



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 963

DATA: 08/05/2014

A P P U N T I

STUDENTE: Tortorici

MATERIA: Chimica

Prof. Gerbaldi

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.**

1

ATOMI

Gli atomi sono le particelle fondamentali che costituiscono la materia. Ogni atomo corrisponde a un *elemento*. Se una sostanza è costituita da atomi dello stesso elemento, si dice *sostanza elementare*.

Gli atomi dei diversi elementi differiscono per il numero di particelle subatomiche che essi contengono. Le particelle subatomiche si distinguono in *protoni* (p^+), con carica $+1,6 \times 10^{-19}$ C e massa dell'ordine di 10^{-27} kg, *neutroni* (n), senza carica e con massa dell'ordine di 10^{-27} kg, *elettroni* (e^-), con carica $-1,6 \times 10^{-19}$ C e massa dell'ordine di 10^{-31} kg. Ogni atomo è elettricamente neutro.

Tutti gli atomi di uno stesso elemento hanno numero atomico (Z) uguale, ma potrebbero differire per il numero di neutroni e quindi avere diverso numero di massa (A). Gli atomi di un dato elemento con diverso A sono detti *isotopi* di quell'elemento.

Date le ridotte dimensioni di atomi e particelle subatomiche, la loro massa si misura in modo relativo. È stata scelta come unità di massa atomica (u) la dodicesima parte della massa dell'isotopo ^{12}C ($1u = 1,6 \times 10^{-27}$ kg). La massa atomica relativa, dunque, è il rapporto tra la massa di un atomo di un elemento e la dodicesima parte della massa del ^{12}C . Questa grandezza è adimensionale ed è anche chiamata peso atomico.

MOLECOLE

Le sostanze non elementari si dicono sostanze composte: esse hanno unità fondamentali formate da più atomi di tipo diverso. Tali unità fondamentali sono le *molecole*, sistemi in grado di esistere isolati (cioè hanno solo interazioni deboli con altri oggetti microscopici). Le molecole di una certa sostanza sono tutte uguali tra di loro. La massa di una molecola (*massa molecolare*) si calcola sommando le masse atomiche degli atomi che la costituiscono. Una molecola è caratterizzata da una *formula* (indicante quali e quanti atomi la compongono) e da una *struttura* (indicante la disposizione spaziale di tali atomi). Gli stessi tipi di atomi possono formare molecole diverse: H_2O e H_2O_2 . Le molecole sono dette mono-atomiche, bi-atomiche, poli-atomiche a seconda del numero di atomi che le compongono. Le molecole di sostanze elementari si dicono *omonucleari* (H_2 , O_2), quelle formate da atomi diversi sono dette *eteronucleari*.

IONI

Gli atomi e le molecole possono perdere o acquistare elettroni, formando così degli ioni. Uno ione è un atomo o molecola con carica. Se la carica è positiva lo ione si definisce *catione*, se essa è negativa *anione*.

STORIA DELL'ATOMO

Teoria atomica di Dalton: sfruttando gli studi di Lavoisier e Proust, Dalton propose la prima teoria atomica basata sui seguenti postulati:

1. Tutta la materia è costituita da atomi, piccolissimi, indivisibili e indistruttibili.
2. Gli atomi di un elemento non possono essere convertiti in atomi di un altro elemento.
3. Tutti gli atomi di uno stesso elemento sono identici per massa e altre proprietà e sono diversi dagli atomi di ogni altro elemento.
4. I composti sono formati dalla combinazione chimica di uno specifico rapporto di numeri interi di atomi di elementi differenti. Gli atomi non possono essere né creati né distrutti, ma si trasferiscono interi da un composto all'altro.

Tramite questi postulati Dalton teneva conto della legge di Lavoisier in quanto afferma che gli atomi non possono essere né creati né distrutti e nemmeno convertiti in altri tipi di atomi, in quanto ciascuno di loro

dei neutroni, che nel nucleo annullavano le forze di repulsione tra protoni. Tuttavia secondo la fisica classica una particella carica negativamente che si muova di una traiettoria circola intorno a una particella positiva deve gradualmente perdere energia, quindi l'elettrone dovrebbe collassare sul nucleo. Il problema fu risolto dalla scoperta della meccanica quantistica.

Breve ripasso di meccanica quantistica

La natura della luce è corpuscolare o ondulatoria?

Nella seconda metà dell'800 Maxwell, tramite equazioni inconfutabili, chiarì che la luce ha natura ondulatoria. Un'onda è data dalla variazione periodica e regolare di una certa proprietà. Le sue caratteristiche sono:

- ⌚ Lunghezza d'onda (λ): distanza che intercorre tra due punti del fenomeno ondulatorio che siano nella stessa situazione (per esempio due creste o due valli);
- ⌚ Frequenza (ν): numero di creste prodottesi nell'unità di tempo (1 secondo);
- ⌚ Velocità di propagazione (v): dipende da λ e ν secondo l'equazione $v = \lambda \times \nu$;
- ⌚ Ampiezza d'onda (A): è l'altezza di un picco. L'energia associata a un fenomeno ondulatorio dipende dal quadrato della sua ampiezza (A^2).

Nelle onde elettromagnetiche che costituiscono la luce ciò che oscilla in modo ondulatorio sono il campo elettrico e il campo magnetico, in modo perpendicolare tra loro. Tutti i tipi di onda presentano il fenomeno dell'*interferenza*, che è causato dalla combinazione di due o più onde: dove le onde arrivano in fase esse si sommano, dove arrivano in opposizione di fase esse si sottraggono. L'interferenza è tipica anche della radiazione elettromagnetica: il fenomeno che produce prende il nome di *diffrazione*.

Tuttavia ci sono prove a favore anche della natura corpuscolare della luce: una di queste è l'*effetto fotoelettrico*, che consiste nell'emissione di elettroni dalla superficie di un metallo quando illuminata da luce monocromatica di energia sufficiente (l'esperienza fu proposta da Einstein). L'interazione della luce con la materia è la prova che la luce ha anche natura corpuscolare: la luce ha due nature.

Come si spiega l'andamento della curva di riscaldamento di un corpo nero?

Un *corpo nero* è una sostanza capace di assorbire tutte le radiazioni elettromagnetiche. Se un corpo nero viene scaldato emette delle radiazioni dovute alla vibrazione dei suoi atomi, la cui energia dipende dalla lunghezza d'onda e dalla temperatura. Solo una piccola quantità dell'energia totale è irradiata a basse temperature o ad alte lunghezze d'onda e tutte le curve hanno un massimo, il cui valore aumenta con la temperatura: la fisica classica non riesce a spiegare l'andamento di tali curve. Planck avanzò l'ipotesi che l'energia dei singoli oscillatori elementari (gli atomi) non fosse una grandezza continua, ma discreta, e che fosse il multiplo di un certo valore elementare: $E = h\nu$ (h è la costante di Planck). La quantità elementare di energia viene definita *quanto* e la sua teoria è la *teoria quantica*. L'energia emessa da un corpo ad elevata temperatura è dovuta alla vibrazione dei suoi atomi: gli atomi possono emettere solo certe quantità di energia che sono multipli di $h\nu$, quindi si dice che la loro energia è *quantizzata*.

Come si spiegano gli spettri atomici?

Sfruttando le proprietà dei prismi ottici, che sono in grado di scomporre la luce nelle sue varie componenti, si trova che la luce bianca dà origine a uno *spettro continuo*, ovvero un arcobaleno in cui i colori sfumano l'uno nell'altro che rappresenta l'intera radiazione visibile. Se si scompone la luce emessa da un elemento riscaldato, invece, si ottiene uno spettro discontinuo, formato da un certo numero di righe su sfondo nero. Ogni atomo ha uno spettro a righe caratteristico che viene detto *spettro di emissione*. Si ottiene un altro tipo di spettro se si interpone tra una sorgente di luce bianca e il prisma un'ampolla contenente vapori di un dato elemento: il risultato è lo spettro continuo della luce bianca interrotto da alcune righe nere, che si trovano nella stessa posizione delle righe colorate nello spettro di emissione di quella data sostanza. Questo tipo di spettro si chiama *spettro di assorbimento*. Si conclude che ogni tipo di atomo, stimolato

L'ipotesi di De Broglie: dato che la luce presenta un duplice comportamento (onda elettromagnetica o fascio di fotoni), De Broglie ipotizzò che anche le particelle materiali potessero avere un comportamento dualistico. Ad una particella di massa m che viaggi alla velocità v (quantità di moto mv), può essere associata una lunghezza d'onda, detta di De Broglie, $\lambda = h/mv$. L'ipotesi di De Broglie fu ritenuta follia finché i fisici Davisson e Germer misero in evidenza un fenomeno in cui le particelle si comportano come onde: un fascio di e^- fatti incidere su un sottile foglio di alluminio davano luogo a una figura di diffrazione su uno speciale schermo rivelatore. La natura ondulatoria della materia si può evidenziare solo se si studiano particelle di massa molto piccola, per esempio e^- e p^+ .

Il principio di indeterminazione di Heisenberg: se pensiamo all'elettrone come ad una particella che si muove in un'orbita, è naturale che per descriverlo si debbano conoscere la sua posizione e velocità in un certo istante per prevedere come esso seguirà a muoversi. Ma, se pensiamo all'elettrone come ad un'onda, il concetto di posizione perde di significato poiché un'onda si propaga nello spazio e non occupa un punto preciso. Questa considerazione portò Heisenberg a dimostrare il principio di indeterminazione: è impossibile conoscere simultaneamente la posizione esatta e l'esatta quantità di moto di una particella subatomica. Tanto maggiore sarà la precisione con la quale determiniamo la posizione dell'elettrone, tanto minore sarà la precisione con la quale possiamo conoscere la sua velocità e viceversa. Se non possiamo determinare l'esatta posizione dell'elettrone, possiamo però calcolarne l'energia, o meglio la probabilità che l'elettrone si trovi in un certo spazio in corrispondenza di un determinato valore di energia.

Il modello atomico ondulatorio: la teoria di Bohr, che localizza l'elettrone in orbite ben precise dove ripassa ad ogni giro per gli stessi punti, non può essere corretta perché non obbedisce al principio di indeterminazione. Lo stesso comportamento dualistico del fotone può valere anche per l'elettrone: anche all'elettrone in movimento posso associare un'onda $\lambda = h/mv$, che viene detta *onda di fase* e indica la variazione periodica della densità di probabilità di trovare l'elettrone in un certo punto dello spazio. Le onde possono essere di due tipi: *progressive* (tipo quelle provocate dalla caduta di un oggetto in acqua) o *stazionarie* (tipo quelle che si formano pizzicando una corda di chitarra). Il moto di un'onda è descrivibile matematicamente tramite un'equazione differenziale (*equazione d'onda*). Schrödinger scrisse un'equazione che descrive l'elettrone considerato come un'onda stazionaria. La funzione d'onda (Ψ) descrive l'energia dell'elettrone con una data Ψ e la probabilità di trovare l'elettrone in un determinato volume di spazio. L'equazione di Schrödinger può essere risolta esattamente solo per l'atomo di idrogeno. Per i sistemi multi elettronici si hanno solo soluzioni approssimate. Le onde stazionarie sono rappresentate da equazioni differenziali in cui non figura la variabile tempo. Esistono infinite funzioni d'onda Ψ che sono possibili soluzioni dell'equazione di Schrödinger, ma tra di esse sono accettabili solo quelle che soddisfano determinate condizioni: le *autofunzioni*. Tali soluzioni devono soddisfare la condizione di normalizzazione (la probabilità di trovare l'elettrone in tutto lo spazio intorno al nucleo dev'essere unitaria) e Ψ deve essere continua e finita, avere un solo valore in ogni punto dello spazio, all'infinito deve tendere a 0. Ogni funzione d'onda elettronica caratterizzata da una particolare terna di valori Ψ_{nlm} viene chiamata orbitale. Ψ^2 rappresenta la probabilità di trovare l'elettrone in una determinata posizione intorno al nucleo.

ORBITALI DI TIPO S

Gli orbitali s si hanno quando $l=0$. Riportando la Ψ^2 in funzione di r si ottiene la curva che rappresenta la *distribuzione di probabilità* per l'orbitale 1s. la funzione $4\pi r^2 \Psi^2$ (*funzione di distribuzione radiale*) dipende dalla distanza dal nucleo. La probabilità di trovare l'elettrone molto vicino al nucleo è bassa, poi aumenta fino al massimo, poi decresce asintoticamente. Negli orbitali s la probabilità di trovare l'elettrone intorno al

7

Un elettrone addizionale nello stesso orbitale innalza l'energia dell'orbitale a causa delle repulsioni interelettroniche.

Gli elettroni addizionali negli orbitali interni schermano gli elettroni esterni più efficacemente di quanto non facciano gli elettroni presenti nello stesso sottolivello.

ECCEZIONI NELLA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA

All'aumentare del numero quantico principale, diminuiscono le differenze di energia degli orbitali esterni e la preferenziale occupazione di orbitali 4d e 5s dipende dallo specifico contenuto energetico degli orbitali esterni dell'atomo considerato.

- Ⓟ Cr = [Ar] 3d⁵ 4s¹
- Ⓟ Cu = [Ar] 3d¹⁰ 4s¹
- Ⓟ Nb = [Kr] 4d⁴ 5s¹
- Ⓟ Mo = [Kr] 4d⁵ 5s¹
- Ⓟ Ru = [Kr] 4d⁷ 5s¹
- Ⓟ Rh = [Kr] 4d⁸ 5s¹
- Ⓟ Pd = [Kr] 4d¹⁰ 5s
- Ⓟ Ag = [Kr] 4d¹⁰ 5s¹
- Ⓟ Pt = [Xe] 4f¹⁴ 5d⁹ 6s¹
- Ⓟ Au = [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s¹

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA DI IONI MONOATOMICI

Nel caso degli anioni si utilizza il principio dell'Aufbau come per gli atomi neutri.

Nel caso dei cationi, invece, non sempre l'atomo perde l'elettrone aggiunto per ultimo secondo l'Aufbau. Bisogna togliere gli elettroni necessari dalla configurazione elettronica fondamentale dell'atomo neutro cominciando da quelli che hanno n maggiore e, a parità di n, quelli che hanno l maggiore.

PERIODICITÀ CHIMICA

Mendeleev fu il primo a ordinare i 63 elementi noti alla fine dell'800 in base alla massa atomica crescente e costruì la prima tavola periodica degli elementi, enunciando la legge periodica: quando gli elementi sono disposti in ordine crescente di massa atomica, alcune serie di proprietà ricorrono in modo periodico. Lo scienziato russo prevede l'esistenza di altri elementi e ne descrisse anche le proprietà chimiche e fisiche con estrema precisione. Tuttavia il suo sistema presentava delle incongruenze: per esempio poneva il K prima dell'Al, ma per le proprietà che presentano i due elementi dovevano essere invertiti.

Moseley dimostrò che le proprietà chimiche degli elementi non sono una funzione periodica del peso atomico, ma del numero atomico.

La moderna tavola periodica è organizzata in 7 righe orizzontali (i *periodi*, che indicano il livello energetico degli elettroni di valenza) e 18 colonne verticali (i *gruppi*: tendenzialmente elementi con proprietà chimiche e fisiche simili si trovano nello stesso gruppo). Gli elementi in un gruppo hanno proprietà chimiche simili perché hanno configurazioni elettroniche esterne simili: gli elementi del blocco s e p, lungo un gruppo, presentano configurazioni elettroniche identiche. Alcune varianti sono presenti negli elementi di transizione del blocco d e di transizione interna del blocco f. Conoscendo la posizione di un elemento sulla tavola periodica si può ricavare facilmente la sua configurazione elettronica esterna.

Al gruppo 1 appartengono i metalli *alcalini* e al gruppo 2 i metalli *alcalino-terrosi*. Fra il gruppo 2 e il gruppo 13 si trovano gli *elementi di transizione*. Il gruppo 16 è quello dei *calcogeni*, il gruppo 17 quello degli *alogeni*. In fondo alla tavola periodica ci sono due file di 14 elementi metallici costituenti le serie dei

9

I metalli occupano la parte sinistra della tavola periodica. Le loro proprietà chimiche dipendono dalla loro tendenza a perdere elettroni diventando ioni positivi. Le proprietà fisiche dei metalli dipendono dal tipo di legame tra gli atomi. Gli elementi di transizione e i lantanidi hanno caratteristiche metalliche. Gli attinidi sono elementi artificiali, instabili e radioattivi. I metalli alcalini reagiscono con l'acqua (è sufficiente dell'aria umida) per formare idrogeno e l'idrossido del metallo corrispondente: la reattività aumenta scendendo lungo il gruppo. Gli alcalini reagiscono più violentemente degli alcalino-terrosi. Il comportamento metallico è correlato a un grande raggio atomico e una bassa energia di ionizzazione: perciò il comportamento metallico aumenta dall'alto verso il basso lungo un gruppo e diminuisce da sinistra verso destra lungo un periodo.

I non metalli occupano la parte destra della tavola periodica. Le loro proprietà chimiche dipendono dalla loro capacità di accettare elettroni diventando ioni negativi.

I semimetalli si trovano lungo il confine che separa i metalli da i non metalli. Presentano un comportamento sia metallico che non metallico.

ELETRONEGATIVITÀ

È la capacità relativa di un atomo di attrarre gli elettroni condivisi in un legame con un altro atomo. La conoscenza dei valori di elettronegatività permette di prevedere che tipo di legame si formerà tra due atomi. Questa proprietà aumenta lungo un gruppo dal basso verso l'alto, aumenta lungo un periodo da sinistra verso destra: l'elettronegatività aumenta con il carattere non metallico dell'elemento. Non è una proprietà atomica e non va confusa con l'affinità elettronica (che riguarda invece l'atomo isolato).

IL NUMERO DI OSSIDAZIONE

Si definisce numero di ossidazione (N.O.) di un certo elemento la carica elettrica effettiva che quell'elemento ha in un composto in cui compare come ione, oppure, in un composto con legami covalenti, la carica che l'elemento assume se si contano gli elettroni condivisi (elettroni di legame) nel seguente modo: gli elettroni di legame tra due atomi diversi sono assegnati all'atomo più elettronegativo, mentre quelli condivisi tra atomi di elementi uguali sono divisi in parte tra i due. Il numero di ossidazione può essere positivo (atomo che ha ceduto elettroni) o negativo (atomo che ha acquistato elettroni) e solitamente è un numero intero.

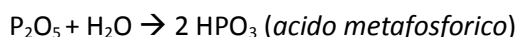
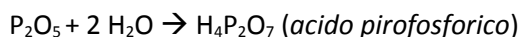
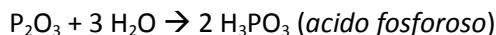
Per determinare il numero di ossidazione di ciascun atomo ci sono alcune regole pratiche da seguire. Tutte le sostanze elementari allo stato metallico (Fe, Mg, Au) o molecolare (N in N₂, P in P₄, S in S₈) hanno N.O. uguale a zero. In un composto neutro la somma delle cariche deve essere zero. In uno ione il N.O. è pari alla sua carica.

SUDDIVISIONE GENERALE DEI COMPOSTI

Caso particolare dell'azoto: solo l'anidride nitrosa e l'anidride nitrica danno degli ossiacidi per addizione di una molecola d'acqua.



Caso particolare del fosforo: l'anidride fosforosa dà origine a un solo acido, mentre l'anidride fosforica dà origine a tre acidi diversi, a seconda che reagisca con 1,2 o 3 molecole d'acqua.



Perossidi: sono composti in cui il N.O. dell'ossigeno è -1. Sono caratterizzati dal gruppo *perossidico* -O—O-. Esempi: H₂O₂ perossido di idrogeno (acqua ossigenata); Na₂O₂ perossido di sodio; BaO₂ perossido di bario.

Idracidi: i più importanti sono quelli con gli alogeni (Cl, Br, I, F) e lo zolfo. Esempi: HCl acido cloridrico; HBr acido bromidrico; HI acido iodidrico; HF acido fluoridrico; H₂S acido solfidrico; HCN acido cianidrico.

Idruri: se si ha un idrogeno legato a un metallo si parla di *idruri salini*, se si ha un idrogeno legato a un non metallo si parla di *idruri covalenti*.

Negli idruri salini il N.O. dell'idrogeno è sempre -1. Esempi: NaH idruro di sodio; KH idruro di potassio.

Negli idruri covalenti il N.O. dell'idrogeno è +1: spesso questi composti hanno nomi ritenuti. Esempi: PH₃ fosfina; NH₃ ammoniaca; AsH₃ arsina; CH₄ metano; SiH₄ silano.

Ioni positivi: sono anche chiamati *cationi*. H⁺ prende il nome di *ione idrogeno*: questo ione si aggiunge a molecole come acqua, ammoniaca e fosfina, dando degli ioni positivi denominati col suffisso -onio: H₃O⁺ ione *ossonio*; NH₄⁺ ione *ammonio*; PH₄⁺ ione *fosfonio*.

Ioni negativi: sono anche chiamati *anioni*. Si ottengono dagli acidi togliendo gli atomi di idrogeno e ponendo tante cariche negative quanti sono gli idrogeni che sono stati tolti.

SUFFISSO ACIDO	SUFFISSO IONE
-idrico	-uro
-oso	-ito
-ico	-ato

Sali: quando un acido reagisce con una base si ottiene un sale. In generale nei Sali si scrive a sinistra il catione derivante dall'idrossido, a destra l'anione derivante dall'acido. Il nome del sale è dato dal nome dell'anione seguito dal nome del catione.

I *Sali acidi* si ottengono sostituendo parzialmente con metalli gli atomi di idrogeno di un ossiacido.

LEGAMI CHIMICI

I legami chimici si dividono in *legami intramolecolari*, cioè i legami forti tra atomi per la formazione di molecole, e *legami intermolecolari*, legami più deboli tra molecole.

legame triplo è costituito da tre coppie di legame ($N \equiv N$). per una data coppia di elettroni, un ordine di legame più alto dà origine a una lunghezza di legame più corta e a una energia di legame più alta: un legame più corto è un legame più forte.

I composti covalenti nella maggior parte dei casi sono costituiti da molecole singole ben distinguibili di due o più non metalli; a loro volta si dividono in organici e inorganici. I composti covalenti sono teneri e hanno in genere punti di fusione e di ebollizione relativamente bassi. Sono composti covalenti tutte le sostanze che a temperatura ambiente si presentano in forma liquida o gassosa. Anche i legami covalenti, però, possono dare origine a strutture estese con singole molecole indistinguibili: i cosiddetti *composti solidi a struttura aperta* (per esempio il diamante o il quarzo). Composti di questo tipo sono molto rigidi e duri e presentano punti di fusione e di ebollizione molto elevati.

Se due atomi identici sono uniti da legami covalenti, esercitano la stessa forza di attrazione sugli elettroni di legame. Pertanto il legame covalente sarà *covalente puro*. Atomi di natura diversa possono mettere in compartecipazione i loro elettroni di valenza, ma esercitano sugli elettroni di legame una diversa forza attrattiva e si forma così un legame *covalente polare*. Le molecole polari presentano una distribuzione asimmetrica degli elettroni di legame. In una molecola polare, per esempio HCl, Cl possiede una frazione di carica negativa δ^- , mentre H ha un'equivalente frazione di carica positiva δ^+ . Le due cariche di segno opposto costituiscono un *dipolo elettrico*. La polarità dipende dalla differenza di elettronegatività e dalla geometria delle molecole.

Mentre alcune molecole hanno lo 0% di carattere ionico, nessuna ha il 100% di carattere ionico: dunque in ogni legame è presente un certo grado di condivisione di elettroni.

Legame covalente dativo: il legame covalente dativo si forma quando la coppia di elettroni di legame è fornita da uno solo dei due atomi che partecipano al legame ad un atomo che possiede un orbitale vuoto. L'atomo che dona gli elettroni si dice *donatore*, quello che li riceve *accettore*. Questo legame è sostanzialmente una coppia acido-base di Lewis: la teoria acido-base di Lewis (1920) pone alla base del comportamento acido-base il trasferimento elettronico. Un acido di Lewis è un accettore di una coppia di elettroni, mentre una base di Lewis è un donatore di una coppia di elettroni.

Il legame dativo si forma nella maggior parte dei casi tra gli elementi, o più spesso gli ioni positivi, dei metalli di transizione e determinate molecole, o ioni negativi, del blocco p. I composti che vengono a formarsi si dicono *complessi o composti di coordinazione*. Il numero di molecole o ioni legati all'atomo centrale si dice *numero di coordinazione*.

Legame metallico: per formare questo tipo di legame, tutti gli atomi metallici forniscono i loro elettroni di valenza per formare un mare di elettroni delocalizzato sull'intero metallo; gli ioni metallici sono quindi immersi in questo mare di elettroni secondo una disposizione ordinata. La nube negativa (definita *gas di Fermi*) circonda e trattiene gli ioni positivi realizzando il legame tra gli atomi. Maggiore è il numero di elettroni, maggiore è la forza del legame. Gli elettroni messi in comune sono liberi di muoversi all'interno di tutto lo spazio occupato dall'insieme di atomi e quindi di condurre la corrente elettrica. Gli ioni metallici non sono mantenuti nelle loro posizioni in modo molto rigido, a differenza di quanto avviene in un solido ionico: per questo un solido ionico, sotto l'azione di una forza esterna, si rompe, mentre un solido metallico si deforma.

Schematizzando:

- Ⓟ I metalli formano tra loro legami metallici.
- Ⓟ I non metalli formano tra loro legami covalenti.
- Ⓟ Se gli atomi di non metallo sono uguali il legame è covalente puro, altrimenti è covalente polare.

Molecole con un numero dispari di elettroni: tali molecole si dicono *radicali liberi* e per via dell'elettrone spaiato sono molto reattive. La maggior parte di queste molecole ha un atomo centrale che fa parte di un gruppo dispari (per esempio N del gruppo 15 o Cl del gruppo 17). Un esempio è la molecola di smog, NO_2 , che reagisce subito con un altro NO_2 per dare N_2O_4 .

Gusci di valenza espansi: si ha un'espansione dell'ottetto. Possono farlo solo gli atomi che hanno orbitali d esterni vuoti e orbitali s e p occupati, cioè i non metalli dal periodo 3 in su. Un esempio è l'esaffluoruro di zolfo (SF_6), nel quale S è forma 6 legami covalenti per un totale di 12 elettroni.

FORZE INTERMOLECOLARI

Tutte le molecole di un insieme tendono ad avere delle interazioni reciproche di tipo attrattivo, che possono essere di due tipi:

1. *Forze di van der Waals*, che a loro volta si dividono in:
 - a.i) *Forze di attrazione dipolo-dipolo* tra molecole polari;
 - a.ii) *Forze di dispersione* tra tutti i tipi di molecole;
2. *Legame a idrogeno* che si verifica tra alcuni tipi di molecole contenenti idrogeno.

Le temperature di ebollizione e fusione sono largamente influenzate dall'entità di queste forze.

Forze di van der Waals: sono legami deboli che derivano da interazioni di tipo elettrostatico. Si dividono in:

- ⊙ Interazioni dipolo permanente-dipolo permanente: interazioni che si manifestano tra i dipoli permanenti delle molecole polari. Maggiore è la polarità della molecola, maggiore è la forza di attrazione.
- ⊙ Interazioni dipolo permanente-dipolo indotto: il campo elettrico prodotto da ogni singolo dipolo induce delle cariche elettriche di segno opposto nelle molecole vicine. Lo spostamento temporaneo degli elettroni crea un dipolo indotto nella molecola non polare che viene attratta dal dipolo permanente della molecola polare. La facilità secondo la quale è possibile creare un dipolo indotto si chiama *polarizzabilità*.
- ⊙ Interazioni dipolo istantaneo-dipolo indotto o forze di dispersione: sono l'unico tipo di interazioni presenti tra le molecole che non hanno dipoli permanenti. Se si considera la media nel tempo, la nuvola elettronica di un atomo è perfettamente simmetrica, ma in un dato istante può addensarsi maggiormente da un lato e subito dopo può spostarsi all'altra estremità. Ciò determina la comparsa di un momento di dipolo elettrico istantaneo, variabile nel tempo e mediamente nullo. Ciascun dipolo istantaneo genera un campo elettrico che polarizza le particelle circostanti, creando dipoli indotti variabili continuamente.

Legame a idrogeno: è un legame particolare che si stabilisce tra un atomo di idrogeno, legato ad un elemento molto elettronegativo, e un elemento molto elettronegativo di un'altra molecola. La parziale carica positiva sull'idrogeno attrae un altro atomo elettronegativo caratterizzato da forte carica negativa parziale. I legami a idrogeno possono essere intermolecolari o intramolecolari.

TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA

La teoria del legame di valenza (VB, Valence bond theory), fu proposta da Heitler e London e successivamente ampliata da Pauling. La teoria interpreta la formazione del legame covalente mediante il concetto quantomeccanico di orbitale.

Il legame covalente, che nella teoria di Lewis viene visto come una condivisione da parte di due atomi di una coppia di elettroni, viene descritto come una sovrapposizione degli orbitali atomici che ospitano i due

La combinazione di 1 orbitale di tipo s e di 3 orbitali di tipo p dà origine a 4 orbitali ibridi detti orbitali sp^3 che puntano verso i vertici di un tetraedo, disponendosi a $109,5^\circ$ l'uno dall'altro. Presenta questo tipo di ibridazione l'atomo di carbonio nel metano (CH_4) e in tutti i casi in cui forma 4 legami semplici.

La combinazione di 1 orbitale di tipo s e di 2 orbitali di tipo p dà origine a 3 orbitali ibridi detti orbitali sp^2 che si dispongono su di un piano a 120° l'uno dall'altro. L'orbitale p non ibridato si dispone perpendicolarmente al piano di ibridazione. Presentano questo tipo di ibridazione gli atomi di carbonio uniti da un legame covalente doppio ($>C=C<$) come ad esempio nella molecola dell'etene (o etilene) $H_2C=CH_2$.

La combinazione di 1 orbitale di tipo s e di 1 orbitale di tipo p dà origine a 2 orbitali ibridi detti orbitali sp . Gli orbitali sp si dispongono a 180° l'uno rispetto all'altro. Gli orbitali p non ibridati si dispongono perpendicolarmente alla retta di ibridazione e perpendicolarmente tra di loro. Presentano un'ibridazione sp l'atomo di carbonio nell'anidride carbonica (CO_2) e gli atomi di carbonio uniti da un legame covalente triplo ($-C\equiv C-$) come ad esempio nella molecola dell'etino $HC\equiv CH$.

Sono possibili ibridazioni più complesse che coinvolgono anche gli orbitali d.

TEORIA VSEPR

Secondo la teoria VB, la geometria di una molecola dipende dall'orientazione degli orbitali che si sovrappongono per formare i legami, tuttavia non spiega alcune particolari disposizioni, come quella dell'acqua.

Secondo la teoria VSEPR (Valence-Shell Electron-Pair Repulsion), i doppietti di elettroni più esterni (di valenza), essendo carichi negativamente, si respingono tendendo a disporsi il più lontano possibile gli uni dagli altri, in modo da rendere minima la forza repulsiva e più stabile l'intera molecola.

I doppietti solitari (non impegnati in legami) tendono ad occupare un volume maggiore rispetto ai doppietti elettronici condivisi (impegnati in legami) ed esercitano pertanto una forza repulsiva più intensa.

La repulsione tra coppie solitarie è maggiore della repulsione tra coppie di legame e coppie solitarie, che a sua volta è maggiore della repulsione tra coppie di legame.

Nella teoria VSEPR i legami doppi e tripli vengono considerati alla stregua di legami semplici e la geometria di una molecola dipende unicamente dal *numero sterico*, ovvero dalla somma del numero di legami e delle coppie solitarie che presenta l'atomo centrale.

🕒 NS=2 geometria lineare:

- AX_2 : molecole con due soli legami e nessun doppietto solitario risultano lineari, con le coppie di legame che, respingendosi, si dispongono equidistanti formando angoli di legame di 180° . Esempi: CO_2 ($O=C=O$); HCN ($H-C\equiv N$).

🕒 NS=3 geometria trigonale planare:

- AX_3 : molecole con tre legami e nessun doppietto solitario risultano trigonali planari, con le coppie di legame disposte equidistanti su di un piano con angoli di legame di 120° . Esempio: formaldeide (H_2CO).
- AX_2E : molecole con due legami e un doppietto solitario risultano angolate, con un angolo di legame leggermente inferiore a 120° a causa della maggior repulsione del doppietto solitario sui doppietti di legame. Esempio: anidride solforosa (SO_2).

🕒 NS=4 geometria tetraedica:

- AX_4 : molecole con 4 legami e nessun doppietto solitario risultano tetraediche, con le coppie di legame disposte equidistanti ed angoli di legame di $109,5^\circ$. Esempio: metano (CH_4).
- AX_3E : molecole con tre legami e un doppietto solitario presentano una geometria piramidale di derivazione tetraedica, con la coppia solitaria ad un vertice del tetraedo che comprime gli angoli di legame. Esempio: ammoniaca (NH_3) con angoli di legame di circa 107° .

Come avviene negli AO, anche negli MO la probabilità di trovare gli elettroni è data dal quadrato della funzione d'onda Ψ^2 . La probabilità di trovare gli elettroni in un MO di legame è: $(\Psi_A + \Psi_B)^2 = \Psi_A^2 + \Psi_B^2 + 2\Psi_A\Psi_B$ mentre quella di trovarli in MO di antilegame è: $(\Psi_A - \Psi_B)^2 = \Psi_A^2 + \Psi_B^2 - 2\Psi_A\Psi_B$. La probabilità di trovare l'elettrone in un MO differisce dalla semplice somma delle probabilità di trovare l'elettrone negli AO ($\Psi_A^2 + \Psi_B^2$) solo per il termine $2\Psi_A\Psi_B$. Tale termine, detto *integrale di sovrapposizione*, è positivo per gli orbitali molecolari di legame, è negativo per quelli di antilegame ed è nullo per quelli di non legame.

In generale, se si combinano n orbitali atomici si ottengono n orbitali molecolari, metà di legame e metà di antilegame. Quando dalla combinazione degli orbitali atomici si genera un numero dispari (2n+1) di orbitali molecolari, allora n sono orbitali di legame, n sono orbitali di antilegame e 1 è un orbitale di non legame.

L'energia degli orbitali molecolari è correlata al numero di nodi presenti: maggiore è il numero di nodi, maggiore è l'energia dell'orbitale molecolare.

Regole di combinazione degli orbitali atomici:

- 1- Si possono combinare solo orbitali che possiedono energie non troppo diverse tra loro.
- 2- Le superfici di inviluppo degli orbitali atomici devono sovrapporsi il più possibile. Se due orbitali atomici hanno un'estensione limitata ed alla distanza di legame danno una sovrapposizione trascurabile (come nel caso degli orbitali più interni) non possono formare orbitali molecolari. In altre parole, ai legami contribuiscono gli orbitali più esterni.
- 3- Si possono combinare solo gli orbitali che presentano la stessa simmetria rispetto all'asse internucleare. Tipicamente una sovrapposizione asimmetrica degli orbitali genera orbitali di non legame.

Una volta costruiti tutti gli MO, questi vengono diagrammati insieme agli AO generatori per visualizzare l'ordine crescente di energia che compete loro ed infine vengono riempiti con tutti gli elettroni degli AO che li hanno generati, seguendo le normali regole dell'Aufbau.

Si definisce *ordine di legame* la metà della differenza tra il numero degli elettroni negli orbitali di legame e il numero degli elettroni negli orbitali di antilegame (gli elettroni negli eventuali orbitali molecolari di non legame non contribuiscono): $OL = (n_e - n_{e^*}) / 2$. Quanto più è elevato OL tanto minore è la distanza internucleare e tanto maggiore è l'energia di legame.

L'ultimo orbitale molecolare contenente elettroni è detto HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Il primo orbitale molecolare vuoto è detto LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). HOMO e LUMO sono definiti *orbitali molecolari di frontiera*.

Il paramagnetismo della molecola di O_2 è così spiegato: infatti, tale molecola ha due MO occupati da due elettroni spaiati.

STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA

Qualunque sostanza, se non soggetta a trasformazioni chimiche, passa, in presenza di variazioni di pressione e/o temperatura, da uno stato fisico di aggregazione ad un altro in maniera reversibile. I tre stati di aggregazione (liquido, solido, aeriforme) derivano, in prima approssimazione, dalla competizione tra l'energia cinetica delle particelle che costituiscono la sostanza e l'energia di interazione tra le particelle stesse. Essi sono influenzati anche da quattro grandezze, dette *parametri di stato*: volume (L), massa (Kg o mol), pressione (Pa o atm), temperatura (K).

GAS

In generale i gas possono essere compressi facilmente, esercitano una pressione ($P = F/S$) uniforme sul recipiente che li contiene, occupano tutto il volume disponibile e hanno basse densità ($\delta = m/V$). Il moto caotico delle particelle allo stato gassoso determina il fenomeno della *diffusione*, per il quale un gas occupa sempre tutto lo spazio a sua disposizione. Le interazioni intermolecolari sono molto deboli. Due gas costretti

Combinando queste leggi si ottiene l'equazione di stato dei gas ideali: $PV=nRT$, dove R è una costante che vale $R=0,082 \text{ (atm} \times \text{L)} / (\text{mol} \times \text{K})$.

LEGGE DELLE PRESSIONI PARZIALI DI DALTON: ogni gas presente in una miscela esercita una pressione parziale, cioè una parte della pressione totale della miscela, uguale alla pressione che eserciterebbe se il gas fosse presente da solo nel recipiente. $P_{\text{TOT}} = P_A + P_B + \dots$

Il termine χ_i è definito *frazione molare* ed è pari al rapporto tra numero di moli del singolo componente rispetto al numero di moli totali. La somma delle frazioni molari è 1. $P_i = \chi_i P_{\text{TOT}}$.

LEGGE DI HENRY: a temperatura costante, la quantità di un dato gas disciolta in un dato volume di un liquido è direttamente proporzionale alla pressione parziale del gas: $c = kP$ a T costante, dove P è la pressione parziale del gas, c è la sua concentrazione nel liquido e k è una costante tipica di ciascun gas.

Un aumento della temperatura, provocando un aumento dei moti molecolari e quindi dell'energia cinetica del gas, provoca una diminuzione della solubilità per l'effetto di allontanamento delle molecole gassose dalla fase liquida. La legge di Henry non è seguita se il gas interagisce chimicamente col solvente.

TEORIA CINETICA DEI GAS: la teoria cinetica molecolare fornisce una descrizione a livello atomico o molecolare dei gas e si basa su tre postulati:

- 1- Un gas è costituito da un grande insieme di particelle: il volume di una singola particella è trascurabile rispetto al volume del recipiente. La distanza reciproca tra le particelle (il cammino libero medio) è molto più grande delle dimensioni delle particelle stesse.
- 2- Le particelle gassose sono sottoposte ad un moto rettilineo casuale continuo, tranne quando urtano contro le pareti del recipiente o l'una contro l'altra. L'energia cinetica media delle particelle è proporzionale alla temperatura del gas: tutti i gas alla stessa temperatura possiedono la stessa energia cinetica media. La temperatura dà una misura della velocità media delle particelle: quanto maggiore è T , tanto più veloci sono le particelle (in media). La teoria cinetica dei gas dimostra che l'energia cinetica $E_k = 3/2 KT$ aumenta all'aumentare di T . $K = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ è la *costante di Boltzmann*. Alcune reazioni avvengono solo se le molecole hanno velocità maggiori di un certo valore.
- 3- Gli urti sono elastici, ovvero le molecole collidenti si scambiano energia ma non perdono energia attraverso processi di attrito. La frequenza degli urti è correlata al cammino libero medio e alla velocità media. La distribuzione delle velocità e la frequenza degli urti sono concetti essenziali per comprendere la velocità di una reazione chimica.

Secondo la distribuzione di Maxwell-Boltzmann delle velocità molecolari, a temperatura costante le molecole di massa maggiore si muovono con velocità minore. $E_k = mv^2/2 = 3/2 KT$

LEGGE DI GRAHAM: la velocità di effusione di due gas (cioè la quantità di gas che si muove da un posto all'altro in un dato tempo) è inversamente proporzionale alle radici quadrate delle loro masse molari (nelle stesse condizioni di temperatura e pressione).

DISSOCIAZIONE GASSOSA: esistono sostanze gassose che, per effetto del riscaldamento, si trasformano in una o più sostanze gassose diverse. Questa decomposizione è detta dissociazione gassosa.

Si definisce *grado di dissociazione* α il rapporto tra il numero di moli di sostanza dissociata e il numero di moli iniziali della stessa sostanza: $\alpha = n_{\text{dissociate}} / n_{\text{iniziali}}$. Il grado di dissociazione è sempre compreso tra 0 e 1: $0 \leq \alpha \leq 1$. L'equazione di stato dei gas reali, dunque, va corretta per un coefficiente (il *fattore di Van't Hoff*) che tenga conto di α e di v (il numero di molecole in cui ciascuna molecola si trasforma): $PV = [1 + \alpha(v-1)]nRT$.

ogni incrocio di piani cristallografici (*nodo cristallografico*) ha un ugual intorno e la cella elementare si ripete in tutto il cristallo senza lasciare lacune, coincidendo di volta in volta con ogni posizione atomica.

Le strutture cristalline possono essere raggruppate in 7 diversi sistemi:

- 1- Cubico (per esempio la galena)
- 2- Tetragonale (per esempio la vesuvianite)
- 3- Rombico (per esempio lo zolfo)
- 4- Trigonale (per esempio la rodocrosite)
- 5- Esagonale (per esempio la vanadinite)
- 6- Monoclino (per esempio il gesso)
- 7- Triclino (per esempio l'axinite)

Si è già detto che la cella elementare deve essere scelta in modo che ciascun atomo abbia lo stesso intorno: Bravais dimostrò che vi sono in tutto 14 possibili distribuzioni spaziali degli atomi nei 7 sistemi cristallografici che soddisfano questa condizione. I tipi di reticoli di Bravais sono:

- 1- Primitivo (o semplice)
- 2- A facce centrate
- 3- A corpo centrato
- 4- A base centrata

La struttura di molti solidi costituiti da particelle della stessa dimensione può essere facilmente derivata dal modello di impaccamento degli atomi considerandoli come sfere rigide che sono poste a contatto. La maggior parte dei metalli, come anche alcune sostanze semplici (NaCl, HCl) e i gas nobili, tendono a cristallizzare in uno o più tipi di reticoli cristallini che permettono il massimo impaccamento possibile di particelle. Le due strutture più compatte sono quella cubica a facce centrate (derivante da una sequenza di piani di tipo ABCABC) e quella esagonale (derivante da sequenza di piani di tipo ABA). Oltre alle strutture compatte, si incontrano spesso strutture più aperte come il cubico a corpo centrato oppure il cubico semplice, che deriva da un impaccamento di atomi a 90°.

La struttura cristallina esercita una grandissima influenza sulle proprietà fisiche dei metalli: le strutture cubiche compatte comportano una maggiore malleabilità (Au, Ag), mentre le strutture esagonali compatte o le cubiche a corpo centrato generano metalli duri e fragili (Mo, W). Le strutture tetraediche sono assunte per esigenze steriche (Ge, Sn grigio).

Una proprietà caratteristica dei solidi cristallini puri è che fondono a temperature ben precise; inoltre è possibile dividere nettamente un cristallo in cristalli sempre più piccoli che riproducono il cristallo più grande.

I cristalli possono avere dei difetti, ovvero zone in cui viene a mancare l'ordine proprio del reticolo cristallino. Ve ne sono di tre tipi:

- 1- *Difetti di Schottky*: assenza di atomi o ioni in siti in cui dovrebbero trovarsi.
- 2- *Difetti di Frenkel*: presenza di atomi o ioni in siti in cui non dovrebbero trovarsi.
- 3- *Centri -F o centri di colore*: anioni sostituiti da elettroni, con la conseguenza che il cristallo ionico si colora.

SOLIDI AMORFI: Nei solidi amorfi la disposizione delle particelle è disordinata. A differenza dei solidi cristallini, i solidi amorfi non fondono a temperature definite ma in un intervallo di temperature e si fratturano in frammenti di varie dimensioni. Il vetro comune è il più tipico materiale amorfo. Lo stato amorfo corrisponde ad una condizione termodinamica di liquido sottoraffreddato. I materiali amorfi sono preparati spesso raffreddando velocemente il materiale fuso: il raffreddamento riduce la mobilità delle molecole del materiale prima che possano stabilizzarsi termodinamicamente in una condizione ordinata. La disposizione degli atomi in un solido amorfo è molto simile a quella che si trova, in un determinato istante, in un liquido.

I liquidi sono caratterizzati da una *tensione superficiale*, che dal punto di vista fluidodinamico è una particolare tensione meccanica che si sviluppa lungo la superficie di separazione (*interfaccia*) tra un fluido e un materiale di altra natura. Dal punto di vista termodinamico può essere definita come il lavoro necessario per aumentare la superficie del liquido di una quantità unitaria. La tensione superficiale è definita anche come la forza che agisce su ogni unità di lunghezza presa sulla superficie, opponendosi all'aumento della superficie stessa.

La presenza di un altro corpo ha influenza sui valori della tensione, nel senso che le molecole di questo svolgono anch'esse delle azioni (*forze di adesione*) sulle molecole dello strato superficiale del liquido. addizionale per unità di area dovuta alla formazione di una interfaccia (supponendo anche la presenza di un gas) solido/liquido e solido/gas. Il profilo di una porzione di liquido posta su di una superficie solida formerà con essa un angolo θ : le condizioni limite $\theta=0^\circ$ e $\theta=180^\circ$ esprimono rispettivamente bagnabilità completa (con la formazione di uno strato di liquido di spessore molecolare) e totale assenza di bagnabilità. Il *menisco* è una conca superficiale di un liquido presente in qualsiasi contenitore. Questa conca è più o meno evidente in correlazione al diametro del contenitore: maggiore è il diametro, minore è il menisco e viceversa. Il *menisco concavo* si forma quando la forza di adesione del liquido al contenitore è superiore a quella di coesione (per esempio H_2O). Il *menisco convesso*, cioè con la parte centrale del liquido più alta di quella a contatto col contenitore, si forma nel caso contrario (per esempio Hg).

PRESSIONE DI VAPORE

La pressione di vapore di equilibrio di una qualsiasi sostanza è una misura della tendenza delle sue molecole a sfuggire dalla fase liquida e passare in fase vapore ad una data temperatura (tendenza che è definita *volatilità*). Più alta è la pressione di vapore a una data temperatura, più volatile è la sostanza: la pressione di vapore aumenta con la temperatura. Le molecole con forze intermolecolari più deboli evaporano più velocemente, quindi hanno pressione di vapore più elevata.

Il *punto di ebollizione* di un liquido è la temperatura alla quale la pressione di vapore è uguale alla pressione esterna. Raggiunta la T_{eb} essa rimane costante fino a che tutte le molecole non sono evaporate perché il calore fornito viene usato per vincere le interazioni molecolari.

Con un diagramma di stato si può studiare l'effetto di P e T sullo stato fisico di una sostanza. Tutti i punti delle curve rappresentano situazioni di equilibrio tra i due passaggi di fase opposti. La curva solido-liquido è una retta con elevata pendenza (variazione di pressione fratto variazione di temperatura) perché P influenza poco il numero di particelle che esce dalla fase solida per andare in fase liquida: il liquidi e i solidi sono praticamente incompressibili. Le curve pressione di vapore-temperatura non crescono indefinitamente: quando queste raggiungono una specifica pressione ed una specifica temperatura, l'interfaccia tra il liquido e il vapore scompare. Questo punto è detto punto critico con una temperatura critica T_c e una pressione critica P_c : in queste condizioni la sostanza è detta *fluido supercritico*.

Nel caso di H_2O , nel tratto liquido-gas c'è diretta proporzionalità tra P e T. A $P < 2000$ atm il tratto che contraddistingue l'equilibrio solido-liquido, detto anche *retta delle fusioni*, segue un andamento con pendenza negativa, cioè c'è inversa proporzionalità tra P e T. Questa è un'eccezione dovuta al fatto che per l'acqua la variazione di volume è negativa perché c'è un aumento di V allo stato solido.

Per le altre sostanze, per esempio CO_2 , si ha una diretta proporzionalità tra P e T a livello della retta delle fusioni perché per l'anidride carbonica il volume specifico allo stato liquido è maggiore del volume specifico allo stato solido.

PROPRIETÀ COLLIGATIVE

sono proprietà delle soluzioni che dipendono solo dal numero di particelle distinte che compongono la soluzione e non dalla natura delle particelle stesse. Le principali proprietà colligative sono 4:

Si definisce *grado di dissociazione* α il rapporto tra il numero di moli di sostanza dissociata e il numero di moli iniziali della stessa sostanza: è sempre compreso tra 0 e 1. Gli elettroliti forti hanno $\alpha=1$, quelli deboli hanno $\alpha<1$ e i non-elettroliti hanno $\alpha=0$.

Il numero di moli totali in soluzione nel caso di un elettrolita debole è dato dal coefficiente i di van't Hoff: $i=1+\alpha(v-1)$ dove v è il numero di particelle che si originano dalla dissociazione di una molecola del composto.

Dato che un elettrolita in soluzione si dissocia in ioni, una mole di elettrolita in soluzione libera più particelle di una mole di un non elettrolita e ha, quindi, maggior effetto sulle proprietà colligative. Per calcolarne l'effetto è necessario considerare il numero di particelle in cui l'elettrolita si dissocia, introducendo nella formula il coefficiente i di van't Hoff:

$$\Delta P_{\text{solv}} = -i \cdot \chi_{\text{soluto}} \cdot P^{\circ}_{\text{solv}}$$

$$\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \cdot m \cdot i$$

$$\Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \cdot m \cdot i$$

$$\pi = M \cdot R \cdot T \cdot i$$

CINETICA CHIMICA

Affinché una reazione avvenga è necessario che i reagenti si urtino: le reazioni in cui compaiono più di 3 reagenti devono potersi scomporre in una serie di stadi elementari, in cui al massimo sono coinvolte 3 particelle. Si formano dei *prodotti intermedi* che hanno vita molto breve, trasformandosi immediatamente in altri prodotti. Una reazione, quindi, può essere vista come una somma di stadi, ciascuno dei quali avrà una certa velocità: è lo stadio lento a determinare la velocità di reazione globale (*rate determining step*).

La velocità media di reazione è data dal rapporto tra la variazione di concentrazione dei reagenti e l'intervallo di tempo in cui essa avviene. È possibile definire la velocità istantanea come la derivata rispetto al tempo della concentrazione di uno dei reagenti.

Le reazioni possono avvenire in *fase omogenea* (una fase sola) o *eterogenea* (due o più fasi). La velocità di una reazione omogenea dipende da vari fattori: la natura di reagenti e prodotti; la concentrazione dei reagenti; la temperatura; la presenza di catalizzatori. Nel caso di una reazione eterogenea, la velocità di reazione dipende anche dalla superficie di contatto tra le due fasi (*superficie di interfaccia*): maggiore è la superficie di contatto, maggiore è la velocità.

Dato che la velocità di reazione dipende dalla concentrazione dei reagenti, si può stabilire una *legge cinetica* che esprima il legame tra velocità di reazione e concentrazione molare di uno o più reagenti, elevata ad un esponente che spesso non coincide con il coefficiente stechiometrico della reazione globale, poiché dipende da uno degli stadi intermedi. Tali esponenti in genere sono numeri interi e vanno determinati sperimentalmente: $v = k \cdot [A]^m \cdot [B]^n$, dove k è la *costante di velocità specifica*.

Per una data reazione chimica di cui è nota l'equazione cinetica, si definisce *ordine di reazione* rispetto a un certo componente l'esponente della concentrazione di quel componente nell'equazione cinetica. Si definisce, invece, *ordine di reazione complessivo* la somma degli esponenti di tutti i reagenti presenti nell'equazione cinetica. Se un reagente non compare nell'equazione cinetica per una data reazione, questa è di ordine zero rispetto a tale reagente.

La costante di velocità specifica k è la velocità iniziale, a $t=0$, quando le concentrazioni dei reagenti sono unitarie. La sua unità di misura dipende dall'ordine globale di reazione. Le velocità istantanee iniziali si determinano mantenendo costanti le concentrazioni di tutti i reagenti tranne uno. La relazione tra velocità e concentrazione deve essere determinata sperimentalmente: un metodo per farlo è la misura delle velocità iniziali. La costante di velocità specifica k , dunque, è la costante di proporzionalità che mette in relazione velocità e concentrazione a una data temperatura e permette di calcolare la velocità di reazione a qualunque valore di concentrazione.

I tipi di fenomeni radioattivi sono quattro:

- 1- nuclei troppo ricchi di neutroni decadono emettendo elettroni veloci (particelle β). L'elettrone liberato deriva dalla trasformazione di un neutrone in un protone, aumentando il numero atomico.
- 2- Nuclei con numero atomico superiore a 83 e numero di massa superiore a 220 decadono emettendo particelle α (nuclei di elio).
- 3- Quando il numero di protoni è troppo elevato rispetto a quello di neutroni, si ha la cattura di elettroni o l'emissione di elettroni positivi (β^+ o *positroni*). Un protone si trasforma in neutrone assorbendo un elettrone orbitante.
- 4- Dopo un'emissione di particelle α o β vengono liberati dal nucleo dei pacchetti di energia, le radiazioni γ .

L'*emivita* (o *tempo di dimezzamento*) di un isotopo radioattivo è definita come il tempo occorrente perché la metà degli atomi di un campione puro dell'isotopo decadano in un altro elemento: più breve è l'emivita, meno stabile è l'atomo.

Il carbonio possiede tre isotopi: ^{12}C , ^{13}C (stabili) e ^{14}C (radioattivo). Quest'ultimo si trasforma per decadimento β in azoto (^{14}N) con un tempo di dimezzamento medio di 5715 anni. La produzione di nuovo ^{14}C avviene in natura negli strati più alti della troposfera e nella stratosfera a causa della cattura di neutroni termici da parte degli atomi di azoto. L'equilibrio dinamico che si instaura tra produzione e decadimento radioattivo mantiene costante la concentrazione di ^{14}C nell'atmosfera. Tutti gli organismi viventi scambiano continuamente C con l'atmosfera, quindi finché un organismo è vivo, il rapporto tra la sua concentrazione di ^{14}C e quella degli altri due isotopi si mantiene costante e uguale a quella che si riscontra nell'atmosfera. Dopo la morte l'organismo non scambia più C con l'esterno: per effetto del decadimento, quindi, la concentrazione di ^{14}C diminuisce in modo regolare. Si può, quindi, datare un fossile a seconda del ^{14}C che contiene.

Dato che l'energia nucleare è circa un milione di volte superiore all'energia di legame, essa viene utilizzata nella produzione di energia elettrica tramite la *fissione nucleare*, ovvero quel processo mediante il quale un nucleo pesante si scinde in due nuclei più piccoli di massa simile.

Si ha, invece, una reazione di *fusione nucleare* quando due nuclei leggeri si fondono per darne uno più pesante (simili reazioni avvengono nelle stelle).

Gli isotopi radioattivi vengono utilizzati anche in medicina come traccianti o come fonti di energia distruttiva per la radioterapia. Gli isotopi usati, però, devono avere emivita di giorni o mesi, non devono accumularsi nell'organismo e si devono trasformare in isotopi stabili.

CATALISI

Il termine catalisi fu coniato da Berzelius per indicare il fenomeno di un aumento della resa dei prodotti ottenuti in una reazione chimica in presenza di una particolare sostanza, detta *catalizzatore*, che non subiva modificazioni apparenti e non veniva consumata dal procedere della reazione stessa. Fu Ostwald a spiegare correttamente che la presenza del catalizzatore ha solamente l'effetto di aumentare la velocità di una reazione.

Il principio generale della catalisi consiste nella variazione del meccanismo di reazione. L'effetto della catalisi è di natura cinetica e non termodinamica: l'azione del catalizzatore modifica gli stati intermedi di una reazione, ma non ne modifica gli stati finali, cioè non influisce sulla possibilità che una reazione ha o meno di avvenire.

La catalisi si dice *omogenea* se i reagenti e il catalizzatore costituiscono un'unica fase, *eterogenea* se essi costituiscono più di una fase. La catalisi si dice *positiva* quando la diminuzione di E_a porta ad un aumento della velocità di reazione, *negativa* quando un aumento di E_a porta ad una diminuzione della velocità di reazione.

La *legge dell'equilibrio chimico* (o *legge di azione di massa*) è valida per qualsiasi reazione ed enuncia che per una reazione chimica generica ad una data temperatura $aA+bB \leftrightarrow cC+dD$ si può definire una costante d'equilibrio $K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$. Nell'espressione della costante di equilibrio tutte le concentrazioni sono quelle di equilibrio e vi compaiono solo le specie nella stessa fase fisica. La dimensione di K dipende dalla reazione. Non importa quanti reagenti o prodotti sono presenti all'inizio: una volta raggiunto l'equilibrio (a T costante) il rapporto caratteristico delle concentrazioni rimarrà lo stesso.

Se si ha una reazione moltiplicata per una costante, la relativa costante di equilibrio si ottiene elevando la costante d'equilibrio dell'equazione di partenza ad una potenza pari al fattore per cui abbiamo moltiplicato. La costante di equilibrio per una somma di reazioni si ottiene moltiplicando le costanti di equilibrio delle reazioni sommate.

Le costanti di equilibrio per reazioni che avvengono in fase gassosa possono essere espresse in termini di pressioni parziali dei reagenti e dei prodotti e tale costante è detta $K_p = \frac{P_C P_D}{P_A P_B}$. La relazione che lega K_c a K_p è: $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$, dove $\Delta n = c + d - a - b$.

Nel caso di un equilibrio eterogeneo (cioè quando reagenti e prodotti si trovano in più di una fase), nell'espressione della costante di equilibrio vengono omesse le concentrazioni o le pressioni parziali dei solidi e dei liquidi puri perché a T costante la concentrazione e la pressione di un solido o di un liquido puro sono costanti.

L'ordine di grandezza della costante di equilibrio fornisce indicazioni sulla proporzione dei reagenti che viene trasformata nei prodotti: un valore elevato indica che la quantità dei prodotti è maggiore rispetto a quella dei reagenti che non hanno reagito, mentre un valore basso indica che solo una piccola parte dei reagenti si è trasformata nei prodotti.

La costante di equilibrio non dà nessuna informazione sulla velocità di reazione.

Quando reagenti e prodotti non sono all'equilibrio si può calcolare il quoziente di reazione $Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$. Le concentrazioni presenti nell'espressione di Q sono quelle presenti nel sistema in qualunque momento dall'inizio della reazione fino al raggiungimento dell'equilibrio, quando $Q=K$. La conoscenza di Q permette di stabilire se il sistema è in equilibrio e, nel caso non lo fosse, consente di prevedere in quale direzione si evolverà la reazione per raggiungere l'equilibrio. Se $Q < K$ l'equilibrio verrà raggiunto trasformando parte dei reagenti in prodotti; se $Q > K$ l'equilibrio verrà raggiunto trasformando parte dei prodotti nei reagenti.

Secondo il principio di Le Châtelier, un cambiamento di uno qualsiasi dei fattori che determinano la condizione di equilibrio in un sistema indurrà in questo una trasformazione tale da ridurre o contrastare l'effetto provocato dal cambiamento. Si ha che:

- ⌚ Aumentando la T si sposta l'equilibrio verso la semireazione endotermica (si modifica anche K)
- ⌚ Diminuendo la T si sposta l'equilibrio verso la semireazione esotermica (si modifica anche K)
- ⌚ Aggiungendo reagenti si sposta l'equilibrio verso i prodotti (non si modifica K)
- ⌚ Aggiungendo prodotti si sposta l'equilibrio verso i reagenti (non si modifica K)
- ⌚ Per i gas, aumentando P (diminuendo V) si sposta l'equilibrio verso la semireazione con un minor numero di molecole (non si modifica K)
- ⌚ Per i gas, diminuendo P (aumentando V) si sposta l'equilibrio verso la semireazione con un maggior numero di molecole (non si modifica K)

Questo principio viene molto sfruttato in ambito industriale, per esempio nel processo di Haber-Bosch per la sintesi dell'ammoniaca, nel quale si utilizzano azoto e idrogeno in presenza di un catalizzatore eterogeneo a base di ferro.

33

5. Acidi alogenidrici (HCl, HBr, HI)
6. Ossiacidi in cui il numero di atomi di O supera di due o più il numero di protoni ionizzabili

Acidi deboli:

- Ⓐ Acido alogenidrico HF
- Ⓑ Acidi in cui H non è legato a O (HCN, H₂S)
- Ⓒ Ossiacidi in cui il numero di atomi di O è uguale (o supera di 1) al numero di protoni ionizzabili
- Ⓓ Acidi organici

Basi forti:

- Ⓐ Composti solubili contenenti O²⁻ o OH⁻ i cui cationi sono generalmente quelli dei metalli attivi (metalli alcalini e alcalino-terrosi).

Basi deboli:

- Ⓐ Composti con un atomo di azoto ricco di elettroni, cioè con un doppietto libero (ammoniaca, ammine)

EQUILIBRIO DI AUTOPROTOLISI DELL'ACQUA

L'acqua è un elettrolita estremamente debole, per cui è parzialmente dissociata secondo l'equilibrio (spostato a sinistra): $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

Come per qualsiasi altro equilibrio è possibile scriverne la costante di equilibrio ad una certa temperatura:

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

Poiché la concentrazione dell'acqua è praticamente costante, si può scrivere il prodotto ionico dell'acqua:

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (a } 25^\circ\text{C)}$$

In acqua pura le concentrazioni dei due ioni sono uguali tra loro e pari a: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$

Se $[\text{H}_3\text{O}^+]$ aumenta, allora $[\text{OH}^-]$ diminuisce e viceversa. In ogni sistema acquoso sono presenti ioni OH⁻ e H₃O⁺ in concentrazioni diverse, ma il loro prodotto è sempre uguale a $1 \cdot 10^{-14}$. Questa reazione di autoionizzazione dell'acqua è stata scoperta da Kohlrausch. La costante di equilibrio K_w è nota come *costante di ionizzazione dell'acqua*.

In acqua pura le concentrazioni dello ione idronio e dello ione idrossido sono uguali, quindi la soluzione viene definita *neutra*. Aggiungendo un acido o una base all'acqua, l'equilibrio viene perturbato.

Soluzione neutra:

- Ⓐ $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

Soluzione acida:

- Ⓑ $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$
- Ⓒ $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$
- Ⓓ $[\text{OH}^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

Soluzione basica:

- Ⓐ $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$
- Ⓑ $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$
- Ⓒ $[\text{OH}^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

PH E POH

Si definisce pH il logaritmo negativo decimale della concentrazione di ioni idronio: $\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}_3\text{O}^+]$

Si definisce pOH il logaritmo negativo decimale della concentrazione di ioni idrossido: $\text{pOH} = -\text{Log}[\text{OH}^-]$

Per gli acidi e le basi forti, la concentrazione di ioni idrossido e di ioni idronio è uguale alla concentrazione iniziale dell'acido o della base: questo è dovuto al fatto che gli acidi e le basi forti si dissociano completamente in acqua.

Una *soluzione satura* è una soluzione in cui è stata sciolta la massima quantità possibile di un dato soluto ad una certa temperatura. In presenza del corpo di fondo (sostanza depositata sul fondo del recipiente della soluzione satura), si stabilisce un equilibrio eterogeneo dinamico all'interfaccia tra il precipitato solido e la soluzione satura.

Se il corpo di fondo non è un elettrolita, non c'è dissociazione ionica e l'equilibrio: $\text{soluto}_{(s)} \rightleftharpoons \text{soluto}_{(aq)}$ è una *solubilizzazione*.

Se il corpo di fondo è un elettrolita, avviene la dissociazione ionica e l'equilibrio: $\text{soluto}_{(aq)} \rightleftharpoons \text{catione}_{(aq)} + \text{anione}_{(aq)}$ è una *dissociazione*. Esistono elettroliti più o meno solubili: per quelli più solubili l'equilibrio sarà spostato a destra, per quelli meno solubili sarà spostato a sinistra.

Le regole per gli equilibri valgono anche per la solubilità se essa è molto bassa: in questo caso la soluzione si può considerare praticamente ideale. Quando si parla di equilibrio di solubilità, quindi, ci si riferisce a sostanze poco solubili o insolubili: ossidi, idrossidi, carbonati, solfati e solfuri. Il *prodotto di solubilità* (K_{ps}) è il prodotto delle concentrazioni molari degli ioni partecipanti ad un equilibrio eterogeneo di solubilità, ognuna elevata al proprio coefficiente stechiometrico. Esso è costante se lo è la temperatura.

Anche gli equilibri di solubilità possono essere espressi da un quoziente di reazione Q_{ps} :

9. $Q_{ps} < K_{ps}$: la soluzione non è satura. Prevale dunque il processo diretto e non si nota altro fenomeno a parte la solubilizzazione del composto;
10. $Q_{ps} = K_{ps}$: la soluzione è satura e si è all'equilibrio. Non si notano variazioni macroscopiche;
11. $Q_{ps} > K_{ps}$: la soluzione è sovrassatura. Prevale dunque il processo inverso e si osserva la precipitazione del composto finché la soluzione non torna satura.

Riassumendo, in un equilibrio di solubilità in acqua si ha precipitazione ogni volta che il prodotto della concentrazione degli ioni eccede il K_{ps} . Si dà il nome di *precipitazione* alla deposizione come corpo di fondo di un composto ionico solido.

Solo per i composti contenenti lo stesso numero di ioni si può dire che minore è la K_{ps} , minore è la solubilità (S): infatti $S = \sqrt{K_{ps}}$. Per esempio in una soluzione satura di CaCO_3 si ha: $K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = S \cdot S$, da cui la formula già enunciata.

Nell'86% circa degli elettroliti, la solubilizzazione è un processo endotermico, per cui S aumenta all'aumentare della temperatura. Un'importante eccezione è CaCO_3 .

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ può avere un effetto rilevante sulla solubilità di un composto ionico:

- ☉ Se il composto contiene l'anione (base coniugata) di un acido debole, l'aggiunta di ioni idronio da un acido forte aumenterà la solubilità del composto.
- ☉ Se il composto contiene l'anione (base coniugata) di un acido forte, l'aggiunta di ioni idronio non ha alcun effetto sull'equilibrio.

TERMODINAMICA

La termodinamica si occupa delle trasformazioni energetiche a partire dalle proprietà macroscopiche (temperatura, pressione, volume). Non tiene conto della costituzione degli atomi o delle molecole, né del tempo. La termodinamica ci aiuta a capire se una reazione può avvenire in natura e se essa assorbe o produce energia.

La termochimica è la branca della chimica che si interessa all'applicazione del primo principio della termodinamica alle reazioni e alla determinazione del calore di reazione (cioè la variazione di entalpia H che accompagna una reazione).

Una reazione si dice esotermica quando sviluppa calore; una reazione si dice endotermica se assorbe calore. La variazione di entalpia coincide con il calore liberato o assorbito a pressione costante: una reazione esotermica avrà $\Delta H < 0$, una esotermica avrà $\Delta H > 0$. Poiché l'entalpia è una funzione di stato, la sua variazione dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale del sistema e non dai passaggi intermedi.

37

4- *Redox*: reazioni durante le quali alcune specie cambiano il proprio numero di ossidazione

5- *Reazioni acido-base*: tutte le reazioni che non sono redox

Le reazioni di combustione e di dismutazione sono casi particolari di redox.

Reazioni di sintesi: nelle reazioni di sintesi da due o più composti semplici si ottiene un solo prodotto. Le seguenti reazioni sono tutte di sintesi:

⊕ Metallo + ossigeno → ossido basico (redox)

⊕ Non metallo + ossigeno → anidride (redox)

⊕ Ossido basico + acqua → idrossido

⊕ Anidride + acqua → ossiacido

⊕ Metallo + idrogeno → idruro metallico

⊕ Alogeno + idrogeno → idracido

⊕ Metallo + non metallo → sale binario

Reazioni di decomposizione: da un solo composto si ottengono due o più reagenti. Queste reazioni sono favorite dalle alte temperature e spesso vengono usate in laboratorio per la produzione di ossigeno.

4- I bicarbonati e i carbonati (tranne quelli dei metalli alcalini) si decompongono liberando anidride carbonica: la produzione industriale di calce sfrutta la reazione $\text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CaO}(aq) + \text{CO}_2(g)$

5- Dalla decomposizione degli idrossidi (tranne quelli dei metalli alcalini) si ottiene la formazione del corrispondente ossido metallico e acqua: $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$

Reazioni di sostituzione: $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AC} + \text{B}$

Un elemento A (più reattivo) sposta un elemento B da un suo composto BC: la reazione porta alla liberazione dell'elemento meno reattivo B e alla formazione del nuovo composto AC. Questo tipo di reazione è una redox. $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$

Reazioni di doppio scambio: $\text{AB} + \text{CD} \rightarrow \text{AD} + \text{BC}$

Si verificano quando due composti si scambiano gli elementi che li costituiscono per formare due nuovi composti.

Reazioni di dissociazione: un composto ionico si dissocia in acqua liberando dal legame ionico gli ioni presenti nel composto, che diventano così elettroliti: $\text{NaCl}(s) \rightarrow \text{Na}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$

Reazioni di ionizzazione: un composto molecolare reagisce con l'acqua formando ioni positivi e negativi non presenti nel composto originale: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Reazioni di combustione: sono particolari redox nelle quali una sostanza, detta *combustibile*, si ossida combinandosi con un'altra (di solito l'ossigeno), detta *comburente*, che si riduce. La reazione di combustione è fortemente esotermica.

Reazioni acido-base: avvengono senza che gli N.O. dei reagenti vengano modificati:

8- *Reazioni di salificazione*:

a.i. Acido + base → sale + H₂O

$\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

a.ii. Acido + ossido basico → sale + H₂O

$2\text{HCl} + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

a.iii. Acido + NH₃ → sale

$\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_2$

11- Le concentrazioni di reagenti e prodotti in soluzione

12- La pressione (nel caso di reagenti o prodotti in fase gassosa)

13- La temperatura

Le condizioni standard alle quali vengono misurate le forze elettromotrici delle varie celle si hanno quando la temperatura è di 25°C e le soluzioni hanno concentrazione 1 M (o pressione 1 Bar nel caso di gas).

Il *potenziale standard di cella* è la differenza tra il potenziale standard di semicella del catodo e il potenziale standard di semicella dell'anodo: $\Delta E^0 = E^0_{\text{catodo}} - E^0_{\text{anodo}}$.

Maggiore è il potenziale di riduzione di una data specie, maggiore è la sua tendenza a ridursi.

Quando le celle elettrolitiche non contengono specie in condizioni standard, la relazione quantitativa tra le concentrazioni e le pressioni parziali delle specie interessate è data dall'equazione di Nerst. Se la redox è:

$aA + bB \rightarrow cC + dD$, l'equazione è:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln\left(\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}\right)$$

L'equazione può essere anche espressa con un logaritmo decimale:

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \cdot \log\left(\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}\right)$$

Se la redox di una pila è spontanea, la differenza di potenziale diminuisce fino a raggiungere lo zero, che è la condizione di equilibrio. Quando si raggiunge l'equilibrio, la pila è scarica.

Le pile a concentrazione hanno due elettrodi identici e la differenza di potenziale scaturisce dalla diversa concentrazione dello stesso ione disciolto nelle semicelle.

Il principio delle pile a concentrazione viene sfruttato per i piaccometri, che sono costituiti da un elettrodo a idrogeno. Quando l'elettrodo è immerso in una soluzione a valore incognito di pH, si genera una differenza di potenziale tra la soluzione idrogenionica interna all'elettrodo e quella esterna ed esso. Il valore di questa differenza dipende solo dalla concentrazione di ioni H⁺ della soluzione incognita.

ELETTROLISI

Il processo di elettrolisi può far avvenire una reazione redox non spontanea tramite la trasformazione di energia elettrica in energia chimica.

Una cella elettrolitica è un recipiente di soluzione elettrolita in cui sono immersi due elettrodi, ai quali viene applicata una differenza di potenziale: in questo modo si ha un passaggio di corrente attraverso la soluzione, dovuto al moto degli ioni in soluzione e degli elettroni nel circuito esterno. Come conseguenza del passaggio di corrente, agli elettrodi avvengono delle redox (riduzione al catodo e ossidazione all'anodo).

L'elettrolisi è un processo molto utile per la preparazione di agenti fortemente riducenti che sono difficilmente ottenibili per via chimica.

Le celle elettrolitiche sono più semplici delle celle voltaiche perché non è necessario separare le due semireazioni e perché la polarità degli elettrodi è imposta dall'esterno. Le definizioni di anodo e catodo rimangono le stesse, ma in una cella elettrolitica le polarità sono invertite rispetto a una cella voltaica.

Le leggi di Faraday tengono conto degli aspetti quantitativi dei processi di elettrolisi:

- 4- La massa di un elemento depositato agli elettrodi è proporzionale alla quantità di elettricità passata attraverso la soluzione;
- 5- Le masse di elementi diversi depositate dalla stessa quantità di elettricità dipendono dal numero di elettroni scambiati.

Da ciò si ricava l'equazione:

$$\text{massa depositata} = \text{carica} \cdot \left(\frac{MM}{nF}\right) = i \cdot t \cdot \left(\frac{MM}{n \cdot 96500C}\right)$$

CHIMICA ORGANICA

- ⊙ Stereoisomeri (o spaziali):
 - a.i. Enantiomeri
 - a.ii. Diastereoisomeri:
 - a.ii.1.a. Isomeri geometrici (o cis-trans)
 - a.ii.1.b. Conformeri (o isomeri conformazionali)

Isomeri costituzionali: hanno disposizione e modalità di legame degli atomi differenti, nonché diverse proprietà fisiche. Si distinguono in:

- ⊙ Strutturali (hanno uno scheletro carbonioso diverso: vedi butano e metilpropano)
- ⊙ Posizionali (hanno una diversa posizione dei gruppi funzionali: vedi 1-ammino-propano e 2-ammino-propano)
- ⊙ Funzionali (hanno diversi gruppi funzionali: vedi etanolo e dimetiletere)

Non vi sono isomeri costituzionali per metano, etano e propano.

Stereoisomeri: hanno una diversa disposizione degli atomi nello spazio. Si distinguono in:

- ⊙ Conformazionali (derivanti dalla rotazione intorno a un legame σ : vedi etano nella forma eclissata e nella forma sfalsata)
- ⊙ Geometrici (derivanti dall'impedimento alla rotazione per la presenza di un doppio legame o di un anello: vedi il 2-butene nelle forme cis e trans)
- ⊙ Ottica (dovuta alla presenza di centri chirali: vedi l'alanina D o S)

In chimica è detta *chirale* una molecola le cui due forme a immagine speculare non sono sovrapponibili in tre dimensioni. Due stereoisomeri che sono l'uno l'immagine speculare non sovrapponibile dell'altro si dicono *enantiomeri*. Gli enantiomeri presentano le stesse proprietà chimiche e fisiche, tranne una particolare proprietà ottica: il verso di rotazione del piano della luce polarizzata. Una miscela 1:1 di due enantiomeri viene detta *racemo* e ha proprietà diverse da dall'enantiomero puro (per esempio diversi punti di fusione).

CICLOALCANI: C_nH_{2n}

I cicloalcani sono idrocarburi saturi ciclici. Possono dare reazioni di addizione che provocano la rottura dell'anello e la formazione di composti a catena aperta. Tali reazioni di addizione (insolite per un alcano) sono possibili grazie alla *tensione di anello*.

La tensione di anello è il risultato della combinazione di altre tre tensioni:

- ⊙ Tensione angolare (si origina dall'espansione o dalla compressione di angoli di legame)
- ⊙ Tensione torsionale (provocata dall'eclissamento di legami su atomi adiacenti)
- ⊙ Tensione sterica (causata dall'interazione repulsiva tra atomi che si trovano troppo vicini tra loro)

I cicloalcani risolvono parzialmente il problema della tensione di anello assumendo conformazioni non planari, disponendosi invece "a sedia".

ALCHENI: C_nH_{2n}

Gli alcheni sono caratterizzati dalla presenza di un doppio legame $C=C$. Nella porzione della molecola che contiene il doppio legame, 6 atomi giacciono sullo stesso piano.

Le proprietà chimico-fisiche degli alcheni (punto di fusione e di ebollizione, solubilità) sono molto simili a quelle dei corrispondenti alcani. Sono molto differenti, invece, per la reattività: a causa del gruppo insaturo $C=C$, gli alcheni sono molto reattivi. Tipicamente raggiungono la saturazione tramite una reazione di addizione.

DEFINIZIONI

Sistema: parte del mondo sottoposta a un particolare studio. Si dice eterogeneo se le proprietà chimico-fisiche non sono uguali in ogni volume di spazio superiore a 10^{-6} cm. Si dice omogeneo se le proprietà chimico-fisiche sono uguali in ogni volume di spazio superiore a 10^{-6} cm.

Equilibrio: un sistema è in equilibrio quando le sue proprietà macroscopiche e microscopiche sono costanti in ogni punto.

Fase: parte di un sistema separata dal resto da superfici limitanti.

Materia: è ciò che possiede una certa massa e occupa un certo volume.

Energia: è una proprietà della materia che può essere trasmessa in varie forme. È la capacità di un corpo di compiere lavoro e trasferire calore. L'energia cinetica è l'energia associata al movimento dei corpi. L'energia potenziale è l'energia posseduta dai corpi in virtù della loro posizione o composizione.

Sostanza elementare: sostanza costituita da atomi dello stesso elemento.

Livello macroscopico: vi appartengono oggetti le cui dimensioni sono maggiori di un micrometro (10^{-6} m).

Livello microscopico: vi appartengono oggetti le cui dimensioni sono inferiori a 10^{-7} m (dimensione di una grossa proteina).

Protone: particella subatomica situata nel nucleo dell'atomo. Carica: $+1,6 \times 10^{-19}$ C. Massa: 10^{-27} kg.

Elettrone: particella subatomica che si muove intorno al nucleo dell'atomo. Carica: $-1,6 \times 10^{-19}$ C. Massa: 10^{-31} kg.

Neutrone: particella subatomica che si trova nel nucleo dell'atomo. Nessuna carica. Massa: 10^{-27} kg.

Numero atomico: numero di protoni di un atomo. Si indica con Z.

Numero di massa: somma dei protoni e dei neutroni di un atomo. Si indica con A.

Simbolo chimico: indica un elemento. Di solito è l'abbreviazione del suo nome (a volte deriva dal latino). ${}_Z^AX$ (esempio: ${}_1^1\text{H}$).

Isotopi: atomi di un dato elemento aventi uguale Z ma diverso A. Esempio: ${}_1^1\text{H}$ (prozio), ${}_1^2\text{H}$ (deuterio), ${}_1^3\text{H}$ (trizio).

Massa atomica relativa: è il rapporto tra la massa di un atomo di un elemento e la dodicesima parte della massa del ^{12}C . Quest'ultima si definisce unità di massa atomica ($u = 1,6 \times 10^{-27}$ kg). La massa atomica relativa è adimensionale e può anche essere chiamata peso atomico. La massa

Grandezze estensive: proprietà che dipendono dalla dimensione del campione (per esempio il peso).

Grandezze intensive: proprietà fisiche di un materiale che non dipendono dalla dimensione del campione (per esempio la densità).

Calore specifico: quantità di energia assorbita (o ceduta) da 1 kg di materia durante l'aumento (o la diminuzione) di temperatura di 1 K.

Cifre significative: sono tutte le cifre di una misurazione più la prima cifra incerta. Gli zeri terminali, anche se decimali, sono cifre significative. Il numero di cifre significative non cambia al variare dell'unità di misura.

Isomeri: sostanze aventi la stessa composizione atomica, ma natura e proprietà chimiche differenti. In pratica gli isomeri hanno uguale formula chimica, ma diversa struttura (esempio: la formula C_2H_6O descrive sia l'etanolo che il dimetilene, ma la struttura delle due molecole è molto differente).

Mole: quantità di sostanza che contiene un numero di particelle elementari (atomi, ioni, molecole) uguali al numero di atomi contenuti in 12g di ^{12}C . Tale numero di particelle è noto come numero di Avogadro e vale $N_A = 6,022 \times 10^{23}$.

Massa molare: è la massa in grammi di una mole di una qualsiasi sostanza ed è numericamente uguale alla massa atomica, molecolare o della formula della sostanza espressa in u. Si misura in g/mol.

Coefficienti stechiometrici: indicano il numero di moli di una sostanza che reagisce o viene prodotto in una data reazione. Esempio: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ indica che 2 moli di idrogeno reagiscono con una mole di ossigeno per dare due moli di acqua.

PRINCIPIO DI AVOGADRO: nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, volumi uguali di gas contengono lo stesso numero di molecole, indipendentemente dalla natura chimica del gas. In condizioni standard di temperatura ($0^\circ C$) e pressione (1 atm) il volume occupato da un qualsiasi gas è 22,4 L/mol.

LEGGE DI LAVOISIER (o della conservazione della massa): in una reazione chimica la massa non può essere né creata né distrutta: la somma delle masse dei prodotti formati è uguale alla somma delle masse delle sostanze che hanno reagito.

LEGGE DI PROUST (o delle proporzioni semplici o definite): gli elementi si combinano tra loro secondo rapporti in massa definiti e costanti esprimibili da numeri piccoli e interi.

LEGGE DI DALTON (o delle proporzioni multiple): quando due elementi si combinano per formare diversi composti, le masse di un elemento che si combinano con una data massa dell'altro stanno tra loro in rapporti che si possono esprimere con numeri interi.

Stato fondamentale: in un atomo è il livello più basso di energia.

- ⌚ **PRINCIPIO DELLA MINIMA ENERGIA:** ogni elettrone occupa l'orbitale disponibile a minor energia.
- ⌚ **PRINCIPIO DELL'AUFBAU:** si ricava la configurazione elettronica degli atomi polielettronici a partire da quella dell'idrogeno e aggiungendo via via un elettrone e un protone fino a raggiungere l'atomo neutro dell'elemento con il numero atomico desiderato.
- ⌚ **REGOLA DI HUND:** due o più elettroni che occupano un insieme di orbitali degeneri si distribuiscono nel maggior numero possibile di orbitali disponendosi a spin paralleli. La configurazione di minima energia è quella che presenta il maggior numero di elettroni a spin parallelo.

Energia di ionizzazione: è l'energia necessaria per rimuovere un elettrone a un atomo isolato in fase gassosa, trasformandolo in uno ione positivo.

Affinità elettronica: è la variazione di energia che accompagna l'acquisto di un elettrone in un orbitale vuoto o semivuoto da parte di un atomo neutro isolato in fase gassosa, che si trasforma così in uno ione negativo.

Elettronegatività: capacità relativa di un atomo di attrarre gli elettroni condivisi in un legame con un altro atomo.

Numero di ossidazione: (N.O.) il numero di ossidazione di un elemento è la carica elettrica effettiva che quell'elemento ha in un composto in cui compare come ione; nel caso di un composto con legami covalenti, è la carica che l'elemento assume assegnando gli elettroni all'atomo più elettronegativo: gli elettroni condivisi tra atomi di elementi uguali sono divisi a metà tra i due. Il numero di ossidazione può essere positivo (atomo che ha ceduto elettroni) o negativo (atomo che acquistato elettroni) e in genere è un numero intero.

Ossidi: composti binari dell'ossigeno. In tali composti l'ossigeno è sempre l'elemento più elettronegativo, tranne nel caso di OF_2 . Se l'ossigeno si unisce con un metallo si parla di ossido basico, se si unisce con un non metallo si parla di ossido acido o anidride.

Anfoteri: sono elementi che a bassi N.O. si comportano come ossidi basici se uniti all'ossigeno, mentre ad alti N.O. (per esempio 5,6,7) formano anidridi. Sono di solito elementi di transizione, come il cromo e il manganese.

Idrossidi: sono composti ternari in cui idrogeno e ossigeno sono associati a un metallo. Sono composti ionici formati dallo ione positivo del metallo e dallo ione OH^- (ione idrossonio o ossidrile).

Ossiacidi (acidi): sono composti ternari formati da idrogeno ossigeno e un non metallo. Sono solubili in acqua, nella quale, per la polarità dei legami, danno luogo alla formazione di ioni.

Perossidi: sono composti in cui il N.O. dell'ossigeno è -1 e sono caratterizzati dal gruppo perossidico $-\text{O}-\text{O}-$.

Carica formale di un atomo: numero e^- valenza – (numero e^- valenza non condivisi + $1/2$ numero e^- valenza condivisi). La somma delle cariche formali deve essere uguale alla carica effettiva sulla specie.

Legame metallico: legame caratteristico degli elementi metallici. Gli atomi metallici condividono i loro elettroni di valenza con tutti gli altri atomi metallici del solido, formando un mare di elettroni che non appartiene a nessun atomo in particolare e che tiene uniti i cationi metallici.

Teoria del legame di valenza: (VB: “Valence Bond” Theory) interpreta la formazione del legame covalente mediante il concetto quantomeccanico di orbitale. Quando due atomi formano un legame covalente, le loro due funzioni d’onda si sommano per dare una nuova funzione d’onda che descrive un nuovo orbitale comune ai due atomi che contiene i due elettroni con spin antiparallelo. In un legame semplice gli orbitali tendono a massimizzare la regione di sovrapposizione, formando un legame σ . Nei legami doppi e tripli solo una coppia di orbitali p può generare questo tipo di legame: gli altri sono costretti a sovrapporsi lungo l’asse minore formando un legame più debole, il legame π . La teoria fu proposta da Heitler e London.

Promozione elettronica: è un processo che consente ad un atomo di trasferire un elettrone da un orbitale superficiale saturo ad un orbitale superficiale vuoto. In questo modo un doppietto viene trasformato in due elettroni spaiati che, condivisi con altri atomi, possono essere utilizzati per formare due ulteriori legami. La promozione elettronica avviene quando la differenza di energia tra l’orbitale di partenza e quello di arrivo è piccola.

Teoria VSEPR: (VSEPR: Valence-Shell Electron-Pair Repulsion) i doppietti di elettroni di valenza, essendo carichi negativamente, si respingono, tendendo a disporsi il più lontano possibile gli uni dagli altri, in modo da rendere minima la forza repulsiva e più stabile l’intera molecola. I doppietti solitari tendono a occupare un volume maggiore rispetto ai doppietti elettronici condivisi ed esercitano pertanto una forza repulsiva più intensa. Nella teoria VSEPR i legami doppi e tripli vengono considerati come legami semplici e l’unica cosa che conta è il numero sterico (NS = numero legami + numero coppie solitarie).

Materiali ferromagnetici: materiali fortemente attratti dai magneti.

Materiali paramagnetici: sostanze debolmente attratte dai magneti. Questa debole attrazione è dovuta alla presenza di elettroni spaiati.

Materiali diamagnetici: sostanze che non vengono attratte dai magneti. Ciò accade quando tutti gli elettroni presenti nei vari orbitali sono accoppiati.

Ossidazione: un elemento chimico si ossida quando, durante una reazione, il suo numero di ossidazione aumenta. Un atomo che si ossida perde tanti elettroni quanti sono indicati dalla variazione del suo numero di ossidazione. In una reazione l’elemento che si ossida è definito agente riducente.

Riduzione: un elemento chimico si riduce quando, durante una reazione, il suo numero di ossidazione diminuisce. Un atomo che si riduce acquista tanti elettroni quanti sono indicati dalla

Entalpia: a pressione costante, è il calore molare di evaporazione, liquefazione, condensazione, ecc. di una sostanza pura.

Sistema disperso: è una mescolanza di più componenti. In esso vi sono un componente disperdente (quello che da solo ha lo stesso stato fisico del sistema ed è presente in maggior quantità) ed uno o più componenti dispersi. I sistemi dispersi si distinguono sulla base delle dimensioni delle particelle che costituiscono la fase dispersa. Se il diametro delle particelle supera i 100 nm la dispersione è grossolana; se il diametro è di pochi nm si ha una dispersione colloidale o colloide; se il diametro è meno di 1 nm si ottengono delle dispersioni molecolari o ioniche. Queste ultime sono miscele omogenee dotate di proprietà continue (cioè costituite da una fase sola) e vengono chiamate soluzioni.

Soluzione: è una miscela omogenea di due o più componenti (atomi, molecole, ioni) in un'unica fase (solida, liquida o gassosa). In una soluzione omogenea le particelle elementari risultano essere distribuite in maniera uniforme e ogni porzione della soluzione possiede le stesse proprietà chimico-fisiche. Le miscele gassose sono sempre omogenee, quindi formano sempre una soluzione. Il solvente in genere è il componente presente in maggior quantità rispetto agli altri, detti soluti, che possono essere solidi, liquidi o gassosi. Una soluzione è chiamata satura quando, ad una data temperatura, la quantità di soluto disciolto nel solvente è arrivata al massimo e in quantità maggiori non si scioglie. La quantità massima di soluto che si può sciogliere in un solvente è detta solubilità del materiale. In condizioni particolari è possibile ottenere concentrazioni superiori a quelle della soluzione satura: si parla allora di soluzione sovrasatura. È un sistema instabile e, se perturbato meccanicamente o chimicamente, il soluto solubilizzato in eccesso si separa dalla soluzione e precipita sul fondo del recipiente. La solubilità di un solido in acqua in genere aumenta con un aumento di T (ci sono delle eccezioni), mentre quella di un gas diminuisce. La solubilità di un solido o di un liquido non dipende dalla P in quanto essi sono incompressibili, ma nel caso di un soluto gassoso in un solvente liquido, la sua solubilità aumenta all'aumentare di P (legge di Henry).

Concentrazione: definisce la composizione di una soluzione in modo quantitativo. La concentrazione indica la quantità di soluto (espressa in unità di peso, di volume o in moli) disciolto in un certo volume o peso di soluzione o di solvente puro. Può essere misurata in unità fisiche o in unità chimiche. Le unità di concentrazione che contengono il volume variano con la temperatura (V varia con T!). Inoltre bisogna ricordare che le masse sono sempre additive, i volumi a volte no (a causa delle forze intermolecolari).

Percentuale in peso: indica il numero di grammi di un soluto contenuti in 100 g di soluzione.

$$\% w = (g \text{ di } w) / (g \text{ soluzione}) \cdot 100$$

Percentuale in volume: indica il volume di un soluto contenuto in 100 volumi di soluzione.

$$\% w = (ml \text{ di } w) / (ml \text{ di soluzione}) \cdot 100$$

Percentuale in massa/volume: esprime la quantità di massa in grammi di soluto presente in 100 ml di soluzione. La temperatura va specificata!

$$\% w/V = (g \text{ di } w) / (ml \text{ di soluzione}) \cdot 100$$

Cinetica chimica: studia la velocità con la quale avviene una reazione chimica e da quali fattori essa dipenda; considera non solo lo stato iniziale e finale di una reazione (reagenti e prodotti), ma anche gli stadi intermedi (intermedi di reazione). La cinetica si occupa anche di esaminare la sequenza dei processi chimici o fisici attraverso cui ha luogo la conversione tra reagenti e prodotti.

Ordine di reazione: per una data reazione chimica di cui è nota l'equazione cinetica, si definisce ordine di reazione rispetto ad un certo componente l'esponente della concentrazione di quel componente nell'equazione cinetica. Se un reagente non compare nell'equazione cinetica per una data reazione si dice che questa è di ordine zero rispetto a tale reagente. Si definisce invece ordine di reazione complessivo la somma degli esponenti di tutti i reagenti presenti nell'equazione cinetica.

Decadimento radioattivo: è il processo mediante il quale un nucleo instabile si libera di particelle. L'emissione di radiazioni è denominata radioattività e fu scoperta da Becquerel. Rutherford classificò i diversi tipi di radiazioni in:

- ⊙ Raggi α (nuclei di elio con carica 2+ e massa 4)
- ⊙ Raggi β (fasci di elettroni veloci con carica -1 e massa 0)
- ⊙ Raggi γ (radiazioni elettromagnetiche a grande energia)

Emivita: l'emivita (o tempo di dimezzamento) di un isotopo radioattivo è il tempo occorrente perché la metà degli atomi di un campione puro dell'isotopo decadano in un altro elemento.

Teoria delle collisioni: affinché qualsiasi reazione chimica abbia luogo devono essere soddisfatte 3 condizioni:

12. Le molecole reagenti devono collidere tra loro
13. Le collisioni devono avere energia sufficiente a rompere i legami coinvolti nella reazione
14. Le molecole devono collidere secondo un'orientazione che permetta il riarrangiamento degli atomi.

Energia di attivazione: (E_a) è l'energia cinetica minima richiesta per la reazione e corrisponde all'energia dello stato di transizione o complesso attivato.

Stadi elementari: il processo globale di una reazione chimica può essere rappresentato a livello molecolare da una serie di stadi o reazioni elementari. La sequenza di questi stadi elementari è il meccanismo di reazione. Gli intermedi sono specie che appaiono nel meccanismo di reazione, ma non nella reazione globale bilanciata. La molecolarità di una reazione è il numero di molecole reagenti in uno stadio elementare.

Catalizzatore: sostanza in grado di influenzare la velocità di una reazione chimica, pur senza prendervi parte. Un catalizzatore rimane inalterato a fine reazione, è presente in quantità trascurabile rispetto ai reagenti, modifica la velocità di reazione ma non rende possibile una reazione termodinamicamente vietata, non influenza l'equilibrio chimico in quanto accelera sia la reazione diretta che quella inversa. I catalizzatori compaiono nei processi di catalisi, fenomeni chimico-fisici che aumentano o diminuiscono la velocità di una reazione. Si distinguono: catalisi omogenea (reagenti e catalizzatore costituiscono un'unica fase); catalisi eterogenea (reagenti e