTI ELETTROFILI (addizione elettrofila).

si svolge in 2 tappe:



anione presente nell'ambiente di reazione



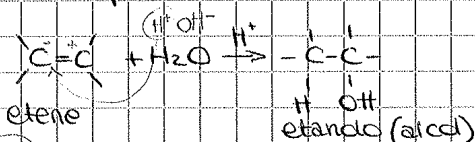
il carbocatione si lega con il componente negativo dell'addendo (con una qualsiasi molecola di natura basica)

acido elettrofilo: l'alchene addiziona il componente positivo dell'addendo; la reazione è catalizzata da acidi.

l'idrogenazione fa da elettrofilo \rightarrow si crea il CARBOCATIONE

il doppio legame si rompe in modo eterolitico nella 1° fase: entrambi gli e rimangono solo ad un atomo di carbonio, che si lega all'idrogenazione (il carbonio è preferenziale da quanto intorno stabilizza la carica)

è molto importante l'ADDIZIONE DI ACQUA:



etene

etano (alcol)

l'etano è l'unico alcol primario che è possibile ottenere idratazione di acqua agli alcheni

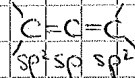
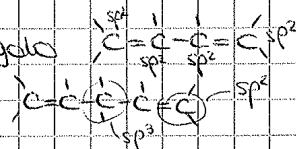
[Alceni coniugati]

sono alcheni che contengono due doppi legami

possono essere - CONIUGATI doppi legami separati da un solo legame singolo

- ISOLATI se sono separati da più di un legame semplice

- CURVATI (aleni) doppi legami non separati

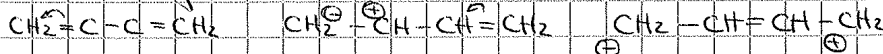


i coniugati hanno proprietà molto diverse degli altri; il primo è il 1,3-butadiene:

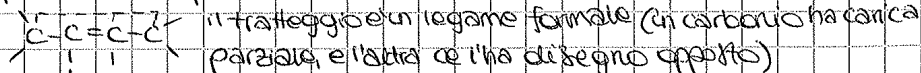


essenziale dei doppi legami coniugati, c'è una delocalizzazione degli elettroni π nell'intero gruppo funzionale.

Il butadiene può avere 2 formule risonanti:



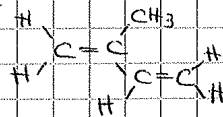
quindi il diene può essere visto come un ibrido di risonanza



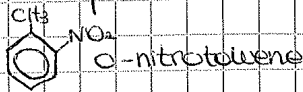
il tratteggio è un legame formale (un carbonio ha carica parziale, e l'altro ce l'ha di segno opposto)

meno stabile della formula precedente

un diene coniugato importante è ancora l'isoprene (2-metil-1,3-butadiene), di cui la gomma è un polimero. È una struttura contenuta in molte sostanze (cis polisoprene)



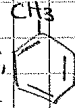
se i gruppi sono diversi, si mette il nome dei sostituenti prima di "benzene", se uno dei sostituenti dà un nome particolare al derivato, si premette questo nome al nome del sostituente



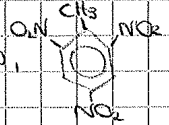
se l'anello del benzene è considerato come un sostituente, il gruppo che deriva da esso per rimozione di un idrogeno è il FENILE ; si chiama BENZILE il gruppo che deriva dal toluene per rimozione di un idrogeno del metile .

I derivati del benzene sono NAFTALENE, ANTRACENE e FENANTRENE, costituiti da 2 o 3 (linearmente o meno) anelli aromatici

il toluene (metilbenzene) è un liquido volatile a 25°C, insolubile in acqua e usato come solvente, è stabile e poco reattivo.



Il 2,4,6-trinitro-toluene (TNT) è un esplosivo, noto come tritolo, che esplose non feruto ma con l'utilizzo di un detonatore



esempi:

- ANILINA (ammino benzene): è un'ammina aromatica, una sostanza cancerogena e' una base debole, solubile in acqua e usata per preparare molti coloranti e vernici



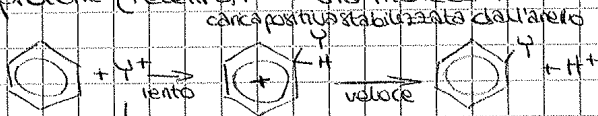
- ACIDO BENZOICO C_6H_5COOH : è un acido debole perché l'H attaccato all'ossigeno può facilmente staccarsi, dato che l'ossigeno accetta la parziale carica negativa; è abbastanza solubile in acqua e molto solubile in acetone e benzene

- FENOLO: propusore usato per la sintesi dell'aspirina, è un alcol aromatico (C_6H_5O)



- XILENE (dimetil benzene): può avere 3 isomeri diversi;

il benzene non dà reazioni di addizione perché distruggerebbero la stabilità della struttura; ne dà di sostituzione elettrofila. l'elettrofilo va a sostituire un idrogeno dell'anello che si allontana come protone (l'elettrofilo è una molecola che ha bisogno di elettroni)



carica positiva stabilizzata dall'anello

si formalizza una carica negativa sull'atomo di C su cui voglio che avvenga l'attacco

• NITRAZIONE: + $HONO_2 \rightarrow H_2O +$ nitrobenzene

reazione tra benzene e ione nitronio: acido solforico unito a acido nitrico (che si comporta da base) $2H_2SO_4 + HO \cdot NO_2 \rightleftharpoons 2HSO_4^- + (NO_2)^+ + H_3O^+$

Funziona da elettrofilo nella sostituzione

• SOLFORAZIONE: si usa acido solforico fumante (con anidride solforica in eccesso); l'elettrofilo è l'anidride solforica, un tipico acido di Lewis $2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2SO_4 + SO_3 + H_3O^+$. Si ottiene l'acido benzensolfonico $C_6H_5SO_3H$, che sarà un acido forte



• ALOGENAZIONE: si prepara lo ione Cl^+ (ione cloruro) per reazione di cloro con un acido di Lewis: $Cl_2 + AlCl_3 \rightarrow AlCl_4^- + Cl^+$; il protone espulso nella sostituzione elettrofila reagisce con $AlCl_4^-$ e riforma $AlCl_3$. È più facile che avvenga in un fenolo : il gruppo dell'OH dona elettroni in più, che

stabilizzano la carica positiva formalizzata nell'anello, e quindi favorisce la delocalizzazione della carica

i gruppi sostituenti influenzano quindi la reattività dell'anello: possono essere ATTIVANTI (se sono gruppi capaci di riformare di e- l'anello) o DISATTIVANTI (elettronattrattori, impoveriscono di e- l'anello). Per quanto riguarda l'orientamento di un secondo sostituente, i gruppi possono essere orto-PARA orientante o META-ORIENTANTI

tutti gli attivanti tranne i disattivanti degli alcoli; gli attivanti sono sostituenti che hanno almeno un doppietto libero, e per questo la nube di e- dell'orbitale è spostata verso l'anello benzenico per risonanza, dando una parziale carica negativa

gli attivanti sono orto-para e possono essere forti (amminico -NH2, -NHR, -NR2; ossidrilico -OH) o deboli (metile -CH3, gruppi alchilici -R, fenile -C6H5-, alcolico -OR). Quelli disattivanti forti sono meta orientati (nitro -NO2, nitrile -C#N, solforico -SO3H) quelli deboli sono acido -COOH, estere -COOR

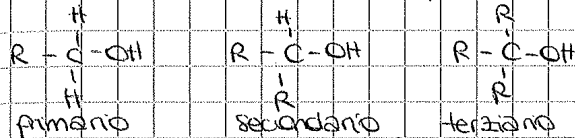
→ GRUPPI FUNZIONALI



derivano dagli idrocarburi per sostituzione di un idrogeno con un gruppo idrossido -OH, sono miscibili in acqua (composti che hanno fino a 4 atomi di carbonio per ogni atomo di ossigeno nella loro struttura). La loro miscibilità e il loro alto punto di ebollizione è spiegato dalla formazione di legami a idrogeno tra H del gruppo -OH e l'ossigeno delle molecole vicine.

- i più leggeri sono liquidi a T ambiente
 - punti di ebollizione più alti di quelli degli idrocarburi
 - comportamento anfotero (acido, base)
 - sono acidi molto deboli: si dissociano in uno ione alcossido RO^- e in un idrogeno H^+
- $$\text{R-OH} \rightarrow \text{R-O}^- + \text{H}^+ \quad K_a = 10^{-15} \quad (\text{i fenoli hanno una } K_a \text{ di dissociazione maggiore})$$

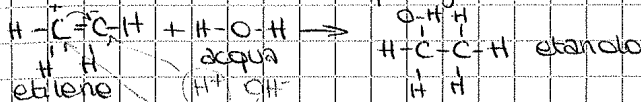
sono classificati in funzione del numero di gruppi alchilici legati all'atomo di carbonio a cui è legato il gruppo OH:



la NASA fa ricerche per usarlo nelle celle a combustibile

un esempio è CH_3OH il metanolo, che viene prodotto per idrogenazione catalitica dell'ossido di carbonio $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$; è usato illegalmente per soffocare il vino, anche se molto tossico.

i **dioli** sono alcoli in cui sono presenti due gruppi idrossido, i **trioli** hanno il gruppo solfinilico (-SH); i **fenoli** hanno il gruppo ossidrilico legato ad un anello aromatico, ma sono molto durati dagli altri. Gli alcoli sono dati da addizione di acqua agli alcheni in ambiente acido:



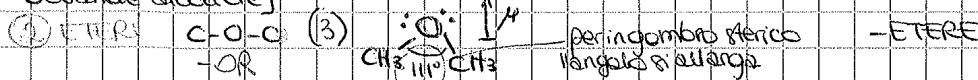
per nitratura si ottiene la nitro

sono anche detti **succhi**, come il glucosio etilenico (3,2-etanoldio) CH_2OH e la glicerina (glicerolo 1,2,3 propantriolo) CH_2OH CH_2OH CH_2OH . Usato per il deicing degli aerei (legame idrogeno)

i **fenoli** sono acidi più forti degli alcoli perché l'anione fenato è stabile (si forma per perdita di un idrogeno del gruppo -OH), dato che la risonanza disperde la carica elettrica negativa su tutto l'anello aromatico; sono poco solubili in acqua ma hanno pti di ebollizione molto alti x il legame H intermolecolare.

IUPAC: si sceglie la radice della catena più lunga con il gruppo idrossido e si mette la desinenza -olo. La catena è numerata in modo da dare al carbonio legato al gruppo alcolico il numero più basso possibile; se il gruppo -OH è considerato un sostituito, prende il nome di "idrossi".

[l'ETANOL (alcol etilico) è prodotto per idratazione dell'etilene o facendo fermentare gli zuccheri nelle bevande alcoliche]

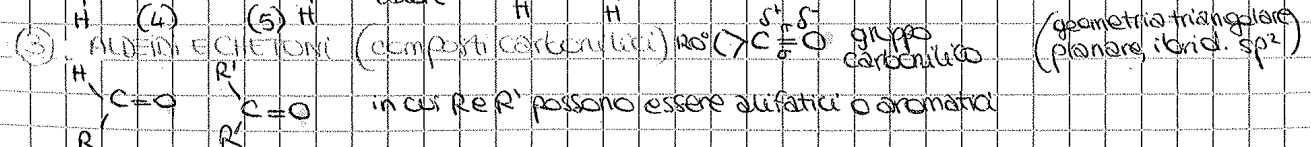
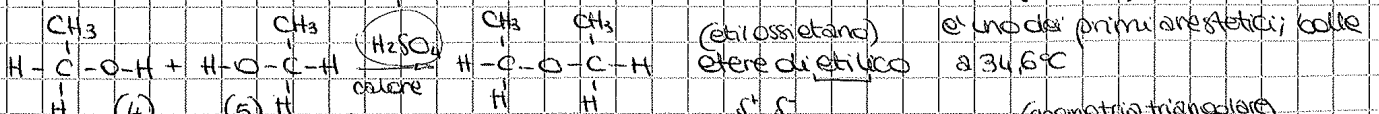


due radicali organici (alchilici o arilici) sono legati allo stesso atomo di ossigeno, ibridato sp^3 che è responsabile del momento di dipolo della molecola (sono polari) → solubili in acqua. Sono poco reattivi e per questo usati come solventi di reazione; hanno temperature di ebollizione molto basse, infatti non formano legami a idrogeno intermolecolari.

La presenza dell'ossigeno fa in modo che formino legami a idrogeno con acqua o alcoli.

sono alcossidrilati degli alcoli (RO^-): il gruppo è quello alchilico a catena più breve. Si fa seguire "etere" il nome dei due gruppi alchilici legati all'ossigeno in ordine alfabetico; se sono uguali si mette il prefisso di- o diisopropil etere.

Trattando gli alcoli primari o secondari con una bassa concentrazione di H_2SO_4 si ottengono gli eteri: H_2SO_4 [catalizzatore acido] [condensazione di alcoli]



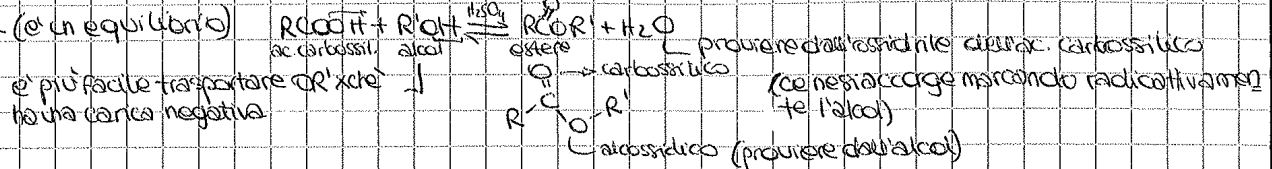
gli elettroni del doppio legame sono addensati su O, e creano una forte polarizzazione.



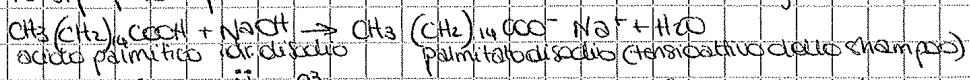
costituenti degli aromi
 gli esteri con minor peso molecolare sono volatili e colorosi (compongono i feromoni); quelli del glicerolo (CH2OH-CHOH-CH2OH, alcoli triossidrilici) danno i TRIGLICERIDI insieme agli acidi grassi. Sono poco polari e per questo hanno una T_{eb} più alta degli idrocarburi con lo stesso peso, ma più bassa degli alcoli perché non hanno ponti H.

Essi si formano con sostanze che hanno degli ossidrili (poco solubili in H₂O)

si creano per reazione tra alcoli e acidi carbossilici in ambiente acido; la reazione è detta ESTERIFICAZIONE di FISCHER (è un equilibrio)

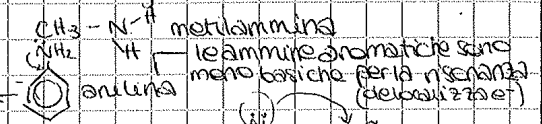
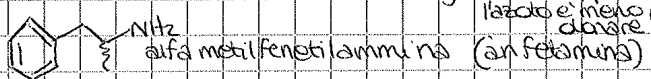


isopani si preparano per idrolisi di esteri: reazione tra un acido grasso e un idrossido di un metallo



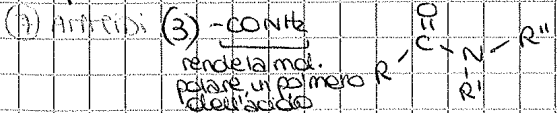
⑤ AMMINE (7) R^1-NH-R^2 basi deboli (le terziarie più basiche perché non risente più della carica negativa: legame polare al massimo)

sono dei derivati organici dell'ammoniaca in cui uno o più atomi di idrogeno sostituiti da gruppi alchilici o arilici; possono essere primarie, secondarie o terziarie a seconda del grado di sostituzione di N. Si identificano con nome dei radicali legati a N + -ammina

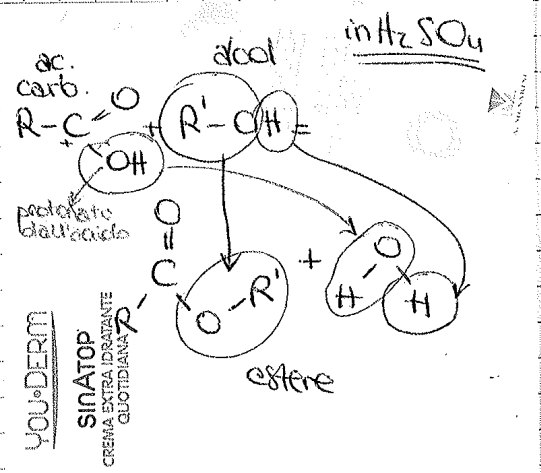


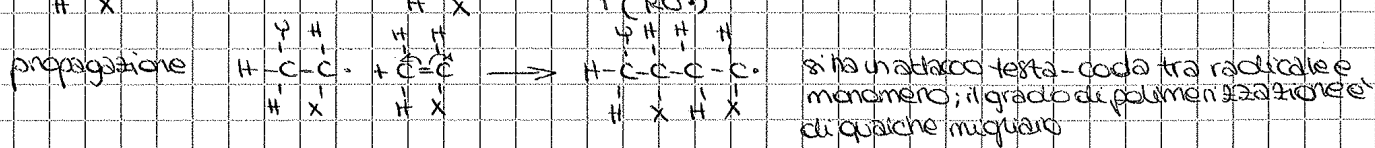
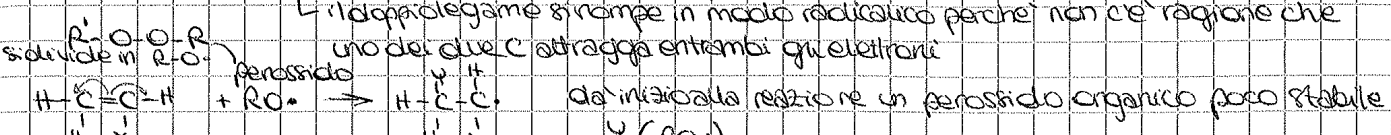
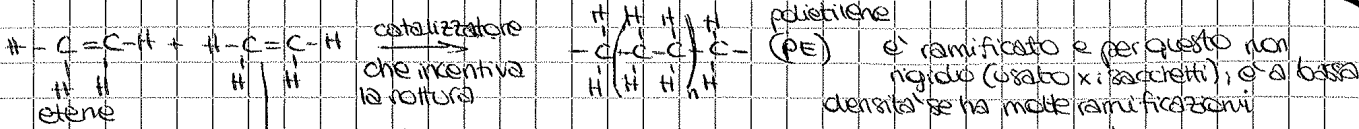
caratteristiche
 BASICITÀ: la coppia solitaria di e⁻ estrae un protone da un acido di Brønsted (dona a un acido)
 NUCLEOFILICITÀ: il doppietto solitario attacca un C positivamente polarizzato di un gruppo carbonilico

- doppietto e di N
 - sono composti polari e possono creare legami a idrogeno intermolecolari (hanno punti di fusione più alti dei composti apolari, ma più bassi di alcoli e ac. carbossilici)
 - solubili in H₂O fino a 6 atomi di C
 - quelle aromatiche sono molto tossiche



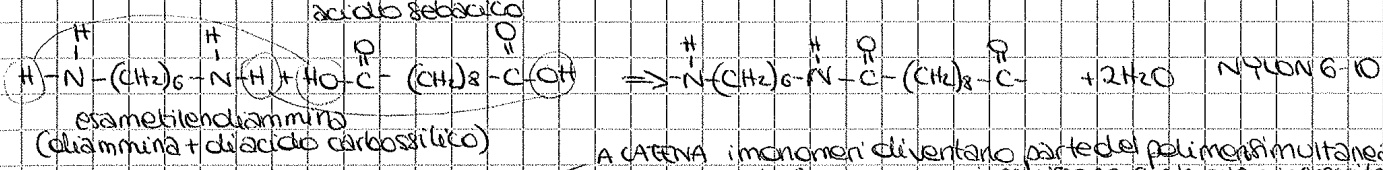
prendono il nome dall'acido carbossilico - acido e sostituito con -ammide; da essi derivano gli amminoacidi, che formano le proteine in grandi agglomerati





2) PER CONDENSAZIONE due molecole di un reagente formano una molecola di prodotto principale con eliminazione di una molecola di prodotto secondario come H₂O o HCl ad esempio

per ottenere la sintesi i due monomeri devono essere simmetrici e contenere due gruppi funzionali idonei → sono gruppi polari (-O-, -O-CO-, -CO-NH-)



inoltre la polimerizzazione può avvenire

- A CATENA i monomeri diventano parte del polimero simultaneamente (solo monomeri reagiscono con le catene in crescita)
- A STADI si creano prima di merimeri, tetramer: le catene in crescita di qualunque lunghezza reagiscono con altre per creare catene ancora più lunghi

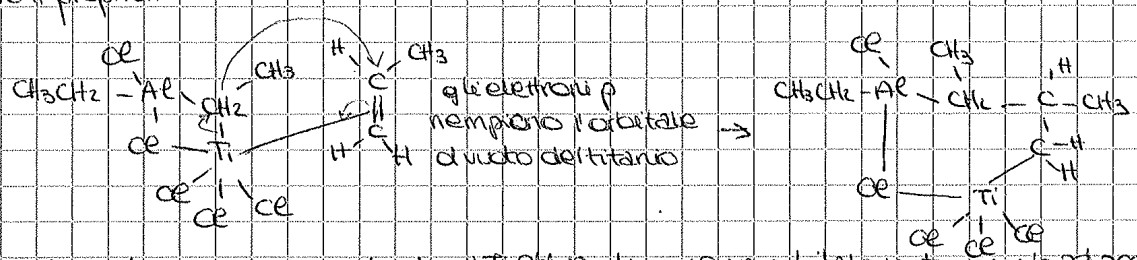
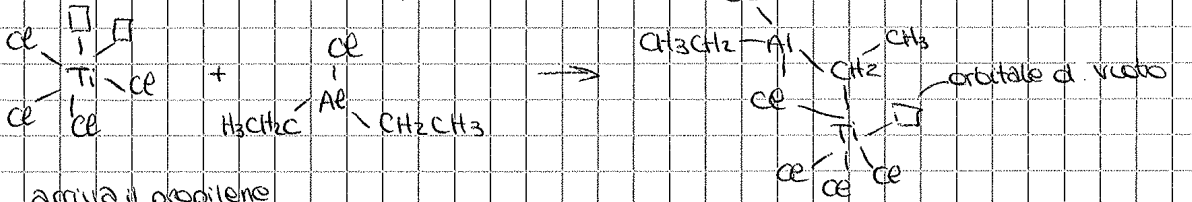
tatticità modo in cui i gruppi sostituenti sono disposti rispetto alla catena principale
 ad esempio il polistirene ha una catena con radicali fenili; può essere:

- ISOTATTICO tutti i fenili dalla stessa parte
- SINDIOTATTICO fenili a parti alterne
- ATATTICO gruppi posti in maniera casuale (se non si controlla la polimerizzazione)

polimero più cristallino e più facilmente impacabile; più interazioni

POLIMERI DI ZIEGLER-NATTA (metalloceni) metodo che permette di realizzare polimeri con tatticità specifica; usato catalizzatori con Titanio insieme a sali di alluminio in parte organici (comp. metallorganici) metallo di transizione con orbitali d liberi, usati per coordinare alla frazione organica dei sali

quando l'alchene si avvicina, il doppio dell'orbitale π va a riempire l'orbitale del titanio: si crea un complesso non stabile e si hanno riarrangiamenti elettronici; la seconda molecola che arriva ri-usa lo stesso orbitale di Ti, e grazie all'ingombro sterico, si localizza sempre dallo stesso lato: non si ha libera rotazione del carbonio → gruppi dello stesso lato



gli atomi poi si dispongono in modo che il Ti abbia di nuovo un orbitale vuoto, pronto ad accogliere una nuova molecola in arrivo

