



**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1392A -

ANNO: 2015

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

STUDENTE: Arcidiacono

MATERIA: Chimica. Prof. Onida

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

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

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

## INFORMAZIONI

- STRUTTURA DEL CORSO: LEZIONI (58,5 ore), ESERCITAZIONI (18 ore), LABORATORIO (3 ore)
- ORARIO SETTIMANALE: 4,5 ore di lezione. 1.5 ore di esercitazione (in squadre).
- possibilità di recuperi
- LEZIONE: 1 ora e 30 minuti, senza pausa.
- MATERIALE: LUCIDI proiettati a lezione disponibili sul portale (aggiornati settimanalmente). NON COSTITUISCONO DISPENSE
- LIBRI DI TESTO CONSIGLIATI

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

## CORSO DI CHIMICA

Prof. Barbara Onida

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia

Tel: 011-5644631

[barbara.onida@polito.it](mailto:barbara.onida@polito.it)

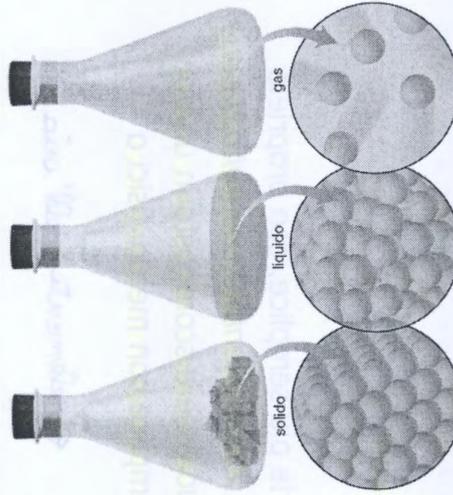
Ricevimento: venerdì, 10-12

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

è costituita da particelle elementari piccolissime: ATOMI

## DEFINIZIONI FONDAMENTALI

**MATERIA:** tutto ciò che ha massa e volume  
 si presenta in stati di aggregazione diversi a seconda della temperatura e della pressione  
 Stati di aggregazione: **solido** **liquido** **gas**



TRASFORMAZIONI REVERSIBILI

S ⇒ L fusione  
 S ⇒ G sublimazione  
 L ⇒ G evaporazione  
 G ⇒ L liquefazione  
 G ⇒ S brinamento

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**PARTICELLE VINCOLATE LE UNE ALLE ALTRE, NON LIBERE DI MUOVERSI, HANNO MASSA E VOLUME E FORMA PROPRIA**

**PARTICELLE PIÙ SVINCOLATE, PIÙ LIBERE DI MUOVERSI, HANNO MASSA E VOLUME PROPRIA MA NON HANNO LA FORMA**

**PARTICELLE COMPLETEMENTE LIBERE DI MUOVERSI, HANNO MASSA PROPRIA MA NON HANNO VOLUME E FORMA PROPRIA**

## LA CHIMICA

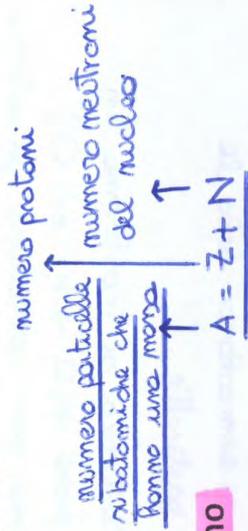
È lo studio della materia, della sua composizione e struttura delle sue proprietà, delle sue trasformazioni

e

dell'energia associata a queste trasformazioni.

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

L'ATOMO si suppone sia sferico con raggio dell'ordine di  $10^{-10} \text{ m} \approx 1 \text{ \AA}$  con un volume quasi completamente vuoto in quanto la massa è concentrata nel nucleo che ha raggio tra  $10^{-14} \text{ m}$  e  $10^{-15} \text{ m}$ .



### L'atomo

Neutrone	Neutrone	MASSA
Neutrone	Nulla	$1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
protoni	Positiva +1	$1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
elettrone	Negativa -1	trascurabile

N. di massa

simbolo

N. atomico  $\rightarrow$  numero protoni

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

Atomi che differiscono per il solo numero dei neutroni (quindi per la massa) si chiamano **isotopi**.  $\rightarrow$  STESSO NUMERO DI PROTONI

$\rightarrow$  STESSE PROPRIETA' CHIMICHE

Gli isotopi di uno stesso elemento hanno uguali proprietà chimiche.

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

$\hookrightarrow$  1 PROTONI e 1 NEUTRONE NEL NUCLEO

$\hookrightarrow$  1 ELETTRONE ATTORNO AL NUCLEO

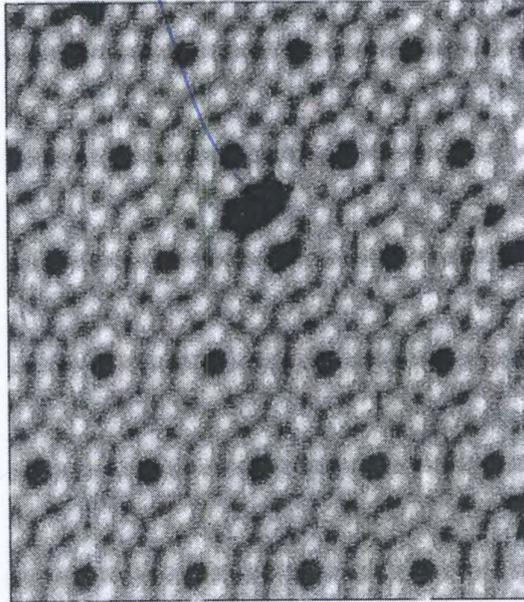
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Neutroni e protoni costituiscono il NUCLEO

La dimensione dell'atomo è data dal moto degli elettroni

$\text{H}_2\text{O}$  ACQUA

$\text{D}_2\text{O}$  ACQUA PESANTE ( $\text{D} = ^2_1\text{H}$ )



$\rightarrow$  DIFETTO mancano gli atomi di silicio

La superficie di un cristallo di silicio come appare al microscopio a scansione. La superficie è stata pulita e analizzata sotto vuoto per rimuovere tutte gli atomi estranei. Gli atomi di silicio appaiono in rosso. Lo sfondo nero è lo spazio tra gli atomi di silicio. La figura permette di notare senza difficoltà i difetti, cioè i siti dove mancano gli atomi di silicio. (Per gentile concessione dei Doc. Roberto Medeiros-Ribeira e R. Stanley Williams/Hewlett-Packard Research Laboratories, Palo Alto, California)

Da Chimica Moderna, Oxtoby, Gillis, Nachtrieb, Edises

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**ATOMO NEUTRO**  $\rightarrow$  numero protoni nel nucleo = numero elettroni attorno al nucleo

RIGHE → PERIODI  
COLONNE → GRUPPI

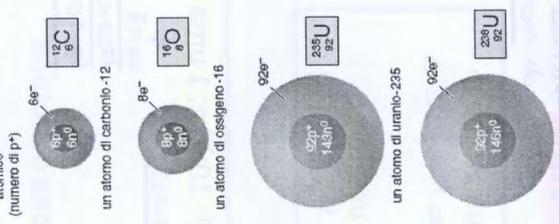
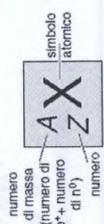
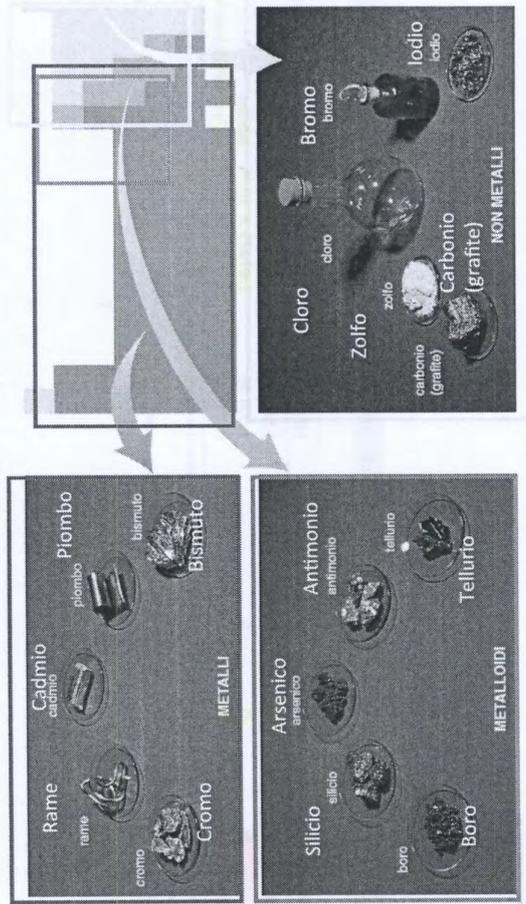
ELEMENTI  
 { METALLI  
 NON METALLI  
 SEMI-METALLI O METALLOIDI

### La tavola periodica moderna

ELEMENTI DEI GRUPPI PRINCIPALI		ELEMENTI DI TRANSIZIONE										ELEMENTI DEI GRUPPI PRINCIPALI					
1A (1)	2A (2)	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8)	9B (9)	10B (10)	11B (11)	12B (12)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
1 H 1,008 (1)	2 He 4,003 (2)	3 Li 6,941 (3)	4 Be 9,012 (4)	5 B 10,81 (5)	6 C 12,01 (6)	7 N 14,01 (7)	8 O 16,00 (8)	9 F 19,00 (9)	10 Ne 20,18 (10)	11 Na 22,99 (11)	12 Mg 24,31 (12)	13 Al 26,98 (13)	14 Si 28,09 (14)	15 P 30,97 (15)	16 S 32,07 (16)	17 Cl 35,45 (17)	18 Ar 39,95 (18)
19 K 39,10 (19)	20 Ca 40,08 (20)	21 Sc 44,96 (21)	22 Ti 47,88 (22)	23 V 50,94 (23)	24 Cr 52,00 (24)	25 Mn 54,94 (25)	26 Fe 55,85 (26)	27 Co 58,93 (27)	28 Ni 58,69 (28)	29 Cu 63,55 (29)	30 Zn 65,39 (30)	31 Ga 69,72 (31)	32 Ge 72,61 (32)	33 As 74,92 (33)	34 Se 78,96 (34)	35 Br 79,90 (35)	36 Kr 83,80 (36)
37 Rb 85,47 (37)	38 Sr 87,62 (38)	39 Y 88,91 (39)	40 Zr 91,22 (40)	41 Nb 92,91 (41)	42 Mo 95,94 (42)	43 Tc 98,91 (43)	44 Ru 101,1 (44)	45 Rh 101,07 (45)	46 Pd 106,4 (46)	47 Ag 107,9 (47)	48 Cd 112,4 (48)	49 In 114,8 (49)	50 Sn 118,7 (50)	51 Sb 121,8 (51)	52 Te 127,6 (52)	53 I 126,9 (53)	54 Xe 131,3 (54)
55 Cs 132,9 (55)	56 Ba 137,3 (56)	57 La 138,9 (57)	58 Ce 140,1 (58)	59 Pr 140,9 (59)	60 Nd 144,2 (60)	61 Pm 150,4 (61)	62 Sm 150,4 (62)	63 Eu 152,0 (63)	64 Gd 157,3 (64)	65 Tb 158,9 (65)	66 Dy 162,5 (66)	67 Ho 164,9 (67)	68 Er 167,3 (68)	69 Tm 168,9 (69)	70 Yb 173,0 (70)	71 Lu 175,0 (71)	
87 Fr 223 (87)	88 Ra 226 (88)	89 Ac 227 (89)	90 Th 232,0 (90)	91 Pa 231 (91)	92 U 238,0 (92)	93 Np 237 (93)	94 Pu 244 (94)	95 Am 243 (95)	96 Cm 247 (96)	97 Bk 247 (97)	98 Cf 251 (98)	99 Es 252 (99)	100 Md 257 (100)	101 No 259 (101)	102 Lr 260 (102)		

Corso di Chimica, Prof. Onida, a. a. 2013-2014

**METALLOIDI**  
**Metalli, semimetalli e non metalli**



Simboli atomici, Isotopi, Numeri

$A$   $X$  — Il simbolo dell'atomo o isotopo  
 $Z$

$X$  = simbolo atomico dell'elemento

$A$  = numero di massa:  $A = Z + N$

$Z$  = numero atomico  
 (il numero dei protoni nel nucleo)

$N$  = numero dei neutroni nel nucleo

Isotopo = atomi di un elemento con lo stesso numero di protoni ma con un numero differente di neutroni

Na e F non hanno isotopi  
 Sn ha 10 isotopi

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Man mano che aumenta il numero di protoni aumenta il numero di neutroni che facciano sì che le particelle nel nucleo sono legate. Per bassi numeri atomici il numero di protoni  $\approx$  il numero di neutroni.

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

diversi numero di neutroni nel nucleo (combinazione)

}} Come si vede da tabella

~~NUMERO ATOMI~~  
 NUMERO PROTONI

Nome	Simbolo	Numero atomico	Massa atomica relativa
Afnio	Hf	72	178.49
Alluminio	Al	13	26.9815
Americio	Am	95	(243)
Antimonio	Sb	51	121.75
Argento	Ag	47	107.868
Argon	Ar	18	39.948
Arsenico	As	33	74.9216
Astato	At	85	(210)
Attinio	Ac	89	227.028
Azoto	N	7	14.0067
Bario	Ba	56	137.327
Berillio	Be	4	9.01218
Berkelio	Bk	97	(247)
Bismuto	Bi	83	208.980
Boro	B	5	10.811
Bromo	Br	35	79.904
Cadmio	Cd	48	112.411
Calcio	Ca	20	40.078
Californio	Cf	98	(251)
Carbonio	C	6	12.011
Cerio	Ce	58	140.115
Cesio	Cs	55	132.905
Cloro	Cl	17	35.4527
Cobalto	Co	27	58.9332
Cromo	Cr	24	51.9961

Il Cloro ha un **peso atomico** (vedi tabella) di 35.45.

Cosa rappresenta questo numero?

Numero con la virgola perché esistono gli isotopi

La maggior parte degli elementi è presente in natura nella forma di più isotopi stabili secondo la loro **abbondanza relativa percentuale**  
 es.:  $^{35}_{17}\text{Cl}$  75.53%;  $^{37}_{17}\text{Cl}$  24.47%  
 $^{28}_{14}\text{Si}$  92.21%;  $^{29}_{14}\text{Si}$  4.70%;  $^{30}_{14}\text{Si}$  3.09%

(a)  $6.02214 \times 10^{23}$  atomi di F = 18.9984 g

(b)  $6.02214 \times 10^{23}$  atomi di Cl = 35.4527 g

(c)  $6.02214 \times 10^{23}$  atomi di Mg = 24.3050 g

(d)  $6.02214 \times 10^{23}$  atomi di Pb = 207.2 g

(a) Esiste un solo tipo di atomi di fluoro,  $^{19}\text{F}$ .  
 (b) Nel cloro, il 75.77% degli atomi è costituito da  $^{35}\text{Cl}$  e il resto da  $^{37}\text{Cl}$ .  
 (c) Il magnesio ha un isotopo principale,  $^{24}\text{Mg}$ , e due meno abbondanti,  $^{25}\text{Mg}$  (10.00%) e  $^{26}\text{Mg}$  (11.01%).  
 (d) Il piombo ha quattro isotopi naturali:  $^{204}\text{Pb}$  (1.4%),  $^{206}\text{Pb}$  (24.1%),  $^{207}\text{Pb}$  (22.1%) e  $^{208}\text{Pb}$  (52.4%).

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2012-2013

Faccio la media pesata sulle abbondanze relative di ciascun isotopo e trovo il peso atomico

UN ATOMO PUÒ PERDERE ELETTRONI HA RIMANE IONI NEGATIVI O ANIONI  
 COME UNO LO STESSO ELEMENTO (STESSO NUCLEO) MA C'È UN PROTONI IN PIÙ CON CARICA POSITIVA (es.  $Na^+$ ) IONI POSITIVI O CATIONI

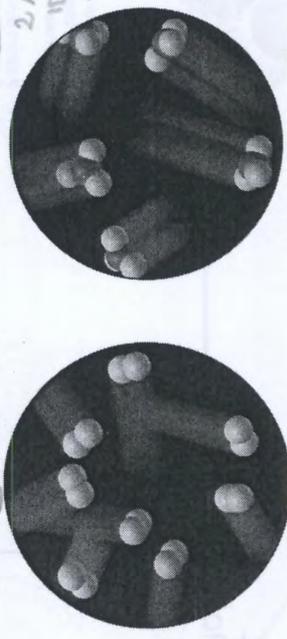
SE IL CLORO ACQUISTA 1 ELETTRONE DIVENTA  $Cl^-$  IONI NEGATIVI O ANIONI

UN ATOMO PUÒ PERDERE ELETTRONI HA RIMANE IONI POSITIVI O CATIONI

ANIONI E CATIONI STANNO ATTACCATI PER FORZA ELETTROSTATICA (LEGE DI COULOMB) → SONO SOSTANZE NON MOLECOLARI

METALLI NO SOSTANZE MOLECOLARI  
 COMPOSTI FORMATI DA IONI SOSTANZE NON MOLECOLARI

Molecola - è un AGGREGATO DISCRETO di due o più atomi legati chimicamente tra loro.  
 IN OGNI MOLECOLA CI SONO 2 ATOMI DI IDROGENO E 1 DI OSSIGENO  
 $O_2$   $H_2$   $N_2$   $CO_2$   $NH_3$   $H_2O$   
 2 ATOMI DI IDROGENO E 1 DI OSSIGENO



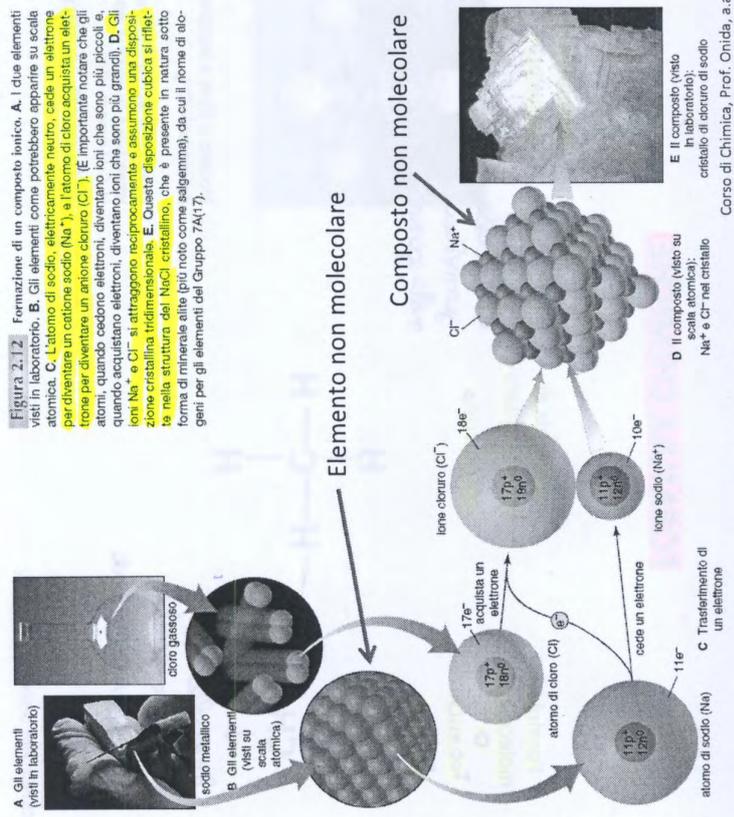
B molecole di un elemento  
 C molecole di un composto

Non tutte le sostanze chimiche sono fatte da molecole

PIÙ MOLECOLE FORMANO UNA PARTICELLA

La formula di una molecola ci indica gli elementi presenti e ci dà il rapporto con cui questi sono presenti

$H_2O_2$  = perossido di idrogeno = acqua ossigenata



SAVE DA CUCINA NON È FORNATO DA MOLECOLE.

SODIO → elemento non molecolare  
 CLORURO DI SODIO → composto non molecolare

formato da cloro (molecole) e sodio (non molecolare)

GHIACCIO → solido molecolare

Per dimostrare Lavoisier introdusse una bilancia per misurare la massa delle sostanze reagenti



LA MATERIA NON SI CREA, NON SI DISTRUGGE MA SI TRASFORMA: **LEGGES DI CONSERVAZIONE DELLA MASSA**

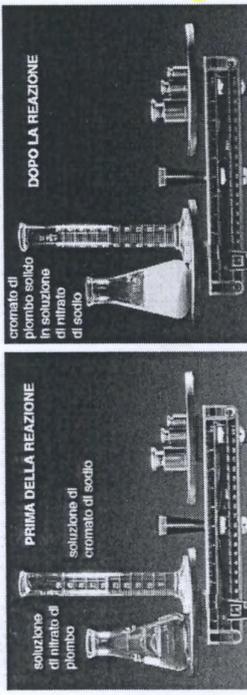
**LEGGES DI LAVOISIER**

In una qualunque trasformazione chimica la massa si conserva

Prima legge storica della stechiometria

**CONSERVAZIONE DELLA MASSA IN UNA TRASFORMAZIONE CHIMICA**

Figura 2.2 La legge di conservazione della massa: la massa rimane costante durante una reazione chimica. La massa totale della soluzione di nitrato di piombo e della soluzione di cromato di sodio prima della loro reazione (a sinistra) è uguale alla massa totale dopo la reazione (a destra) per formare cromato di piombo (solido giallo) e soluzione di nitrato di sodio.

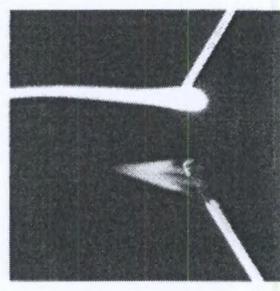


Dove ho una variazione di energia devo avere una variazione di massa

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2012-2013

**LEGGES DI EINSTEIN**

$\Delta m = E/c^2$   
 ↳ anche la massa subisce una variazione molto piccola quindi Lavoisier OK!



Due reazioni di combustione.

Il prodotto visibile della combustione del fiammifero - la cenere - pesa meno del fiammifero originale. Il prodotto della combustione della striscia di magnesio pesa più della striscia originale. In realtà, in ambedue i casi la massa totale resta inalterata.

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2012-2013

**LEGGES DI LAVOISIER**

In una reazione chimica la somma delle masse delle sostanze reagenti è uguale alla somma delle masse delle sostanze che si formano (prodotti)

USO REAGENTI GASSOSI  
 Carbonio + ossigeno

OTTENGO UN GAS  
 Anidride carbonica + cenere



Devo considerare la massa di tutto

Magnesio + ossigeno

Ossido di magnesio



$A = B$   
 ↓  
 massa prima    ↓  
 ↓  
 massa dopo

**BIANCIO LE EQUAZIONI**



In una reazione chimica vi è sempre energia in entrata ed energia in uscita quindi quasi mai il bilancio è completamente nullo.

Rivoluzione inizio '800 da Avogadro e Comizzaro.

PRINCIPIO DI AVOGADRO: Volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione, contengono lo stesso numero di molecole

Un tempo si usavano unità di misura come grammo-atomo e grammo-molecola per potersi riferire a quantità di materia paragonabili a quelle adottate → si introduce una unità di misura della **QUANTITÀ DI MATERIA** che corrisponde ad un numero definito di atomi o molecole: **NUMERO DI AVOGADRO ( $N_A$ ) =  $6,022 \times 10^{23}$  particelle**

### MOLE:

- numero di Avogadro di qualsiasi particella
- quantità di sostanza che contiene tante particelle quanti sono gli atomi ( $N_A$ ) contenuti in 12g di  $^{12}_6\text{C}$ .
- quantità di sostanza che contiene un  $N_A$  di particelle

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ particelle/mole}$$

**MASSA MOLARE**: è la massa di una mole (es. massa molare del C-12 = 12g)

- Una quantità in grammi di un qualsiasi elemento, numericamente uguale al suo peso atomico, deve contenere un numero  $N_A$  di particelle, corrispondente ad una mole.
- Una quantità in grammi di un qualsiasi composto, numericamente uguale al suo peso molecolare, deve contenere un numero  $N_A$  di particelle, corrispondente ad una mole.

**CALCOLO LA MASSA IN g DI UN ATOMO O DI UNA MOLECOLA**

$$\frac{M(\text{g/mole})}{N_A(\text{a/m o m/m})} = \text{g/atomo o g/molecola}$$

$M$  = massa molare

(a)

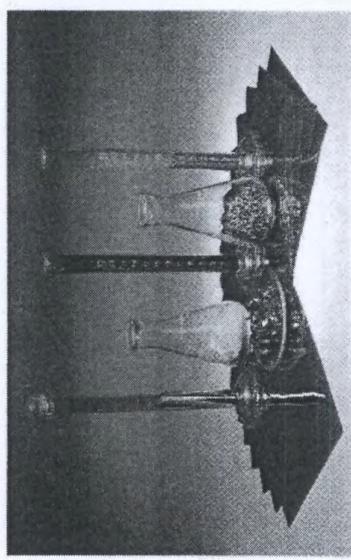
ES. Quante molecole di H<sub>2</sub>O contiene una quantità macroscopica di H<sub>2</sub>O?

Il peso molecolare H<sub>2</sub>O = (2 x 1,008 + 16,00) uma = 18,01 uma

Il peso d'acqua pari a 1801 g → quante particelle sono contenute in questa quantità?

La tavola periodica moderna

ELEMENTI DEI GRUPPI PRINCIPALI		ELEMENTI DI TRANSIZIONE																ELEMENTI DEI GRUPPI PRINCIPALI																																																																								
1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B	11B	12B	13A	14A	15A	16A	17A	18A																																																																									
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)																																																																									
H 1,008	He 4,003	Li 6,941	Be 9,012	B 10,81	C 12,01	N 14,01	O 16,00	F 19,00	Ne 20,18	Na 22,99	Mg 24,31	Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,07	Cl 35,45	Ar 39,95																																																																									
Na 22,99	Mg 24,31	Al 26,98	Si 28,09	P 30,97	S 32,07	Cl 35,45	Ar 39,95	K 39,10	Ca 40,08	Sc 44,96	Ti 47,88	V 50,94	Cr 51,99	Mn 54,94	Fe 55,85	Co 58,93	Ni 58,71	Cu 63,55	Zn 65,39	Ga 69,72	Ge 72,61	As 74,92	Se 78,96	Br 79,90	Kr 83,80	Rb 85,47	Sr 87,62	Y 88,91	Zr 91,22	Nb 92,91	Mo 95,04	Tc 98,91	Ru 101,1	Rh 102,9	Pd 106,4	Ag 107,8	Cd 112,4	In 114,8	Sn 118,7	Sb 121,8	Te 127,6	I 126,9	Xe 131,3	Ba 137,3	La 138,9	Ce 140,1	Pr 140,9	Nd 144,2	Pm 150,4	Sm 150,4	Eu 152,0	Gd 157,3	Tb 158,9	Dy 162,5	Ho 164,9	Er 167,3	Tm 168,9	Yb 173,0	Lu 175,0	Hf 178,5	Ta 180,9	W 183,8	Re 186,2	Os 190,2	Ir 192,2	Pt 195,1	Au 197,0	Hg 200,6	Tl 204,4	Pb 207,2	Bi 209,0	Po 209,0	At 210,0	Rn 222,0	Ra 226,0	Ac 227,0	Th 232,0	Pa 231,0	U 238,0	Np 237,0	Pu 244,0	Am 243,0	Cm 247,0	Bk 247,0	Cf 251,0	Es 252,0	Fm 257,0	Md 259,0	No 259,0	Lr 261,0



Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Quantità molari (1 mole) di elementi comuni. I vari cilindri graduati contengono (da sinistra a destra) mercurio (200,59 g), piombo (207,2 g) e rame (63,546 g). La beuta a sinistra contiene zolfo (32,066 g) e quella a destra magnesio (24,305 g). Il vetro da orologio contiene cromo (51,996 g). Il tutto sta su fogli di alluminio (26,98 g).

Peso atomico H = 1,008 uma  
Peso atomico O = 16,000 uma

18,01 g = 6,022 x 10<sup>23</sup> g/molecole

1801 g → 18,01 uma x 1,660540 · 10<sup>-24</sup> g/uma

LA MOLE

è l'unità di misura (S.I.) della quantità di materia. Una mole di sostanza contiene un numero di Avogadro di particelle (N<sub>A</sub> = 6.022·10<sup>23</sup>), ovvero quanti sono gli atomi contenuti in 12,000 g di <sup>12</sup>C.

ES. BISSO DI SILICIO

PH<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub> = (28,09 + 16,00 x 2) uma = 58,09 uma

Quante unità formula

m SiO<sub>2</sub> = 58,09 g

quante unità formula? → 58,09 uma x 1,660540 · 10<sup>-24</sup> g/uma

ES. PH<sub>3</sub> = (14,01 + 3 x 1,008) uma = 17,02 uma

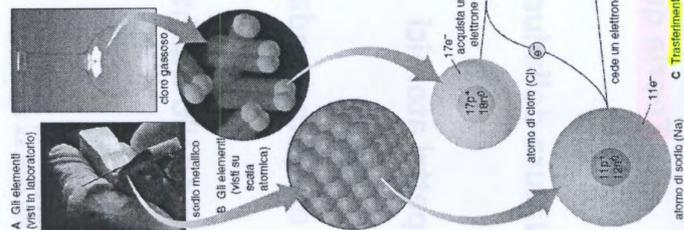
m NH<sub>3</sub> = 17,02 g

17,02 g

Quante particelle? → 17,02 uma x 1,660540 · 10<sup>-24</sup> g/uma = 6,022 x 10<sup>23</sup> g/molecola

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**Figura 2.13** Formazione di un composto ionico. A. I due elementi visti in laboratorio. B. Gli elementi come potrebbero apparire su scala atomica. C. Sistema di sodio elettricamente neutro, cede un elettrone per diventare un catione sodio (Na<sup>+</sup>), e l'atomo di cloro acquista un elettrone per diventare un anione cloruro (Cl<sup>-</sup>). È importante notare che gli atomi, quando cedono elettroni, diventano ioni che sono più piccoli e, quando acquistano elettroni, diventano ioni che sono più grandi. D. Gli ioni Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> si attraggono reciprocamente e assumono una disposizione cristallina tridimensionale. E. Questa disposizione cubica si riflette nella struttura del NaCl cristallino, che è presente in natura sotto forma di minerale alite (più noto come salgemma), da cui il nome di alogeni per gli elementi del Gruppo 7A(17).



E Il composto (visto su scala atomica): Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> nel cristallo di cloruro di sodio

quantità di materia che contiene un numero di spogio di particelle

**MOLE: 6,022 \* 10<sup>23</sup> particelle**

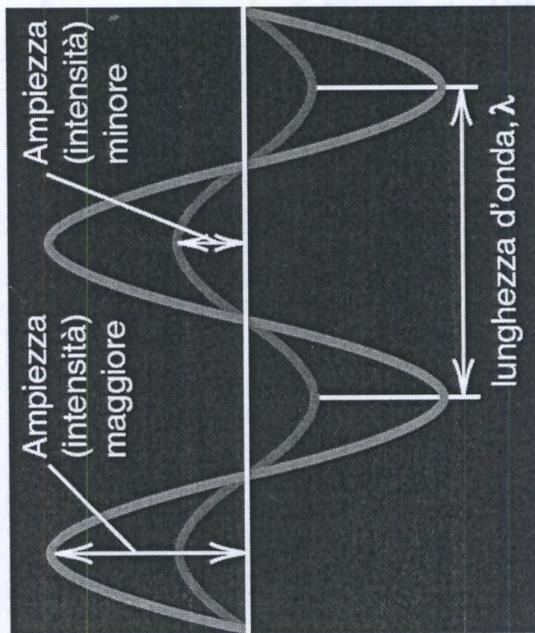
sostanza	u.m.a	particelle	Peso Molare (g/mol) (suma)
Fe	55,8 (peso atomico)	atomi	55,8
H <sub>2</sub> O	18,0 (peso molecolare)	molecole	18,0
NaCl	58,4 (peso formula)	unità formula	58,4

→ peso atomi espresso in grammi

↓ peso di una mole

③ **AMPIEZZA**  $\alpha$  rappresenta l'altezza dell'onda

③ **AMPIEZZA (INTENSITA') DI UN' ONDA**



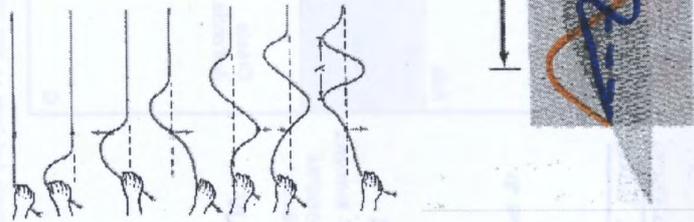
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

è un'onda che è caratterizzata da un campo elettrico  $\vec{E}$  e da un campo magnetico  $\vec{H}$   $\perp$  tra di loro che variano lungo la direzione di propagazione dell'onda in modo sinusoidale

**Radiazione elettromagnetica**

- onda
- lunghezza d'onda  $\lambda$  (m)
- frequenza  $\nu$  (1/s)
- velocità (m/s)  $= \nu \cdot \lambda$
- **velocità della luce  $c = 3.0 \cdot 10^8$  m/s**
- **$v = c / \lambda$**

**VELOCITÀ DI PROPAGAZIONE DELLE ONDE NEL VUOTO**



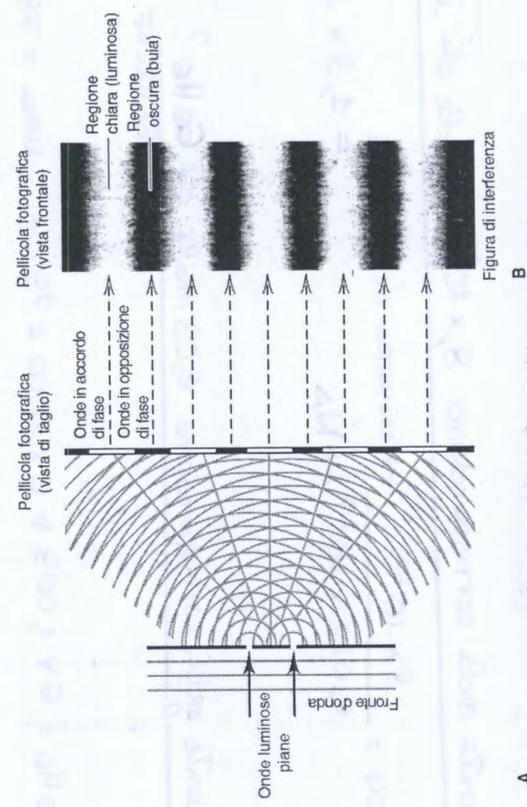
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

modo in cui l'E viene trasportata dalla radiazione elettromagnetica

ma secondo quanto che sono tutte multiple di una quantità fondamentale minima chiamata **QUANTO** la cui energia è  $E = h \cdot \nu$   
 HP. le particelle che costituiscono la materia possono emettere o assorbire energia non con continuità

TEORIA DEI QUANTI PER LE RADIAZIONI ELETTROMAGNETICHE  
**Ipotesi di Planck** (dalla radiazione del CORPO NERO)  
 Flusso H<sub>2</sub>O (caldo o assorbente) posso vedere l'H<sub>2</sub>O continuamente o tramite botteguce ad es che se in un tubo

La figura di diffrazione generata dalla luce che attraversa due fenditure adiacenti

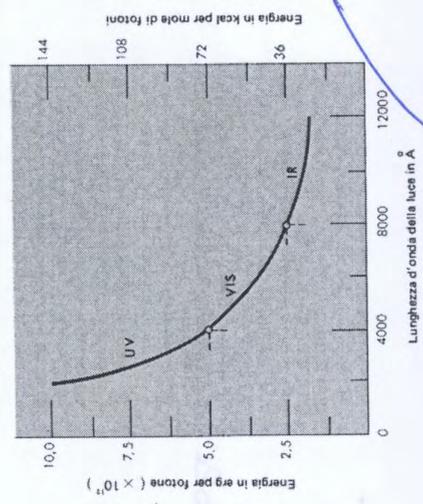


Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**FENOMENO DI INTERFERENZA**

- COSTRUTTIVA → dove si incontrano i max le ampiezze si sommano.
- DISTRUTTIVA → dove si incontrano i min le ampiezze si annullano.

L'energia della radiazione elettromagnetica viene emessa (o assorbita) in quantità discrete e costanti, pacchetti, detti quanti. L'energia trasportata da un quanto è proporzionale alla frequenza della radiazione.



$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$

h: costante di Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ )

L'INTENSITA' della radiazione è associata al NUMERO DI QUANTI

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Se aumenta  $\lambda$  l'energia del singolo quanto diminuisce.  
 Tanto maggiore è il numero di quanti tanto è maggiore l'intensità della radiazione.

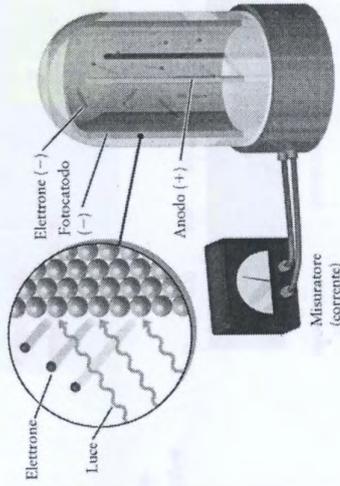
Quando un metallo è colpito da una radiazione di una determinata lunghezza d'onda il metallo emette elettroni (fotoelettroni)

**EFFETTO FOTOELETRICO (Einstein)**

L'effetto fotoelettrico è l'emissione di elettroni (fotoelettroni) dalla superficie di un corpo colpita da radiazione elettromagnetica di frequenza sufficientemente alta. *dalla luce*

Particolarmente intenso per i metalli.

Solo se  $\nu > \nu_0$ ,  $\nu_0$  = soglia fotoelettrica (tipica del metallo che costituisce il fotocatodo)



Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Corrente monitorata al variare della frequenza e al variare dell'intensità: TANTO > È L'INTENSITÀ DELLA LUCE INCIDENTE E TANTO > SARÀ IL NUMERO DI ELETTRONI ESTRATI DALL'ATOMO METALLICO  
 Al di sotto di  $\nu_0$  non succede nulla, al di sopra vengono emessi elettroni (fotoelettroni).

**FOTONE**: quantità discreta che costituisce i raggi luminosi  
 I fotoni devono avere E sufficiente

Un atomo varia il suo stato di energia emettendo o assorbendo uno o più quanti di energia.

**Ipotesi di Planck**

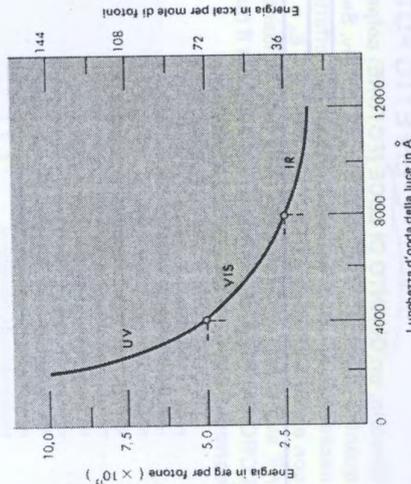
(dalla radiazione del CORPO NERO)

L'energia della radiazione elettromagnetica viene emessa (o assorbita) in quantità discrete e costanti, pacchetti, detti quanti. L'energia trasportata da un quanto è proporzionale alla frequenza della radiazione.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$$

h: costante di Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34} \text{J}$ )

L'INTENSITA' della radiazione è associata al NUMERO DI QUANTI



## SPETTRI ATOMICI

Quando gli atomi vengono eccitati, gli elettroni in essi presenti passano da uno stato ad un altro (a seguito dell'energia in orbita).

Quando gli elettroni tornano allo stato normale restituiscono l'energia sotto forma di energie elettromagnetiche, o meglio di particolari radiazioni dello spettro elettromagnetico.

- Se la radiazione emessa viene analizzata per rifrazione si ottiene lo spettro di emissione a righe dove ciascuna di queste ultime corrisponde ad una determinata  $\lambda$  e  $\nu$ .
- Se gli atomi vengono investiti da radiazioni di tutte le possibili frequenze, essi assorbono solo le frequenze delle radiazioni che sono in grado di emettere. L'insieme delle radiazioni assorbite costituisce lo spettro di assorbimento.

Ogni elemento ha il suo spettro a righe che lo rappresenta dandoci informazioni sulle energie dei suoi elettroni.

Nel caso delle radiazioni emesse da molecole lo spettro di emissione è costituito da serie di righe vicine che si fondono insieme per formare delle bande → SPETTRI A BANDE (spettri di emissione delle molecole). Questi spettri sono studiati per avere informazioni riguardanti i legami tra gli atomi costituenti le molecole.

Rydberg trovò la formula che correla tutte le frequenze di emissione dello spettro dell'atomo di idrogeno:

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{m_1^2} - \frac{1}{m_2^2} \right)$$

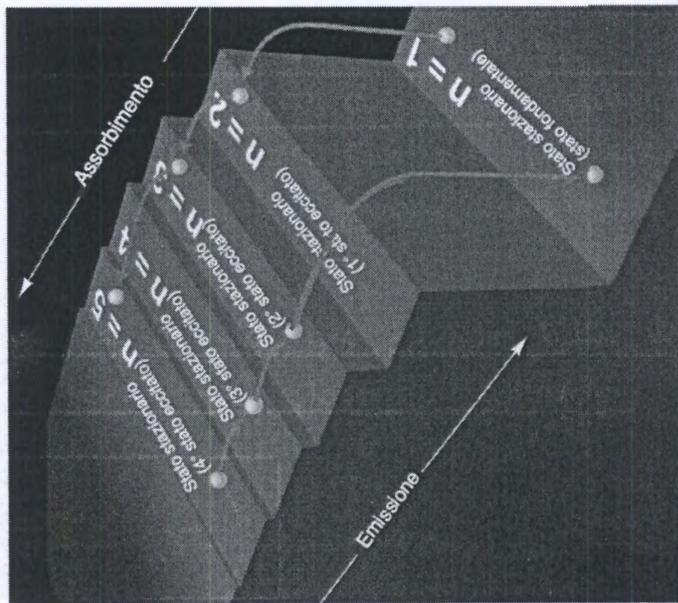
↓  
frequenze raggruppate in serie

$R$  = costante di Rydberg =  $1,09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

$m_1$  e  $m_2$ : numeri interi

$m_1 < m_2$

$n=1$  livello più basso  
Da  $n=2$  stato eccitato  
L'energia del fotone è sufficiente per essere staccato dal nucleo  
Ogni atomo emette un fotone per  $e^-$  atomo di H



### La scalinata quantica

Serie discrete di energie possibili per l'atomo di idrogeno

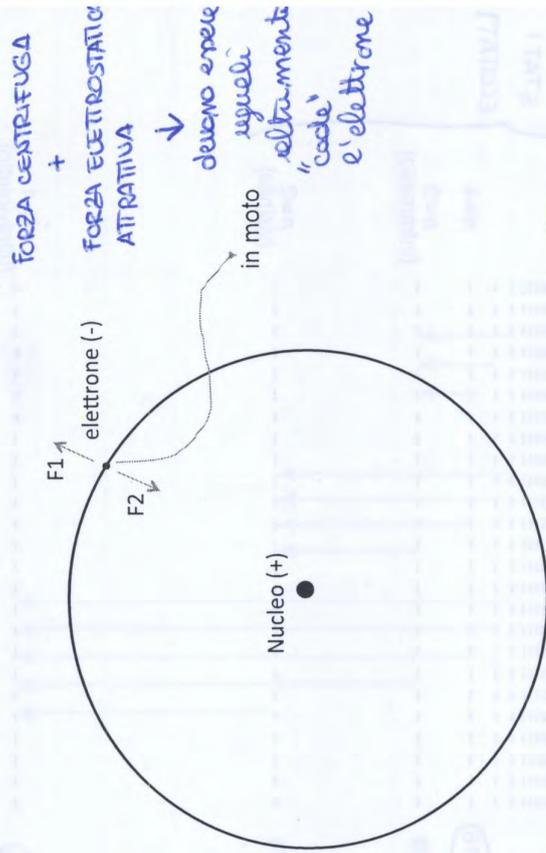
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

2 ENERGIE  $\leftarrow$  CINETICA dovuta al moto  
POTENZIALE di natura elettrostatica

Il fotone emesso ha una frequenza  $\nu$  data da  $E = h\nu$ .  
L'energia del fotone è uguale alla differenza di energia tra i due livelli.

**BOHR**: modello che descrive l'atomo di H e gli spettri. Si applicava all'ep. di R. in modo forzoso. Chiamato anche modello planetario.  
Ispirazione dal moto dei pianeti.

### Modello planetario dell'atomo di H



F1 = forza centrifuga  
F2 = forza elettrostatica attrattiva

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

L'elettrone si muove lungo una traiettoria chiusa circolare descritta da un raggio.

Sono quantizzate le energie e anche il raggio nel modello di Bohr.

Ogni distanza è un'orbita, ogni orbita è un'energia.

Limite classico quando si cercò di descrivere altri atomi post-elettronici (orbite complicate), superamento della teoria di Bohr con De Broglie e principio di indeterminazione.

**Ipotesi di De Broglie**

Un corpo in movimento si può trattare come un'onda con:

$\lambda = h / (m \cdot v)$   
*quantità di moto*  
*La costante di Planck*

dove  $v$  è la velocità di spostamento del corpo.



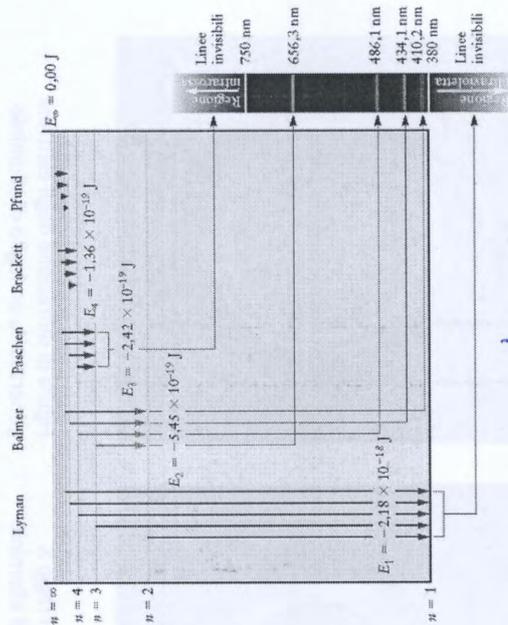
**Tabella 7.1 Le lunghezze d'onda di de Broglie di alcuni corpi**

Corpo	Massa (g)	Velocità (m/s)	$\lambda$ (m)
elettrone lento	$9 \times 10^{-28}$	1,0	$7 \times 10^{-4}$
elettrone veloce	$9 \times 10^{-28}$	$5,9 \times 10^6$	$1 \times 10^{-10}$
particella $\alpha$	$6,6 \times 10^{-24}$	$1,5 \times 10^7$	$7 \times 10^{-15}$
massa di 1 g	1,0	0,01	$7 \times 10^{-29}$
palla da baseball	142	25,0	$2 \times 10^{-34}$
Terra	$6,0 \times 10^{27}$	$3,0 \times 10^4$	$4 \times 10^{-63}$

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Un corpo che si muove può essere descritto come un'onda che si propaga.

FIGURA 4.13 Per i livelli energetici dell'atomo di idrogeno, all'elettrone e al protone a distanza infinita è assegnato arbitrariamente il valore zero, e tutte le energie sono quindi negative. Gli atomi emettono luce passando da livelli energetici più alti a livelli più bassi (frece blu). Ogni serie di transizioni porta il nome dello scienziato che l'ha scoperta.



↓  
 valori numerici trovati da Bohr

Quarta Chimica moderna, III Ed. FAISES

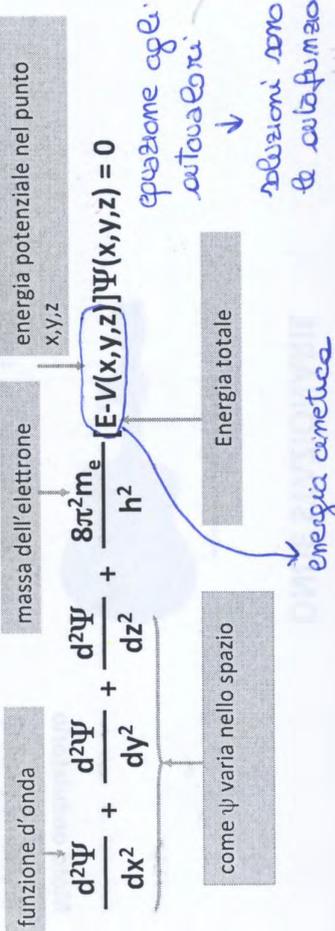
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

POSSO DESCRIVERE L'ELETTRONE COME:

- ① Particella in moto: principio di Heisenberg nega questa possibilità
- ② Onda:  $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$

**L' EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER**

Se l'elettrone può essere descritto come un'onda (De Broglie) deve soddisfare l'equazione delle onde (equazione di propagazione). L'equazione di Schrödinger è l'equazione delle onde scritta per l'elettrone-onda. Può essere risolta analiticamente solo per l'idrogeno e i sistemi idrogenoidi (a un elettrone, tipo He<sup>+</sup>). → per gli altri atomi si risolve in modo approssimato



La soluzione è una funzione delle coordinate spaziali x,y,z  
 ↓  
 $\psi = \Psi$  descrive l'elettrone  
Solo per sistemi ad un elettrone (atomo di idrogeno)

**L' EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER**

Le soluzioni, indicate con  $\Psi$  (psi), dette funzioni d'onda o orbitali, sono funzioni matematiche delle coordinate spaziali. Il quadrato della funzione  $\Psi^2$  rappresenta la DENSITA' DI PROBABILITA' di trovare l'elettrone in un punto dello spazio. (x,y,z) Devo scegliere un volume di spazio  $\Delta V$   
 $\Psi^2 \Delta V = \text{PROBABILITA' DI TROVARE L'ELETTRONE NEL VOLUME  $\Delta V$$   
 L'integrale di  $\Psi^2$  esteso a tutto lo spazio deve essere uguale a 1 (certezza che esista l'elettrone): condizione di normalizzazione.

Ad ogni  $\Psi$  corrisponde un valore di ENERGIA (anche questo ricavabile dall'equazione di Schrödinger).

→ valori di E più a quale è equazione ammette soluzioni  
 → energia è un valore proprio della soluzione  
 → hanno significato fisico solo le funzioni  $\Psi$  che corrispondono a stati di energia costante

Nom si assegnano all'elettrone posizioni fisse e orbite determinate, ma si specifica solo dove è più probabile localizzarlo. La meccanica quantistica ad omologata è di tipo probabilistico, ci dà la probabilità di trovare l'elettrone in una determinato zona dello spazio

## FUNZIONI CHIARATE ORBITALI

- Se  $l=0$  → funzioni di tipo S
- Se  $l=1$  → funzioni di tipo P
- Se  $l=2$  → funzioni di tipo d
- Se  $l=3$  → funzioni di tipo f

STATO QUANTICO  
STATO ELETTRONICO  
↑

numero quantico  
principale  
↑

$n$	$l$	$m$	orbitali	simbolo orbitali	n. totale orbitali
1	0	0	$\psi_{1,0,0}$	1s	1
2	0	0	$\psi_{2,0,0}$	2s	4
2	1	+1, 0, -1	$\psi_{2,1,1}, \psi_{2,1,0}, \psi_{2,1,-1}$	2p	
3	0	0	$\psi_{3,0,0}$	3s	9
3	1	+1, 0, -1	$\psi_{3,1,1}, \psi_{3,1,0}, \psi_{3,1,-1}$	3p	
3	2	+2, +1, 0, -1, -2	$\psi_{3,2,2}, \psi_{3,2,1}, \psi_{3,2,0}, \psi_{3,2,-1}, \psi_{3,2,-2}$	3d	
4	0	0	$\psi_{4,0,0}$	4s	16
4	1	+1, 0, -1	$\psi_{4,1,1}, \psi_{4,1,0}, \psi_{4,1,-1}$	4p	
4	2	+2, +1, 0, -1, -2	$\psi_{4,2,2}, \psi_{4,2,1}, \psi_{4,2,0}, \psi_{4,2,-1}, \psi_{4,2,-2}$	4d	
4	3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	$\psi_{4,3,3}, \psi_{4,3,2}, \psi_{4,3,1}, \psi_{4,3,0}, \psi_{4,3,-1}, \psi_{4,3,-2}, \psi_{4,3,-3}$	4f	

### STATI ECITATI

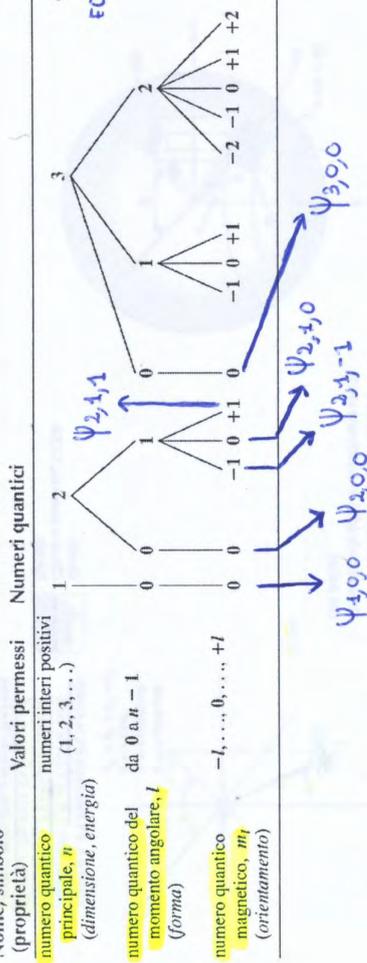


Tabella 2.1  
Stati quantici od orbitali dell'atomo di idrogeno per i primi valori del numero quantico n.

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio      Fondamenti di chimica      Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

$m=2$  un orbitale 2s e 3 2p  
 $m=3$  un orbitale 3s, 3 orbitali 3p e 5 orbitali 3d

Ogni orbitale viene indicato con un numero corrispondente al numero quantico principale  $n$  e da un simbolo che è in relazione al numero quantico secondario  $l$ .

DENSITÀ DI PROBABILITÀ DI TROVARE L'ELETTRONE SU TUTTA LA SUP. SFERICA DI RAGGIO  $r$  DATA DA  $\psi^2 4\pi r^2$   
Nel nucleo  $V$  è molto quindi probabilità di trovare l'elettrone è nulla e piccola vicino al nucleo.  
Se  $r$  aumenta  $\psi^2$  diminuisce ma  $4\pi r^2$  aumenta quindi aumenta la probabilità che passa per un momento ma poi ridimensionisce perché domina  $\psi^2$

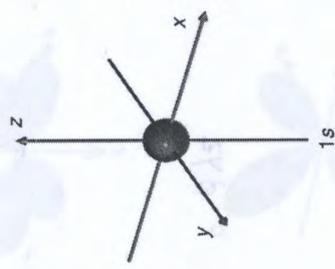
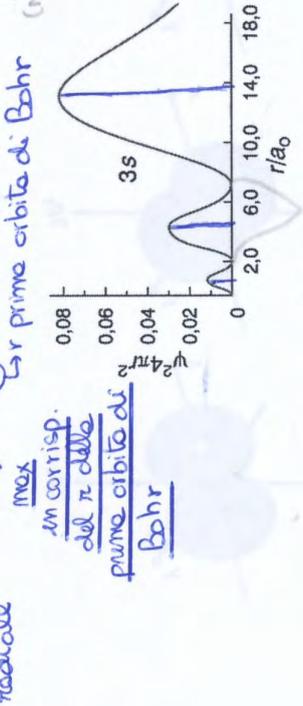
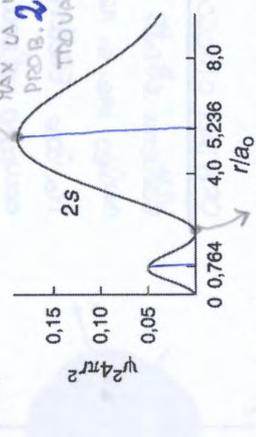
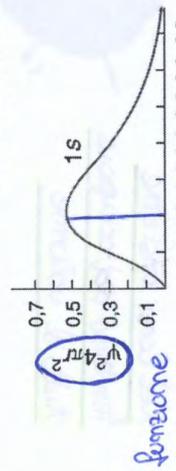
SONO SEMPRE SFERICHE LE SUPERFICI SU CUI CI SONO LE STESSA DENSITÀ DI PROBABILITÀ DI TROVARE L'ELETTRONE E SONO SEMPRE SFERICHE LE SUPERFICI LIMITE DEGLI ORBITALI ENTRO CUI VI È IL 90% O 99% DI DENSITÀ ELETTRONICA

È un guscio dove è max la possibilità di trovare un elettrone

**ORBITALI MS**

A SIMMETRIA SFERICA CHE DIPENDONO SOLO DAL RAGGIO

DISTANZA  $r$  A CUI CORRISPONDE LA SUPERFICIE LIMITE SU CUI C'È IL MAX LA DENSITÀ DI PROB. 2 GUSCI DI TROVARE L'ELETTRONE



$l=0$   
1 SOLO ORBITALE

È una sfera di raggio  $r$  in cui la probabilità di trovare un elettrone 1s è altissima

Cos'è un orbitale? È una funzione d'onda soluzione dell'equazione di Schrödinger

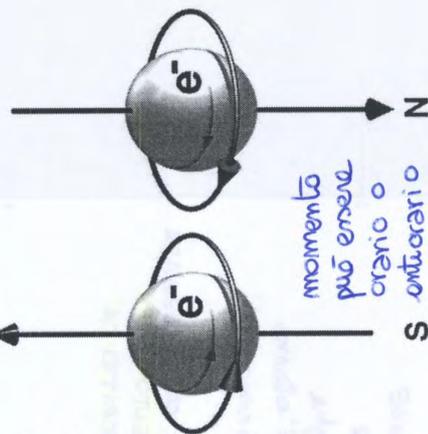
ORBITALI S: sono sfere e aumentano la loro grandezza in base al numero. Ciò vale anche per l'energia.

(Più l'elettrone è lontano dal nucleo e meno sarà necessaria energia per portare via l'elettrone dall'atomo.)

Un elettrone è definito da 4 numeri quantici.

Il quarto è il **NUMERO QUANTICO DI SPIN**  
 $m_s$ : può avere solo due valori  $+\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$   
 è un numero quantico magnetico

Dalla rotazione si generano due campi magnetici orientati in direzioni opposte



Allo spin elettronico «quantizzato» sono associati numeri quantici di spin

$$m_s = +\frac{1}{2} \text{ e } m_s = -\frac{1}{2}$$

Se siamo nell'H (un elettrone) il numero di spin non è così rilevante

**NUH, QUANTICO SECONDARIO l**: influenza la forma della regione dello spazio occupata dall'elettrone e la degenerazione dell'orbitale.

**NUH, QUANTICO MAGNETICO m**: influenza la direzionalità dell'orbitale p, d, f, e spaziali delle superfici emette degli orbitali p, d, f.

Non tutte le proprietà dell'elettrone vengono completamente descritte dai 3 numeri quantici  $n, l, m$ . Alcuni dettagli degli spettri atomici possono essere spiegati ammettendo che l'elettrone si comporta come una piccola sfera che ruota intorno al proprio asse in due direzioni opposte

**RIASSUNTO NUMERI QUANTICI**

Tabella 8.2 Sommario dei numeri quantici degli elettroni negli atomi			
Nome	Simbolo	Valori permessi	Proprietà
Numero quantico principale	$n$	Numeri interi positivi (1, 2, 3, ecc.)	Energia (dimensione) dell'orbitale
Numero quantico del momento angolare	$l$	Numeri interi da 0 a $n - 1$	Forma dell'orbitale (i valori di $l$ uguali a 0, 1, 2 e 3 corrispondono agli orbitali s, p, d e f, rispettivamente)
Numero quantico magnetico	$m_l$	Numeri interi da $-l$ a 0 a $+l$	Orientamento dell'orbitale
Numero quantico di spin	$m_s$	$+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$	Direzione orientata dello spin dell'elettrone

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Fondamenti di chimica Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

Se considero l'Heio stesso nucleo

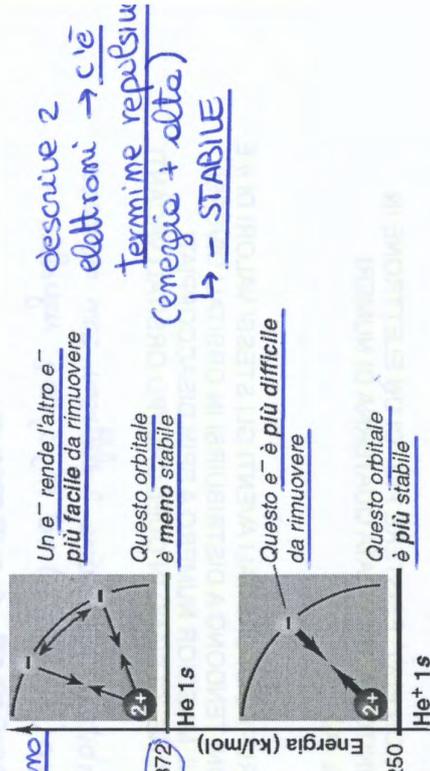


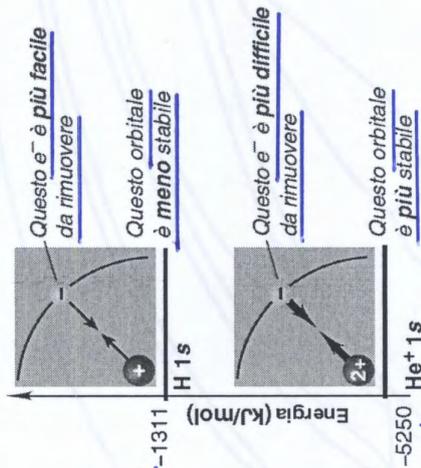
Figura 8.4 L'effetto di un elettrone addizionale nello stesso orbitale. Ciascuno dei due elettroni schermo parzialmente l'altro nei confronti della carica nucleare completa e aumenta l'energia dell'orbitale.

Il m quantico di spin li rende diversi  
 Uno avrà  $1/2$  e l'altro  $-1/2 \rightarrow$  per occupare lo stesso orbitale

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

L'effetto della carica nucleare

SISTEMA IDROGENOIDE



energia + buona orbitale + stabile  
 portare via l'elettrone dall'He+  
 mi costa - 5250 KJ/mole \*

Da un protone e 2 nel nucleo

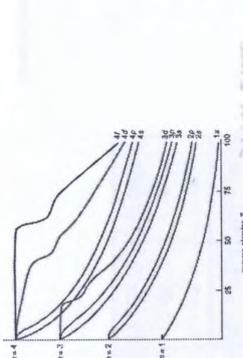
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**SCRIVO LA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA (stato fondamentale)**

inseriamo uno ad uno gli elettroni negli orbitali di energia via-via crescente, tenendo presente i due principi appena citati

$\uparrow\uparrow$  SIMBOLO DI UN ORBITALE CON DUE ELETTRONI ACCOPPIATI

Gli elementi di uno stesso gruppo formano simile struttura elettronica



CONFIGURAZIONE ELETTRONICA AL DI TAVOLA DEL GUSCIO DEL GAS NOBILIT: ELETTRONI DI VALENZA



SOLO ELETTRONI DI CUORE

Figura 8.9 Occupazione degli orbitali per i primi 10 elementi, da H a Ne. I primi 10 elementi sono disposti in una forma della tavola periodica in cui in ciascuna casella sono indicati il numero atomico, il simbolo atomico, la configurazione elettronica dello stato fondamentale, e una raffigurazione dell'atomo basata sulle superfici di contorno a probabilità costante dei suoi orbitali. L'occupazione degli orbitali è rappresentata con l'ombreggiatura: il colore più chiaro indica orbitali semipiù (un solo e<sup>-</sup>) e il colore più scuro indica orbitali pieni (due e<sup>-</sup>). Per chiarezza, è inclusa soltanto la regione esterna dell'orbitale 2s.

1A(1) 1 H 1s <sup>1</sup>	2A(2) 2 He 1s <sup>2</sup>	3A(13) 3 Li 1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	4A(14) 4 Be 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	5A(15) 5 B 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	6A(16) 6 C 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	7A(17) 7 N 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	8A(18) 8 O 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	9A(9) 9 F 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	10A(10) 10 Ne 1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
------------------------------------	-------------------------------------	--	--	---	---	---	---	--	--

GAS NOBILI INERTI

+ STABILE CHE RITENENDO 1 IN 2S E 1 IN 2P

Abbiamo elettroni di cuore + interni al livello m=1 che stiamo + vicini al nucleo. Poi elettroni + esterni con m=2 e sono elettroni di valenza che partecipano al legame chimico

TUTTI GLI ELEMENTI CON MS ED MP COMPLETI SONO GAS NOBILI

Tabella 8.3 Diagrammi parziali degli orbitali e configurazioni elettroniche\* per gli elementi del Periodo 3

Numero atomico /elemento	Diagramma parziale degli orbitali (soltanto i sottolivelli 3s e 3p)	Configurazione elettronica completa	Configurazione elettronica condensata
11/Na	3s ↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> ] 3s <sup>1</sup>	[Ne] 3s <sup>1</sup>
12/Mg	3s ↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> ] 3s <sup>2</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup>
13/Al	3s ↑↑, 3p ↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> ] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
14/Si	3s ↑↑, 3p ↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> ] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>
15/P	3s ↑↑, 3p ↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> ] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>
16/S	3s ↑↑, 3p ↑↑↑, 3d ↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> ] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>
17/Cl	3s ↑↑, 3p ↑↑↑, 3d ↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> ] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>
18/Ar	3s ↑↑, 3p ↑↑↑, 3d ↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> ] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>

\* È indicato con caratteri in colore il sottolivello a cui è aggiunto l'ultimo elettrone.

REGOLA DI HUND

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

sono particolarmente stabili: chi micromente mente (STRATO DI VALENZA PIENO)

Electroni 4s sono i più facilmente allontanabili dagli atomi neutri degli elementi di transizione.

riempio prima l'orbitale 4s perché è più stabile del 3d

Electroni di cuore

**Tabella 8.4** Diagrammi parziali degli orbitali e configurazioni elettroniche\* per gli elementi del Periodo 4

Numero atomico	Elemento	Diagramma parziale degli orbitali (soltanto i sottolivelli 4s, 3d e 4p)	Configurazione elettronica completa	Configurazione elettronica condensata
19	K	4s ↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>1</sup>	[Ar] 4s <sup>1</sup>
20	Ca	4s ↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup>
21	Sc	4s ↑↑ 3d ↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>1</sup>
22	Ti	4s ↑↑ 3d ↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>2</sup>
23	V	4s ↑↑ 3d ↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>3</sup>
24	Cr	4s ↑ 3d ↑↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>	[Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>
25	Mn	4s ↑↑ 3d ↑↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>
26	Fe	4s ↑↑ 3d ↑↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>
27	Co	4s ↑↑ 3d ↑↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>
28	Ni	4s ↑↑ 3d ↑↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>8</sup>

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Configurazione di Cr e di Cu → lo preferito riempire tutte gli orbitali 3d è lasciare semivuoto l'orbitale 4s

meglio avere i 3d tutti semipieni e il 4s semipieno che avere il 4s pieno e i 3d non tutti semipieni

lo una configurazione particolarmente stabile se le configurazioni elettroniche contengono orbitali pieni o semipieni

**Tabella 8.4** Diagrammi parziali degli orbitali e configurazioni elettroniche\* per gli elementi del Periodo 4

Numero atomico	Elemento	Diagramma parziale degli orbitali (soltanto i sottolivelli 4s, 3d e 4p)	Configurazione elettronica completa	Configurazione elettronica condensata
29	Cu	4s ↑ 3d ↑↑↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	[Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>
30	Zn	4s ↑↑ 3d ↑↑↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup>
31	Ga	4s ↑↑ 3d ↑↑↑↑↑ 4p ↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>1</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>1</sup>
32	Ge	4s ↑↑ 3d ↑↑↑↑↑ 4p ↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>2</sup>
33	As	4s ↑↑ 3d ↑↑↑↑↑ 4p ↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>3</sup>
34	Se	4s ↑↑ 3d ↑↑↑↑↑ 4p ↑↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>4</sup>
35	Br	4s ↑↑ 3d ↑↑↑↑↑ 4p ↑↑↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>5</sup>
36	Kr	4s ↑↑ 3d ↑↑↑↑↑ 4p ↑↑↑↑↑	[1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> ] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>10</sup> 4p <sup>6</sup>

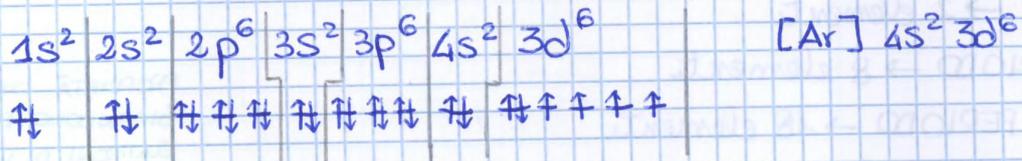
\* I caratteri in colore indicano il(i) sottolivello(i) la cui occupazione varia quando è aggiunto l'ultimo elettrone.

CONFIGURAZIONE AD OTTETTO TIPICA DEI GAS NOBILI

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

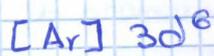
**ES.** Determinare la configurazione elettronica completa e abbreviata che mette in evidenza gli elettroni dello stato di valenza dello ione  $\text{Fe}^{2+}$ .

Il ferro ha  $Z=26$  quindi la configurazione elettronica non è



Allontaniamo ora 2 elettroni per formare lo ione  $\text{Fe}^{2+}$

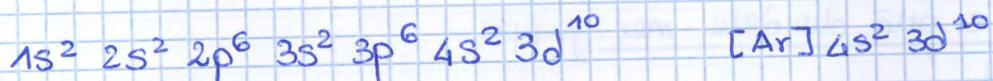
→ perdo gli elettroni 4s quindi la configurazione sarà



Se  $\text{Fe}^{3+}$  avrà gli orbitali 3d tutti riempiti

→ impossibilità di formare  $\text{Fe}^{4+}$

**ES.** Determinare la configurazione elettronica dello zinco  $Z=30$  e dello ione  $\text{Zn}^{2+}$ .



Energia degli orbitali 3d si è tanto abbassata rispetto ai 4s



## STRUTTURA ELETTRONICA E TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

**PERIODI:** righe orizzontali → le proprietà variano in modo continuo e graduale al crescere di Z

**GRUPPI:** colonne verticali → proprietà chimico-fisiche simili

- 7 PERIODI: il cui numero d'ordine corrisponde al numero quantico principale  $n$  degli orbitali + esterni degli atomi

- GRUPPI NUMERATI DA 1 A 18: e il numero d'ordine corrisponde al numero di elettroni di valenza per gli elementi dei gruppi 1 e 2 e dopo che è stato sottratto 10 al n° degli e<sup>-</sup> di valenza per gli elem dei gruppi da 13 a 17

**ELETRONI**

**INTERNI DI CUORE**: quelli del gas nobile precedente (riempiono tutti i livelli energetici inferiori)

**ESTERNI**: quelli del livello energetico più alto (maggior parte del tempo  $\alpha \rightarrow$  distanza dal nucleo)

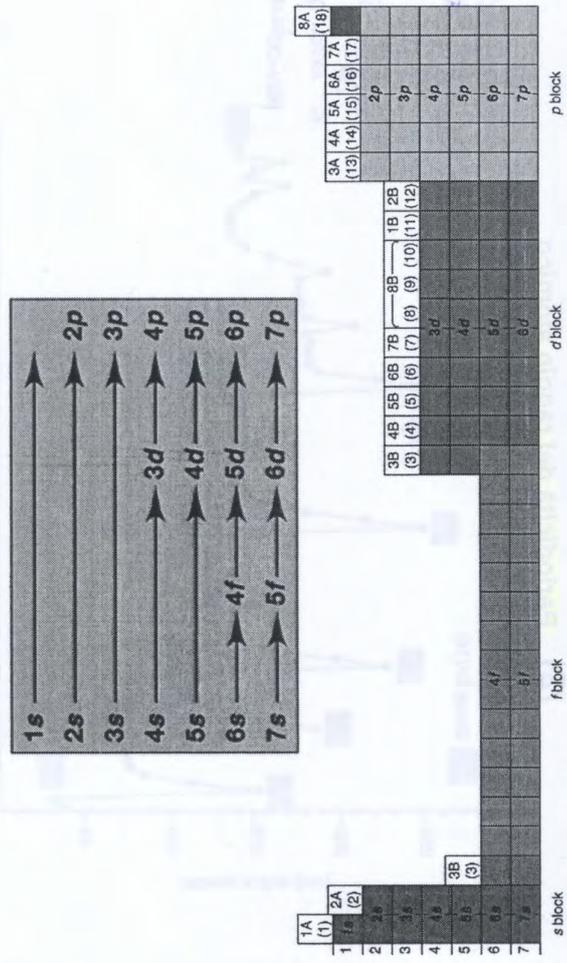
**DI VALENZA**

nei gruppi principali equivale a quelli esterni; negli elementi di transiz.  $\rightarrow$  interni

Una tavola periodica di configurazioni elettroniche parziali dello stato fondamentale

Main-Group Elements (p block)		Transition Elements (d block)										Inner-Transition Elements (f block)																																																																													
1A (1)	2A (2)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)	1B (11)	2B (12)	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8)	9B (9)	10B (10)	11A (11)	12A (12)	13A (13)	14A (14)	15A (15)	16A (16)	17A (17)	18A (18)																																																																
H	He	B	C	N	O	F	Ne	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

La relazione tra riempimento degli orbitali e sistema periodico



Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**2° GRUPPO: METALLI ALCAIINO-TERROSI**

**1° GRUPPO: METALLI ALCAINI**

**18° GRUPPO: GAS NOBILI**

**Configurazione elettronica Na<sup>+</sup>** (ho tolto un elettrone)

**tolgo un elettrone più esterno di valenze.**

**Configurazione S<sup>2-</sup>** (riempio con due elettroni negli orbitali 3p)  $\rightarrow$  avrà quindi la configurazione dell'Argon.

lungo il periodo aumenta la carica del nucleo che viene sentita dagli elettroni quindi aumenta l'attrazione del nucleo verso gli elettroni quindi diminuisce il raggio atomico aumentando Z (carica nucleare)

**Raggi atomici degli elementi dei gruppi principali e degli elementi di transizione**

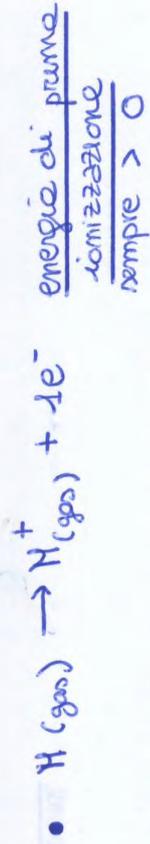
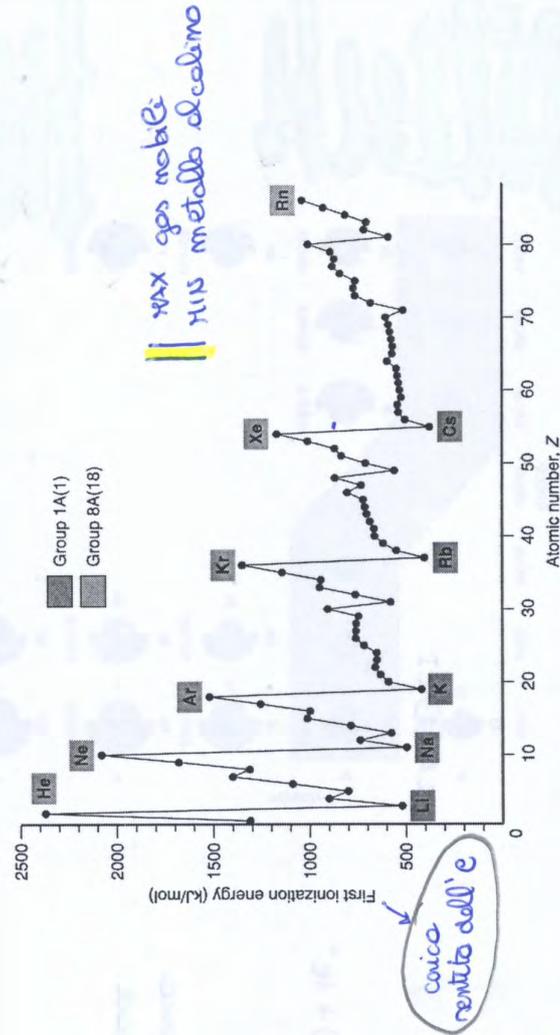
1	1s	1	1s	18	1s	18
2	Li 3, Be 4	2s	2s	10	2s	10
3	Na 11, Mg 12	3s	3s	18	3s	18
4	K 19, Ca 20	4s	4s	36	4s	36
5	Rb 37, Sr 38	5s	5s	54	5s	54
6	Cs 55, Ba 56	6s	6s	86	6s	86
7	Fr 87, Ra 88	7s	7s	118	7s	118

**TRANSIZIONE D**

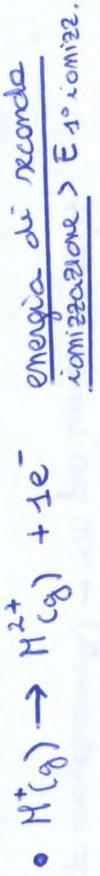
variazione transcurabile, rimane costante dovuto all'effetto di schermo che è maggiore rispetto a prime (aumentando Z aumenta l'effetto di schermo).

Per He raggio atomico è minimo ed è massimo la carica nucleare sentita dall'elettrone.

**Periodicità dell'energia di prima ionizzazione (IE<sub>1</sub>)**



Se l'elettrone non appartiene all'atomo e=0  
Se appartiene



## PROPRIETÀ PERIODICHE DEGLI ELEMENTI

### A DIMENSIONI ATOMICHE

**RAGGIO ATOMICO**: metà della distanza minima di separazione tra i nuclei di due atomi uguali vicini tra loro.

Questa distanza varia a seconda che gli atomi sono legati con un legame chimico o sono solo in contatto senza formazione di legami.

- **RAGGIO METALLICO**: riguarda metalli. Descrive il legame attraverso il legame metallico.
- **RAGGIO COVALENTE**: riguarda i non metalli. Descrive il legame attraverso un legame covalente (semplice)

Qualora tra gli atomi si formino anche legami multipli come raggio atomico prenderemo la distanza ( $1/2$ ) tra gli atomi legati da un legame semplice.

Unità di misura: picometri [pm]

- R.A. dei GAS NOBILI non sono determinabili sperimentalmente poiché i gas nobili non formano legami tra loro
- Per gli elementi dei blocchi principali s e p i R.A. diminuiscono spostandosi lungo il periodo ( $\rightarrow$ ) e aumentano in un gruppo scendendo verso il basso ( $\downarrow$ ).
- Per gli elementi del blocco d il R.A. è pressoché costante.

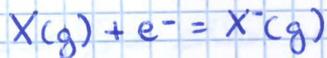
Quando un  $e^-$  viene allontanato da un atomo per formare un **CATIONE** le dimensioni di quest'ultimo sono minori, in quanto nel catione la forza attrattiva del nucleo si manifesta su un minor numero di elettroni esterni, i quali si avvicinano di più al nucleo.

Quando un  $e^-$  viene aggiunto per formare un **ANIONE** le dimensioni di quest'ultimo aumentano in quanto aumenta la repulsione interelettronica, che provoca un aumento delle dimensioni dell'atomo.

→ **RAGGIO IONICO**

## © AFFINITÀ ELETTROICA

Affinità elettroica  $A$  è l'energia che viene liberata (di segno -) da un atomo neutro gassoso isolato, nel suo stato fondamentale, quando acquista un elettrone per dare luogo ad uno ione negativo gassoso isolato.



ENERGIA CHE  
OCCORRE SPENDERE  $\oplus$   
PER ALLONTANARE UN ELETTRONE

$A$ : energia che si libera quando  $e^-$  viene acquistato dall'atomo.

I valori positivi (vedi libro) relativi a quasi tutti gli atomi gassosi sono indicatori della loro tendenza ad acquistare spontaneamente un elettrone, tendenza  $>$  per  $A >$ .

Fanno eccezione i GAS NOBILI, I METALLI ALCALINO TERROSI e l'AZOTO elementi che hanno configurazioni elettroniche stabili e otetto, con orbitali pieni o semipieni.

PERIODI: affinità elettroica per un  $e^-$  crece per raggiungere i valori più elevati per gli elementi del gruppo 17 (ALOGENI) questi catturano un  $e^-$  e raggiungono la configurazione del gas nobile che li segue. Gli elementi del gruppo 16 con l'acquisto di un  $e^-$  si avvicinano solo alla configurazione del gas nobile (quindi  $A <$ )

GRUPPI: affinità elettroica diminuisce dall'alto verso il basso. Gli elettroni vengono addizionati ad una distanza via via maggiore del nucleo: quindi  $A <$ . Ci sono delle eccezioni però

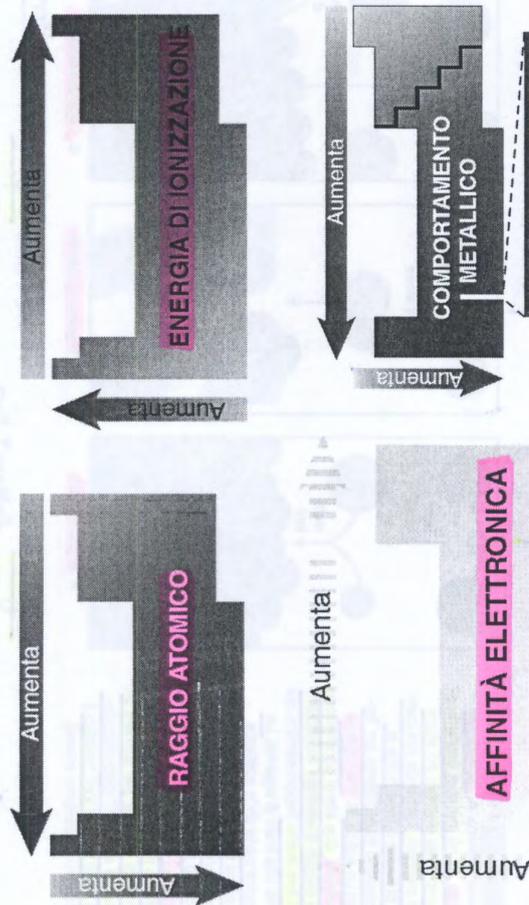
## ① ELETTRONEGATIVITÀ

GAS NOBILI: gli atomi non si legano



Copyright © 2008 - The McGraw-Hill Companies srl

### Tendenze in alcune proprietà periodiche



Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

8-10

## IL LEGAME CHIMICO

atomi legati ad atomi uguali ed ad atomi diversi

Esistono diversi tipi di legame a seconda delle interazioni tra gli atomi:

- LEGAHE CHIMICO
- LEGAME IONICO
  - LEGAME COVALENTE
  - LEGAME METALLICO
  - LEGAMI DEBOLI → DI IDROGENO → DI VAN DER WAALS

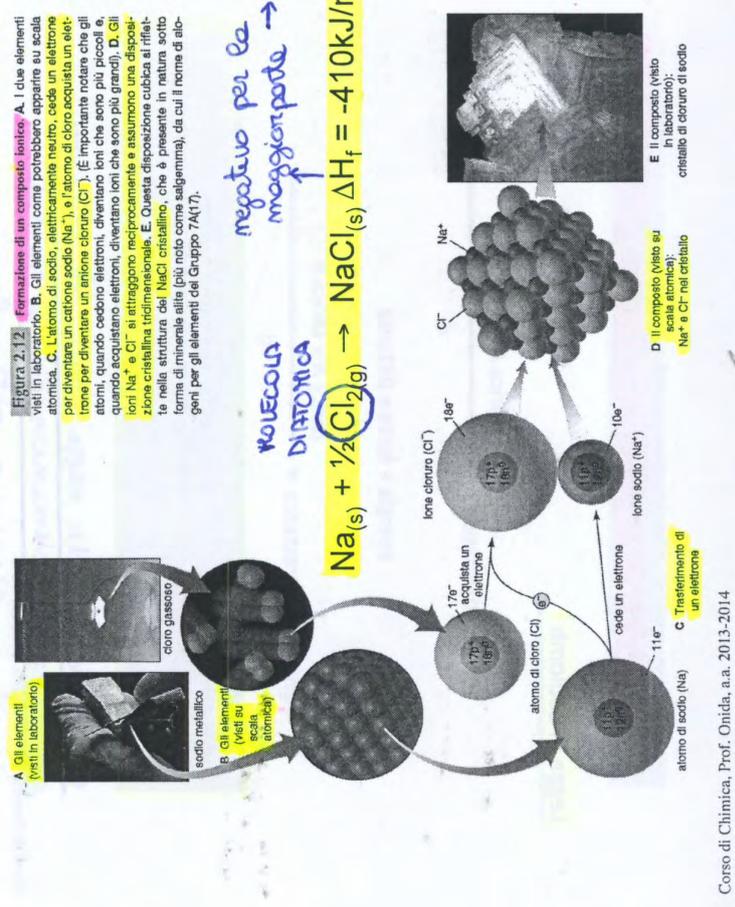
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

MOLETTA DEGLI OZONI (O<sub>3</sub>)

MOLETTA DEL METANO (CH<sub>4</sub>)

MOLETTA DI RENOZIO (RENZIO)

REAZIONE EUSTALPIA: correlato all'energia interna.

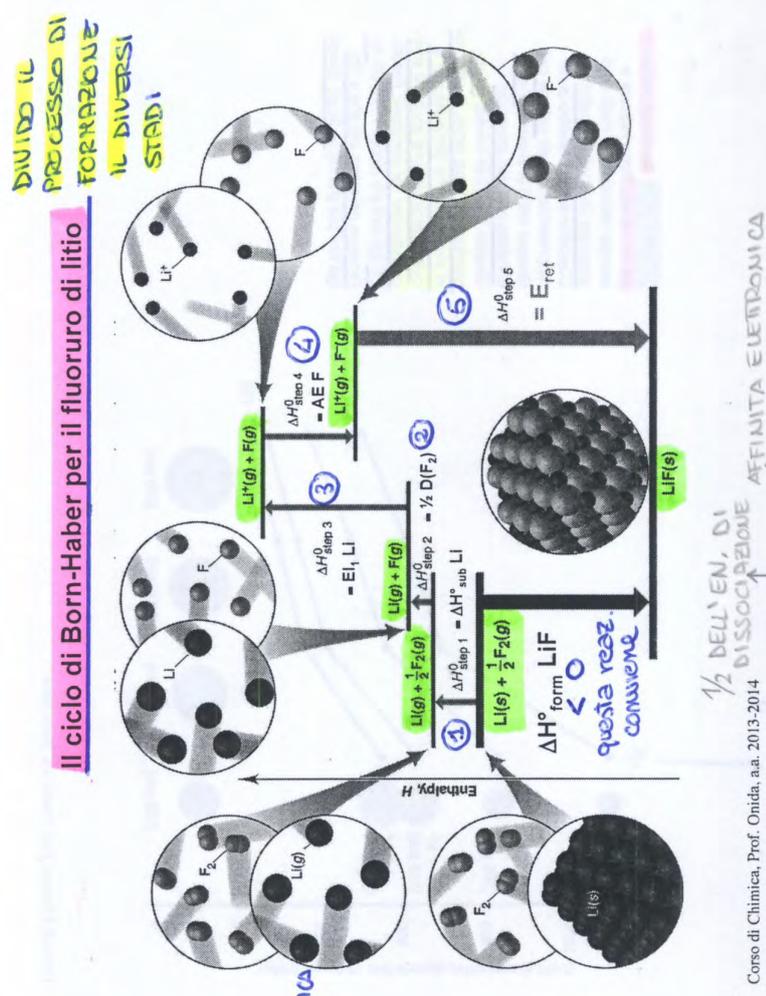


Gli atomi di cloro si ionizzano diventando ioni sodio  
Gli atomi di sodio si ionizzano diventando ioni cloruro

$\Delta H_f$ : differenza tra il contenuto energetico dei prodotti e quello dei reagenti.

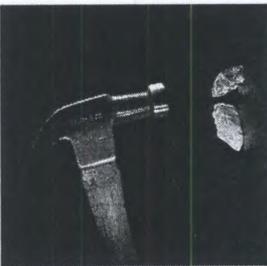
CONTENUTO ENERGETICO PRODOTTI < CONT. EN. DEI REAGENTI  
 quindi più stabile dei reagenti.

È una sommatoria di reazioni e conoscere delle quali compete una variazione di energia/entropia che mi dà la reazione di formazione del mio composto.

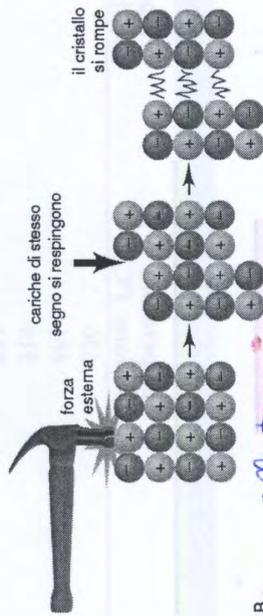


$\Delta H_f = I_s + I_1 + \frac{1}{2}D - A - E_{\text{ret}} = -410 \text{ kJ/mol}$

ENERGIA del PROCESSO  
 EN. DI SUBLIMAZIONE → EN. DI IONIZZAZIONE → EN. RETICOLARE



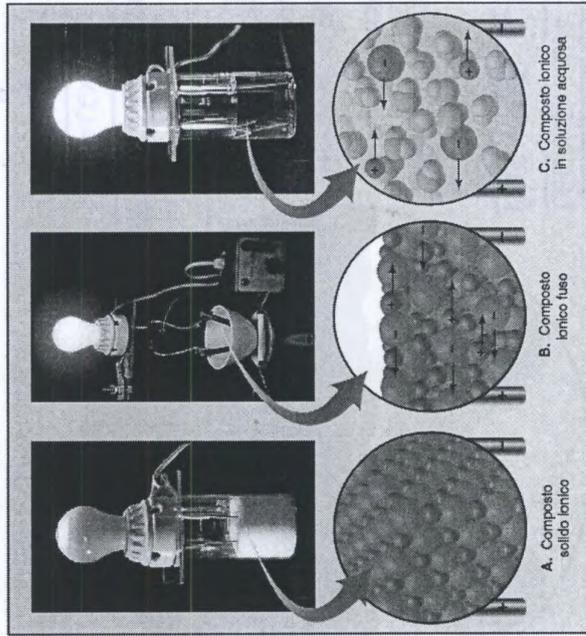
**Legame ionico e proprietà meccaniche**



**B**  
 sollecitazione meccanica → SPACCA POICHÉ SI RESPINGONO  
 onde piccola

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Il solido ionici sono **DURI** (non si lasciano penetrare facilmente), **RIGIDI** (non si pieghino) e **FRAGILI** (si rompono senza deformarsi) dovuto alle intense forze attrattive tra gli ioni nel cristallo. *repulsive*



**Figura 9.9** Conduttività elettrica e mobilità ionica. A. Nel solido ionico non fluisce corrente perché gli ioni sono immobili. B. Nel composto fuso, gli ioni mobili fluiscono verso gli elettrodi carichi di segno opposto e conducono corrente elettrica. C. In una soluzione acquosa del composto, gli ioni solvatati mobili conducono corrente.

**SE SONO STATO SOLIDO SONO ISOLANTI**

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**CONDUTTORE SE È ALLO STATO FUSO**  
 (in questo stato gli ioni poss. muoversi liberom)

**PORTATORI DI CARICA IN SOLUZIONE ACQUOSA**

**SONO SOLUBILI IN H<sub>2</sub>O**

## LEGAHE CHIMICO

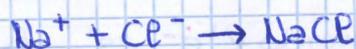
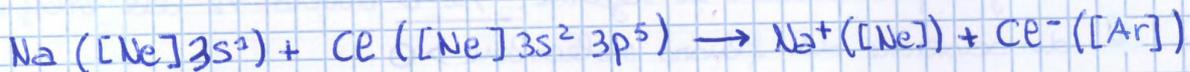
**A) LEGAHE IONICO**: legame di natura elettrostatica, si forma quando si combinano tra loro due elementi aventi, rispettivamente, una bassa  $E_i$  (elemento metallico elettropositivo) e un'alta A.E (elemento non metallico elettronegativo).

L'elemento metallico trasferisce  $e^-$  al guscio di valenza del non metallo

METALLO → IONE POSITIVO - CATIONE

NON METALLO → IONE NEGATIVO - ANIONE

} si instaura un legame di natura elettrostatica.



Nei composti solidi cristallini sono presenti un numero elevato di ioni di segno contrario presente in un determinato rapporto.

NaCl → rapporto tra gli ioni sodio e ioni cloruro di polveri opposte è di 1:1.

Nella formazione dei legami ionici, la maggior parte degli elementi del blocco s e p raggiunge, nel caso di ioni positivi, la configuraz. del gas nobile che li precede e, nel caso di ioni negativi, quella del gas nobile che li segue.

GRUPPO 1 → perdono 1 elettrone  $\text{H}^+$

GRUPPO 2 → perdono 2 elettroni  $\text{H}^{2+}$

GRUPPO 13 → perdono 3 elettroni  $\text{H}^{3+}$  (ma il Boro B)

GRUPPO 16 → acquistano 2 elettroni  $\text{X}^{2-}$

GRUPPO 17 → acquistano 1 elettrone  $\text{X}^-$

Il fattore determinante la formazione di un cristallo ionico è il raggiungimento di uno stato di maggiore stabilità (stato di  $\Delta$  energia) rispetto a quello degli elementi separati. È necessario quindi che nella formazione di NaCl venga liberata energia sotto forma di calore. → IL CALORE SVOLTO NELLA FORMAZIONE DI UNA MOLE DI NaCl DAI SUOI ELEMENTI COSTITUENTI INDICATO CON  $\Delta H_f$  È CHIAMATO ENTALPIA DI FORMAZIONE.

- Possiamo formare composti ionici, dando anioni, gli alogeni, che hanno valori molto + dell'A.E, gli elementi del gruppo 16.

ES.  $BaCl_2$        $BeCl_2$       → composti di metalli alcalino-terrosi  
↓  
composto ionico  
↓  
en. reticolare non compensa le en.  $I_1 + I_2$  elevate  
per il Be perché gli elettroni da allontanare sono vicini al nucleo (orbitale 2s)

## B) LEGAME COVALENTE

Legami covalenti: atomi legati tra loro in modo da raggiungere una configurazione più stabile, a minor energia, mettendo in compartecipazione coppie di elettroni

→ Lewis  
→ Pauling  
→ orbitale molecolare MO } Teoria legame covalente

C: 4° GRUPPO (4 e<sup>-</sup> DI VALENZA)  $\cdot \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}} \cdot$  4 singoli/spaiati

Il legame covalente è dovuto alla condivisione tra due atomi di una o più coppie elettroniche in modo che ciascun atomo raggiunga la configurazione di gas nobile.

TANTI PUNTI QUANTI SONO GLI e<sup>-</sup> DI VALENZA

**Simboli di Lewis (elettrone-punto)**

Per gli elementi dei gruppi principali (s-p)

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

Esempio:

Azoto, N, è nel gruppo 5A e dunque ha 5 elettroni di valenza.



**EQUIVALENTI**

Le coppie elettroniche di legame si formano per l'accoppiamento di elettroni spaiati presente su due atomi isolati.

Es. Se abbiamo una molecola di H<sub>2</sub> → H · + · H = H:H  
Ogni atomo di H raggiunge la configurazione dell'He.

**REGOLA DELL'OTTETTO:** Tendenza che fanno gli atomi, escluso l'idrogeno, e formare legami fino a raggiungere la configurazione stabile dei gas nobili, ad 8 elettroni di legame si forma perché c'è un guadagno di energia di detto energia di legame, rispetto ai due atomi isolati.

Il numero di legami che un atomo può formare dipende dal numero di e<sup>-</sup> spaiati che possiede.

Se tra due atomi vengono condivise una, due o tre coppie di e<sup>-</sup> si dice che si formano legami singoli, doppi o tripli. Tanto > è l'ordine di legame tanto e<sup>-</sup> > l'e di legame e < la distanza tra gli atomi.

3A(13)	4A(14)	5A(15)	6A(16)	7A(17)	8A(18)
ns <sup>2</sup> np <sup>1</sup>	ns <sup>2</sup> np <sup>2</sup>	ns <sup>2</sup> np <sup>3</sup>	ns <sup>2</sup> np <sup>4</sup>	ns <sup>2</sup> np <sup>5</sup>	ns <sup>2</sup> np <sup>6</sup>
$\cdot \overset{\cdot}{\text{B}} \cdot$	$\cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot$	$\cdot \overset{\cdot}{\text{N}} \cdot$	$\cdot \overset{\cdot}{\text{O}} \cdot$	$\cdot \overset{\cdot}{\text{F}} \cdot$	$\cdot \overset{\cdot}{\text{Ne}} \cdot$
$\cdot \overset{\cdot}{\text{Al}} \cdot$	$\cdot \overset{\cdot}{\text{Si}} \cdot$	$\cdot \overset{\cdot}{\text{P}} \cdot$	$\cdot \overset{\cdot}{\text{S}} \cdot$	$\cdot \overset{\cdot}{\text{Cl}} \cdot$	$\cdot \overset{\cdot}{\text{Ar}} \cdot$

→ 4 doppietta

Le rappresentazioni che risultano dopo l'accoppiamento degli e<sup>-</sup> spaiati sono dette **FORMULE DI STRUTTURA DI LEWIS**.

**Tabella 9.4** Relazione tra ordine di legame, lunghezza di legame ed energia di legame

Legame	Ordine di legame	Lunghezza di legame media (pm)	Energia di legame media (kJ/mol)
$\cdot\dot{C}\cdot\ddot{O}\cdot$	1	143	358
$C=O$	2	123	745
$C\equiv O$	3	113	1070
$C-C$	1	154	347
$C=C$	2	134	614
$C\equiv C$	3	121	839
$N-N$	1	146	160
$N=N$	2	122	418
$N\equiv N$	3	110	945

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**- II LEGAME COVALENTE DATIVO**

- **Violazioni alla REGOLA DELL'OTTETTO:** i) **ottetto**

**incompleto** (specie carenti o deficienti di elettroni);

ii) **espansione della sfera di valenza**

- **Legami covalenti PURI** (omopolari o omonucleari)

- **Legami covalenti POLARI** (percentuale di

**CARATTERE IONICO)**

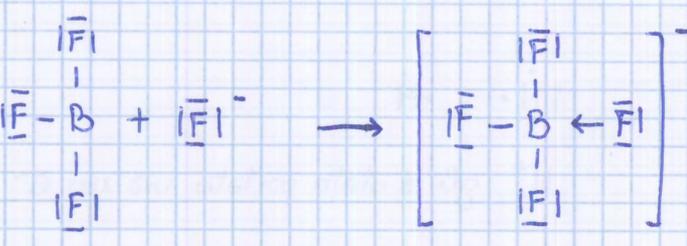
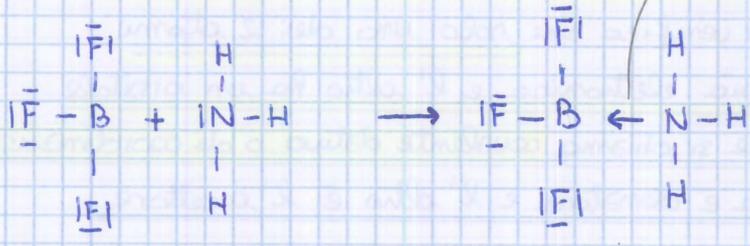
- **ELETRONEGATIVITA'** (Pauling, Mulliken)

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

STATO FONDAMENTALE B  $2s^2 2p^1$

STATO ECCITATO B  $2s^1 2p^2$

LEGAME COVALENTE DATIVO



Il trifluoruro di boro trova applicazioni proprio per questa capacità di catturare specie donatrici di doppietto elettronico, come l'ammoniaca e lo ione fluoruro

↓  
STESSA COSA PER  $\text{BH}_3$

Il Be invece dispone di 2 elettroni spaiati e con due legami riesce a circondarsi di 4 e<sup>-</sup>. Il fluoruro di berillio  $\text{BeF}_2$  può comportarsi come una molecola accettrice. Il  $\text{BeF}_2$  accettando 2 coppie fornite da due ioni fluoruro forma lo ione  $\text{BeF}_4^{2-}$  e raggiunge la configurazione ad ottaedro.



② Elementi fuori del 2° periodo possono violare la regola dell'ottaedro, come nel caso degli elementi dei gruppi 15, 16 e 17. Infatti gli e<sup>-</sup> dal 3° periodo in poi possono promuovere facilmente e<sup>-</sup> in orbitali di valenza d. Per questi elementi è possibile formare legami in modo da avere attorno più di 8 elettroni (ESPANSIONE DELLA SFERA DI VALENZA)

GRUPPO 15: possono formare 3 legami con 3 e<sup>-</sup> spaiati ma, potendo presentare 5 e<sup>-</sup> spaiati (eccitando 1 e<sup>-</sup> da ms a nd) possono formare anche 5 legami.

P

STATO FONDAMENTALE P  $3s^2 3p^3$

STATO ECCITATO P  $3s^1 3p^3 3d^1$

STRUTTURA DI CUORE  $1s^2 2s^2 2p^6$

PCEs avendo 5e<sup>-</sup> spaiati devo dividere  $3s^2$

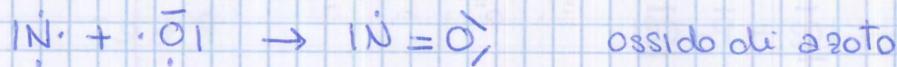
$$\cdot \text{P} \cdot + 5 \cdot \text{Cl} \cdot \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} - \text{P} - \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$$

espansione sfera di valenza

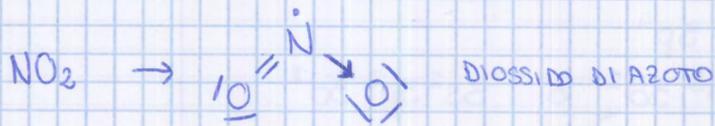
↓

10 e<sup>-</sup> di valenza per P (5 coppie di legami)

③ Regola dell'ottetto viene anche trasgredita da molecole o ioni con numero dispari di e<sup>-</sup> di valenza. La molecola NO contiene 11 e<sup>-</sup> di valenza

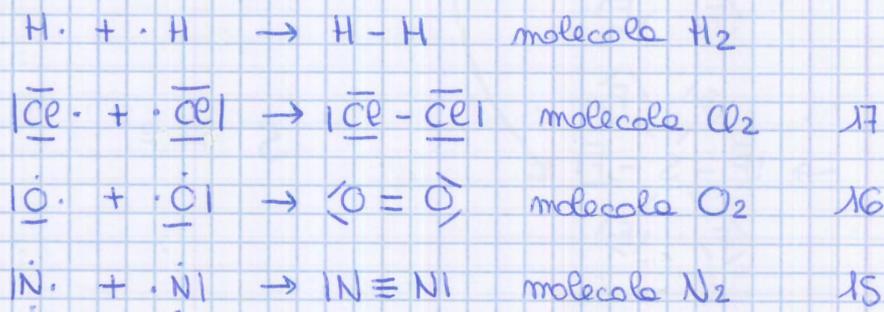


→ specie PARAMAGNETICA ovvero contiene e<sup>-</sup> spaiati e viene attratta da un campo magnetico esterno.



### LEGAMI COVALENTI PURI (omopolari o omonucleari)

La condivisione di coppie (1, 2 o 3) di e<sup>-</sup> fra atomi uguali determinano la formazione di legami omonucleari. Attraz. da parte di 2 nuclei uguali.



Molecole degli alogeni (GRUPPO 17) sono biatomiche in quanto ciascun atomo ha un e<sup>-</sup> spaiato che mette in compartecipazione con quello di un altro atomo, formando un legame singolo. Rimangono su ogni atomo 3 coppie solitarie

Molecole del GRUPPO 16 avremo un legame doppio in cui vengono coinvolte 2 coppie di e<sup>-</sup> → distanza tra i 2 nuclei è minore rispetto a quella di un legame semplice.

Lo zolfo S però preferisce formare 2 legami singoli anziché uno doppio e quindi non forma molecole biatomiche stabili

Per il GRUPPO 15 si hanno legami tripli. Il fosforo stesso discorso dello zolfo fatto prima.

GRUPPO 14 si formano 4 legami.

## ELETRONEGATIVITÀ

**LEGAMI IONICI**: da composti formati da un metallo a bassa EI e da un non metallo ad alta AE.

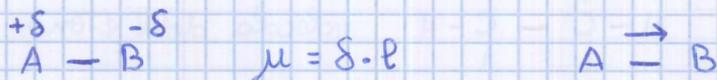
**LEGAMI COVALENTI PURI**: nelle molecole omonucleari.

**LEGAME COVALENTE POLARE**: Quando nella molecola AB gli atomi A e B hanno una diversa tendenza ad attrarre gli e<sup>-</sup> di legame, vale a dire hanno una ≠ elettronegatività, si ha uno spostamento del doppietto elettronico verso l'atomo più elettronegativo <sup>ex. B</sup> e il legame viene così chiamato covalente-polare.

Avremo quindi un eccesso di carica negativa (-δ) su B e un eccesso di carica positiva su A (+δ). La carica δ corrisponde ad una frazione della carica elementare.

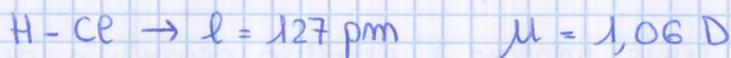
La molecola AB, detta polare, diventa sede di un momento di dipolo μ (mi) espresso dal prodotto della distanza l per la carica δ.

$\mu = [D] = [\text{debye}]$  e viene indicato con un vettore diretto verso l'eccesso di carica negativa.



Il legame ionico e il legame covalente puro rappresentano i casi limite del legame covalente polare, vale a dire i casi in cui i valori di δ sono = 0 o multipli della carica elementare o nulli.

**ES.** Acido cloridrico HCl; Cl + elettronegativo di H. Se il legame fosse puramente ionico δ = carica elementare e.



$$\frac{\mu}{e} = \delta = 0,17e \rightarrow \text{Percentuale del carattere ionico} = 17\%$$

In generale la % di carattere ionico in un composto covalente polare:

$$\% = \frac{\mu}{e \cdot l} \cdot 100$$

tanto più è > la diff. di elettronegatività,  
tanto più la molecola è polare.

$$\frac{\mu_{\text{SPERIM}}}{\mu_{\text{A}^+\text{B}^-}}$$

2 SCALE DI ELETRONEGATIVITÀ DIVERSE:

1. MULLIKEN

2. PAULING (quella presente sulla tavola periodica)

**Legame ionico**: partecipa al legame un elemento del blocco s

**Legame covalente**: entrambi gli elementi appartengono al blocco p

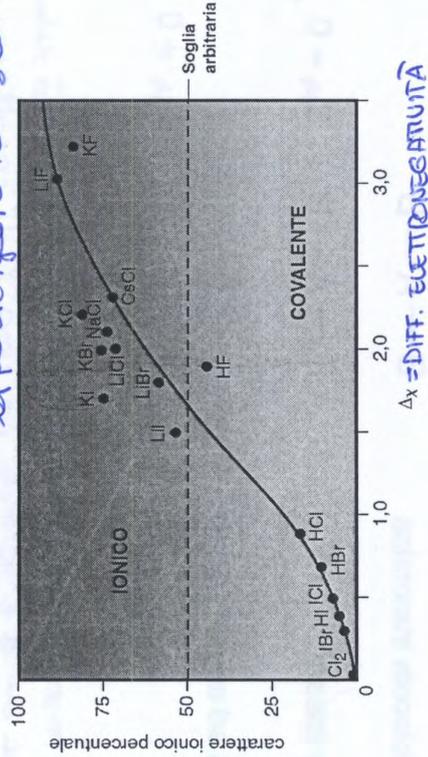


Figura 9.19 Carattere ionico percentuale in funzione della differenza di elettronegatività (Δx).

Le molecole si raggruppano in 2 famiglie

**ELETRONEGATIVITÀ**: tendenza di un atomo ad attrarre a se gli e<sup>-</sup>.

Nessun composto arriva al 100%. Nelle molecole quindi il legame non è puramente ionico ma anche una % di legame covalente.

Ionico puro solo nel solido  
Alogenuri dei metalli > 50%.

X COMPOSTI IONICI → % carattere ionico > 50%  
ALLO STATO SOLIDO

SOSTANZE MOLECOLARI  
LEGAHE COVALENTE → % carattere ionico < 50%  
POLARE

NON METALLI - GAS NOBILI → + elettronegativi  
ALCALINI - ALCALINO TERROSI → - elettronegativi



	2	13	14	15	16	17
H						
2,2						
Li	Be	B	C	N	O	F
1,0	1,6	2,0	2,6	3,0	3,4	4,0
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0,9	1,3	1,6	1,9	2,2	2,6	3,0
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
0,8	1,0	1,8	2,0	2,2	2,6	2,8
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
0,8	1,0	1,8	2,0	2,1	2,1	2,5
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi		
0,8	0,9	2,0	2,0	2,0		

Tabella 3.1

Elettronegatività degli atomi dei gruppi principali secondo Pauling.

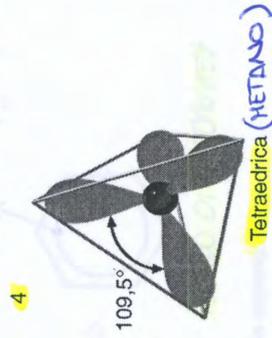
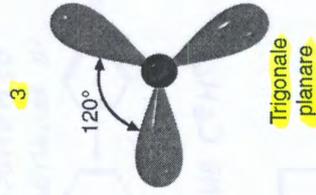
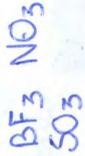
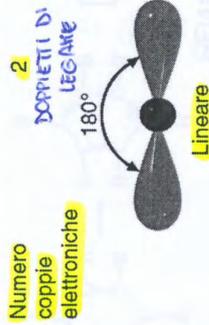
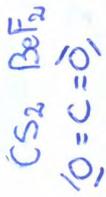
A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio

Fondamenti di chimica

Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

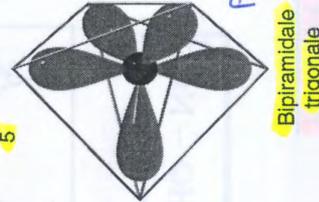
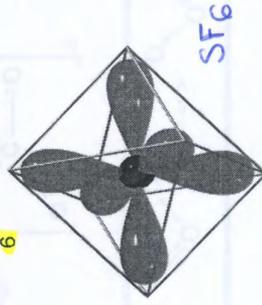
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

DISPOSIZIONI GEOMETRICHE CHE RENDONO MASSIMO L'ANGOLO DI SEPARAZIONE TRA M COPPIE ELETTRONICHE:



MODELLO + SEPR  
modello VSEPR

valence shell electron pair repulsion (repulsioni delle pari di elettroni delle sfera di valenza)



GEOMETRIE MOLECOLARI (angoli e distanze di legame)

MODELLI CHE CI CONSENTONO DI DESCRIVERE I MODELLI DI LEGAME

I doppi legami vengono considerati come semplici (singoli).  
Bisogna limitare e minimizzare le repulsioni quindi queste coppie di e- devono stare il più lontano possibile nello spazio (angoli di 180° altrimenti sarebbero vicini).

## MODELLO VSEPR

Disposizione geometrica degli atomi in una molecola  
+  
legame chimico

} caratterizzano  
il comportamento  
chimico

### LEGAHE IONICO → ADIREZIONALE

LEGAHE COVALENTE → DIREZIONALE (perché dovuti a condivisione di elettroni)

Un atomo forma legami covalenti solo in specifiche direzioni, determinando la disposizione geometrica degli atomi nella molecola, cioè la geometria molecolare o forma della molecola.

**VSEPR** = metodo della repulsione delle coppie elettroniche del guscio di valenze che consente di prevedere la direzione dei legami che partono da un atomo centrale di una molecola e la geometria di quest'ultima.

"La disposizione geometrica dei legami attorno ad un atomo dipende dal numero totale di coppie elettroniche, di legami e solitarie, che lo circondano; tali coppie si dispongono nello spazio in modo da minimizzare la loro mutua repulsione."

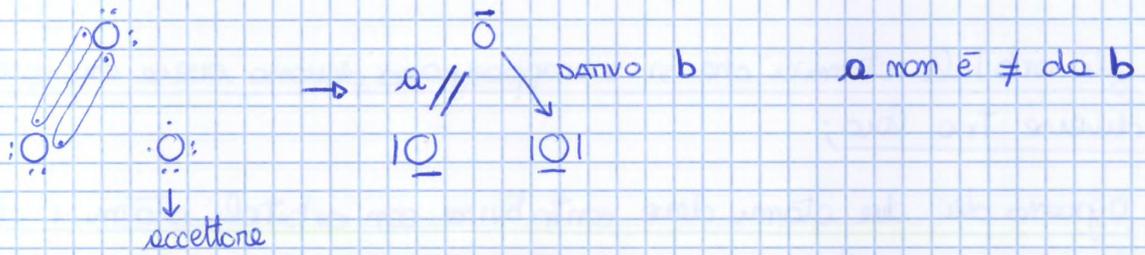
Per prevedere la geometria di una molecola:

- 1) Disegno la struttura di Lewis e stabilisco quante coppie di e<sup>-</sup> circondano l'atomo centrale (legame multiplo = una coppia elettronica)
- 2) Dispongo le coppie elettroniche secondo i modelli VSEPR e deduco la geometria molecolare.

Alcuni angoli sono minori dei valori teorici previsti perché le coppie elettroniche non condivise presentano effetti repulsivi maggiori delle coppie di legami.

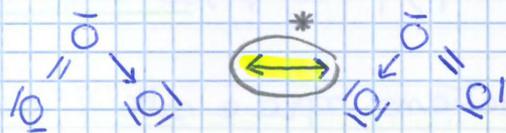
## STRUTTURE DI RISONANZA

Ozono  $O_3$  forme allotropiche dell'ossigeno



Angolo tra i legami  $117^\circ$

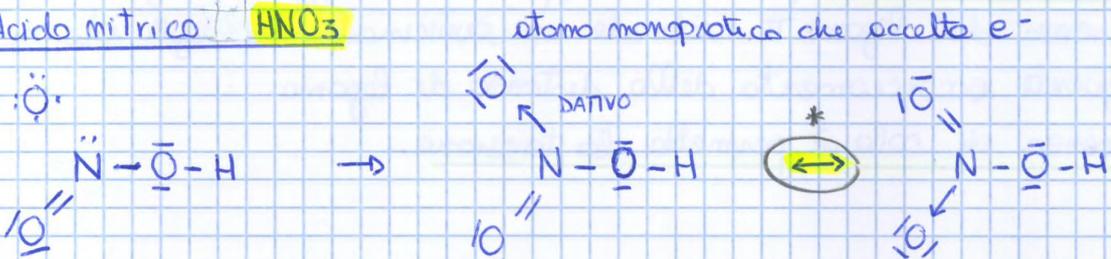
La vera struttura della molecola è rappresentata contemporaneamente dalle due formule di struttura seguenti o sia data da una loro combinazione.



Presentano una ≠ distribuzione degli  $e^-$  o delocalizzazione elettronica, si dicono FORMULE o STRUTTURE DI RISONANZA.

Queste 2 strutture sono entrambe valide ed energeticamente equivalenti.

Acido nitrico  $HNO_3$



N non può espandere le sfere di valenza perché non ha orbitali d

DATIVO  $\rightarrow$  1 coppia di legame  
 1 DOPPIO  $\rightarrow$  2 coppie di  $e^-$  } li rendono  $\neq$  l'energia e la lunghezza (doppio più corto del semplice)

SPERIMENTALMENTE QUESTI 2 LEGAMI SONO UGUALI

\* IBRIDO DI RISONANZA TRA 2 STRUTTURE LIMITE: non bastano per descrivere la struttura reale di quella molecola  $\rightarrow$  caratteristiche e metà tra un doppio e un semplice.



Copyright © 2008 - The McGraw-Hill Companies srl

## Il legame covalente:

### modello Valence Bond (VB)

TRADUZ. DEL MODELLO DI LEWIS IN TERMINI QUANTOMECCANICI. ELETTRONE ONDA USO ORBITALI PER DESCRIVERE ANCHE LE MOLECOLE.

8-1

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

### I temi centrali della teoria VB

Gli orbitali atomici dei due atomi legati si SOVRAPPONGONO e gli elettroni da essi descritti sono attratti da ENTRAMBI I NUCLEI (appartengono ad entrambi gli atomi). Gli elettroni sono indistinguibili: possono SCAMBIARSI l'uno con l'altro.

Si forma un legame covalente quando gli orbitali di due atomi si sovrappongono e la regione di sovrapposizione, situata tra i due nuclei, è occupata da una coppia di elettroni.

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

Maggiore è la sovrapposizione degli orbitali, più forte è il legame.

Se non si compenetrano → NO LEGAME COVALENTE

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

L'IBRIDAZIONE è un procedimento di combinazione matematica di un certo numero di orbitali atomici di tipo diverso e con contenuto energetico poco diverso tra loro, che permette di ottenere nuovi orbitali ibridi equivalenti (isoneurgetici) con i lobi orientati lungo le direzioni dei possibili legami che l'atomo centrale di una molecola può formare con altri atomi.

### IBRIDAZIONE

Gli orbitali atomici di valenza utilizzati per formare il legame sono diversi da quelli negli atomi isolati:

Dal mescolamento degli orbitali atomici nella forma di COMBINAZIONE LINEARE DELLE FUNZIONI D'ONDA (ibridazione o ibridizzazione) si originano dei nuovi ORBITALI IBRIDI.

L'ibridazione non è un modello fisico reale ma è un metodo matematico.

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

combinazione lineare delle funzioni d'onda degli orbitali originali conosciute per gli atomi

### Orbitali ibridi

Punti essenziali

Il numero di orbitali ibridi ottenuti è uguale al numero di orbitali atomici mescolati.

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

Tipi di orbitali ibridi

sp      sp<sup>2</sup>      sp<sup>3</sup>      sp<sup>3</sup>d      sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>

mescolo orbitale s con orbitale p e ottengo 2 nuovi orbitali sp  
↳ mescolo un orbitale s con 2 orbitali p e ottengo 3 orbitali di tipo sp<sup>2</sup>

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

l'ibrido ha metà caratteristiche di s e metà di p

l'ibrido ha 2/3 di caratteristiche di p e 1/3 di s

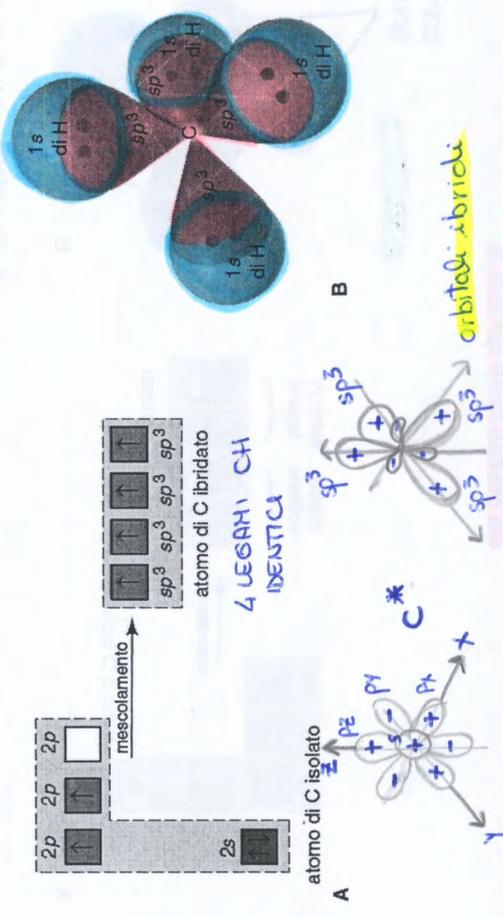
s e p hanno E diversa ma ottengo 2 nuovi sp con la stessa E → ISONEURGETICI

**LEGAHE 6**

$C = [He] 2s^2 2p^2$  } aumento il numero di legami possibili  
 $C^* = [He] 2s^2 2p^3$  } da 3 a 4

$B = [He] 2s^2 2p^1$   
 $B^* = [He] 2s^1 2p^2$

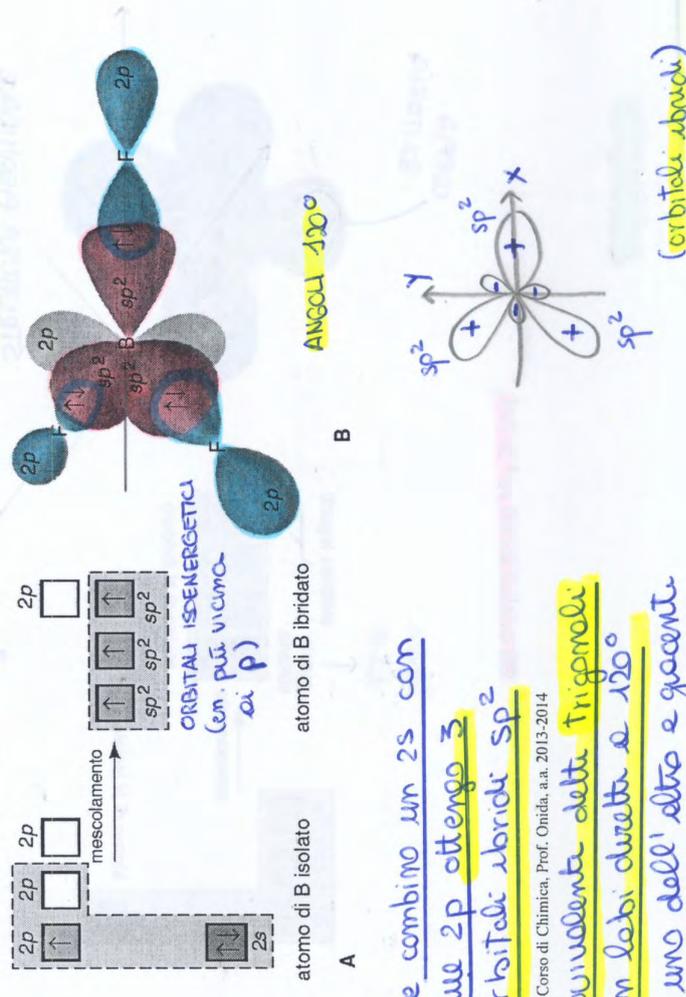
**Gli orbitali ibridi  $sp^3$  in  $CH_4$**



Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

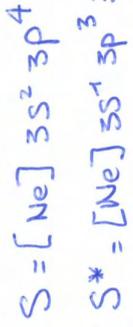
Combinano un orbitale 2s con 3 2p ottenendo 4 orbitali ibridi  $sp^3$  equivalente dette Tetraedrici, con angoli tra loro di  $109,5^\circ$ .  
→ formano 4 legami C

**Gli orbitali ibridi  $sp^2$  in  $BF_3$**



Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Se combinano un 2s con due 2p ottenendo 3 orbitali ibridi  $sp^2$  equivalente dette Trigonali con lobi diretti a  $120^\circ$  e l'uno dell'altro e giacente su un piano  
↓  
possono formare 3 legami C

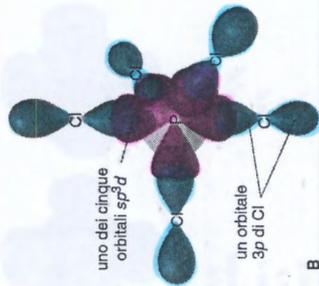
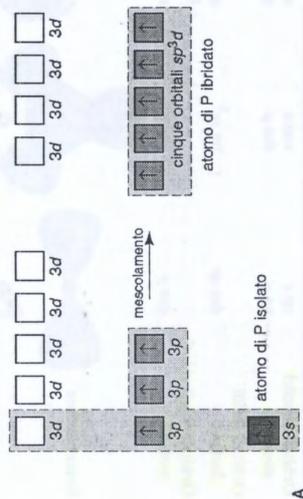


**LEGAME 6**

**Pentadecaplo di fosforo**

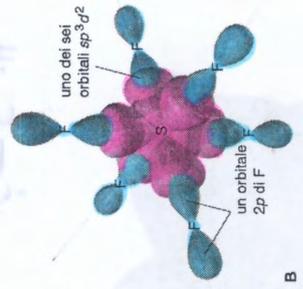
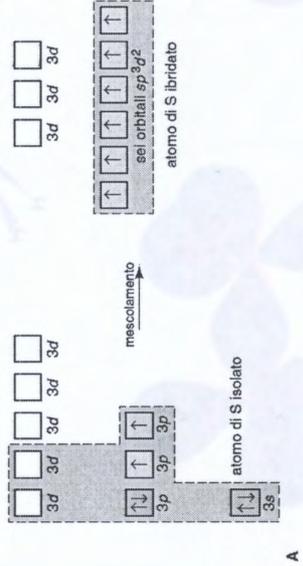


**Gli orbitali ibridi  $sp^3d$  in  $PCl_5$**

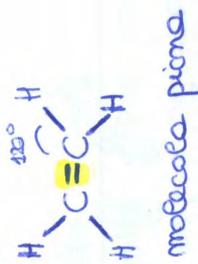


Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**Gli orbitali ibridi  $sp^3d^2$  in  $SF_6$  esaffluoruro di zolfo**



Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

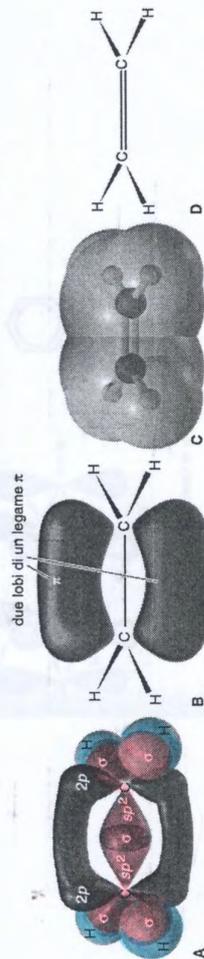


1 legame  $\sigma$  e  $\pi$  nell'etilene ( $C_2H_4$ )

1  $e$  e 1  $\pi$

↳ nell'ibridazione è rimasto fuori un  $p_z$   
→ IBRIDAZIONE  $sp^2$

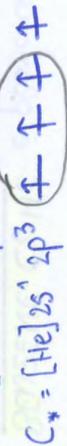
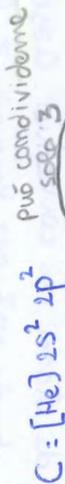
C ibridazione  $sp^2$   
forma 3 legami  $\sigma$



5 legami  $\sigma$

legame doppio è più reattivo di un singolo perché per rompersi basta rompere un legame  $\pi$  che costa meno.

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

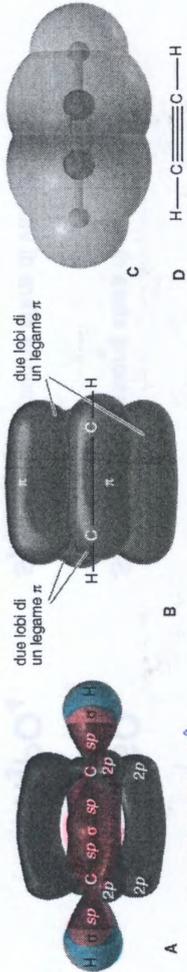


Orbitali semipieni non ibridizzati  $p_z$  danno luogo a un legame  $\pi$ .



1 legame  $\sigma$  e  $\pi$  nell'acetilene ( $C_2H_2$ )

1  $e$  e 2  $\pi$

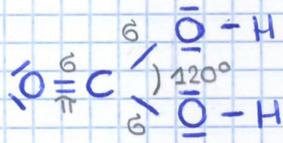


formiamo 2 orbitali ibridi  $sp$   
su ogni carbonio  
→ 2 legami  $\pi$

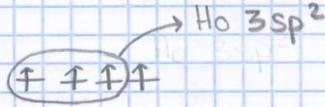
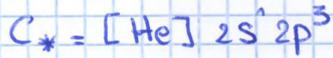
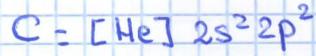
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Si formano 2 orbitali ibridi  $sp$  da  $2s$  e  $2p_x$

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ACIDO CARBONICO

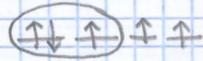
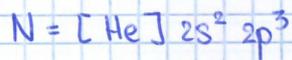


3 coppie di legami attorno all'atomo centrale



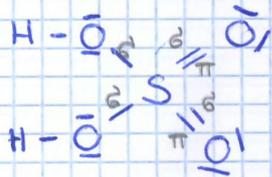
Il pz del C fa un legame π con l'O

HNO<sub>3</sub> ACIDO NITRICO

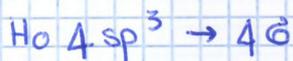
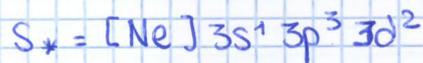
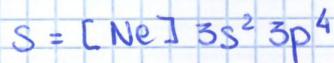


Il pz di N fa un legame π con l'O

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ACIDO SOLFORICO



espande la sfera di influenza



Nella molecola  $H_2^+$  i due orbitali atomici  $1s$  dei due atomi interferiscono all'avvicinarsi dei due nuclei e vengono sostituiti da 2 orbitali molecolari  $\sigma_{1s}$  (= somma con uguale contributo degli orbitali atomici) e  $\sigma_{1s}^*$  (= differenza con uguale contributo degli orbitali atomici).

**I temi centrali della teoria MO**

A livello quantomeccanico gli elettroni in una molecola sono descritti da orbitali molecolari a più nuclei.

La combinazione delle funzioni d'onda degli orbitali atomici produce le funzioni d'onda degli orbitali molecolari (MO).

Se le funzioni d'onda si combinano positivamente si forma un MO legante (c'è una regione di elevata densità elettronica tra i nuclei).

Se le funzioni d'onda si combinano negativamente si forma un MO antilegante (si ha un nodo tra i nuclei, ovvero una regione di densità elettronica nulla).

$\sigma_{1s}$  = orbitale molecolare di legame (E minore rispetto a quella degli orbitali atomici, addensamento nucleare elettronico nello spazio tra i 2 nuclei) →

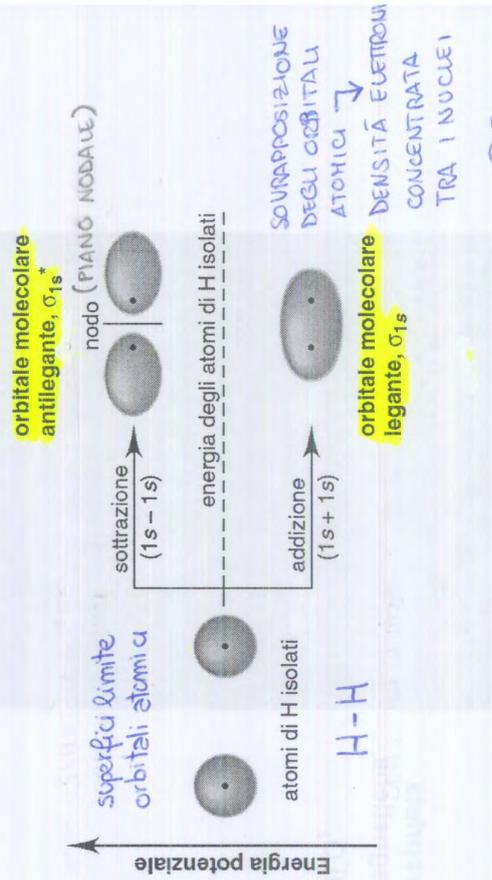
$\sigma_{1s}^*$  = orbitale molecolare di antilegante (E maggiore rispetto a quella degli orbitali atomici, addensamento nucleare elettronico nelle regioni al di fuori dei 2 nuclei e una rarefazione dello stesso nello spazio tra i due nuclei. MODO DA PER AUMENTARE LA REPULSIONE E DIMINUIRE L'E DI LEGAME).

INDICA L'ORBITALE ATOMICO DA CUI DERIVA

Come costruiamo gli orbitali molecolari?  
Partendo dalle funzioni d'onda e facendone delle combinazioni lineari  
es. orbitali atomici dell'ossigeno devono combinarsi con gli orbitali atomici dell'altro ossigeno.

I DUE ORBITALI MOLECOLARI SONO DI TIPO  $\sigma$  POICHÉ LA NUOVA FUNZIONE SI CONCENTRA LUNGO L'ASSE INTERNUCLEARE

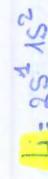
**Superfici di contorno ed energie degli orbitali molecolari leganti e antileganti in  $H_2$ .**



riduco la repulsione e favorisco la formazione di un legame forte

NUM. ORBITALI MOLECOLARI = NUM ORBITALI ATOMICI COMBINATI

ORBITALI ATOMICI: devono avere energie poco diverse tra loro, le superfici limite devono sovrapporsi il più possibile (> sovrapposizione e < l'energia dell'orbitale molecolare), devono avere una opportuna simmetria.



**BLOCCO P**

Combinazione lineare  $P \leftarrow \pi$

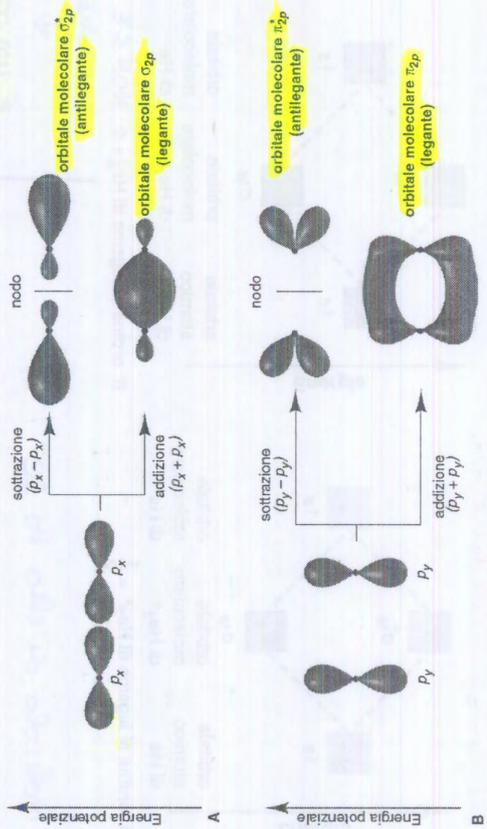


Figura 11.18 Superfici di contorno ed energie degli orbitali molecolari  $\sigma$  e  $\pi$  come combinazioni di orbitali atomici 2p. A.

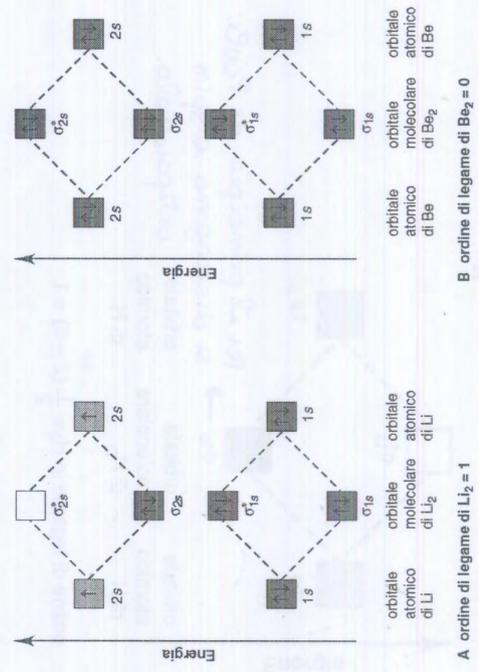


Figura 11.17 Legame nelle molecole biatomiche omonucleari degli elementi del blocco s. A.  $Li_2$ . Gli orbitali molecolari ottenuti da combinazioni di orbitali atomici  $1s$  hanno energia inferiore a quella degli orbitali molecolari ottenuti da orbitali atomici  $2s$ . I sei elettroni provenienti da due atomi di Li riempiono i tre orbitali molecolari a energia inferiore, e l'orbitale  $\sigma_{2s}^*$  rimane vuoto. Con un ordine di legame pari a 1,  $Li_2$  si forma realmente. B.  $Be_2$ . Gli otto elettroni provenienti da due atomi di Be riempiono tutti gli orbitali molecolari disponibili dando una stabilizzazione netta nulla.  $Be_2$  nello stato fondamentale ha ordine di legame pari a zero e non è mai stato osservato.

**FORZE ATTRATTIVE TRA GLI ATOMI** (nel caso dei gas nobili) o **TRA LE MOLECOLE** (costituite anche da elementi diversi legati tra loro) **SONO PRESENTI NELLO STATO GASSOSO e ANCORA PIÙ NEGLI STATI LIQUIDO e SOLIDO.**

TALI FORZE SONO ANCHE CHIAMATE **LEGAMI O**

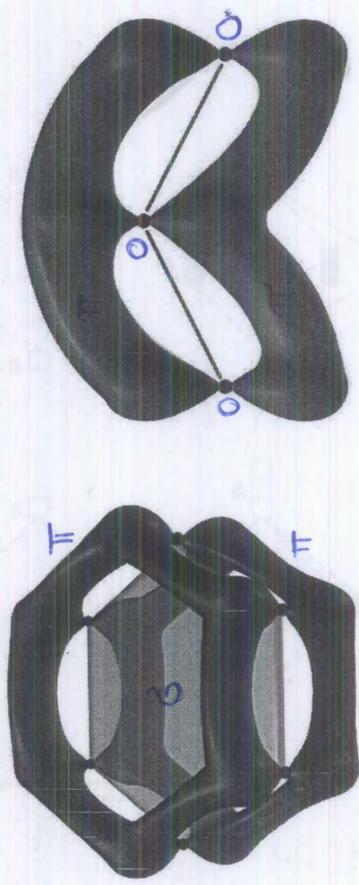
**INTERAZIONI DEBOLI** (perché hanno poca energia rispetto ai legami trattati finora)

centinaia o migliaia di KJ/mole

**LEGAMI DEBOLI**

**Le interazioni intermolecolari**

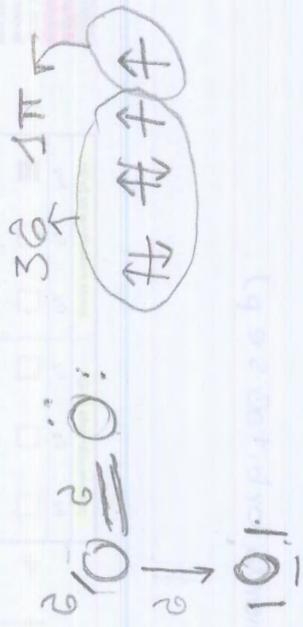
Fondamentali per determinare le proprietà della materia.



Gli orbitali molecolari leganti  $\pi$  di energia più bassa nel benzene e nell'ozono

benzene  $C_6H_6$  ozono  $O_3$

Ciascun orbitale contiene una coppia di e-



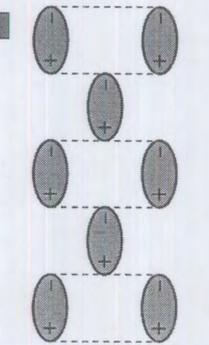
MOD. DI DIPOLO = distanza tra le cariche  $\times$  valore carica =  $\mu$

$r$  = distanza tra le molecole

INTERAZIONI DIPOLO-DIPOLO (Permanente)

FORZE DI ORIENTAZIONE

Le forze elettrostatiche tendono ad ORIENTARE i dipoli

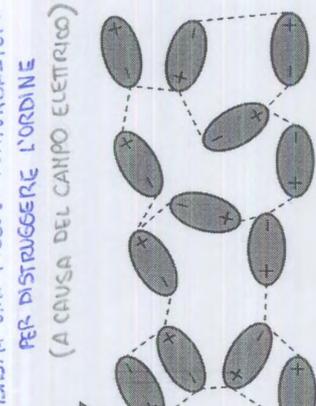


Allineamento di molecole polari

si manifestano tra molecole polari, cioè che presentano  $\mu$  permanente. Tali molecole orientano le loro estremità + verso l'estremità - delle altre.  $\rightarrow$

AGITAZIONE TERMICA

BASTA UNA PICCOLA PERTURBAZIONE PER DISTRUGGERE L'ORDINE (A CAUSA DEL CAMPO ELETTRICO)



Disposizione più perturbata di molecole polari

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

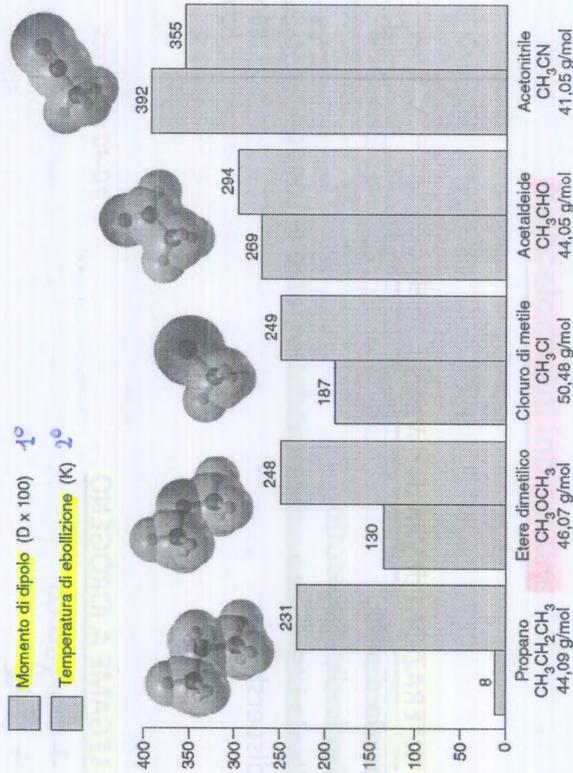
Le forze dovute a tali interazioni sono tanto > quanto  $\mu$  e quanto  $\mu$  è più bassa T.

Fondamenti di chimica

Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

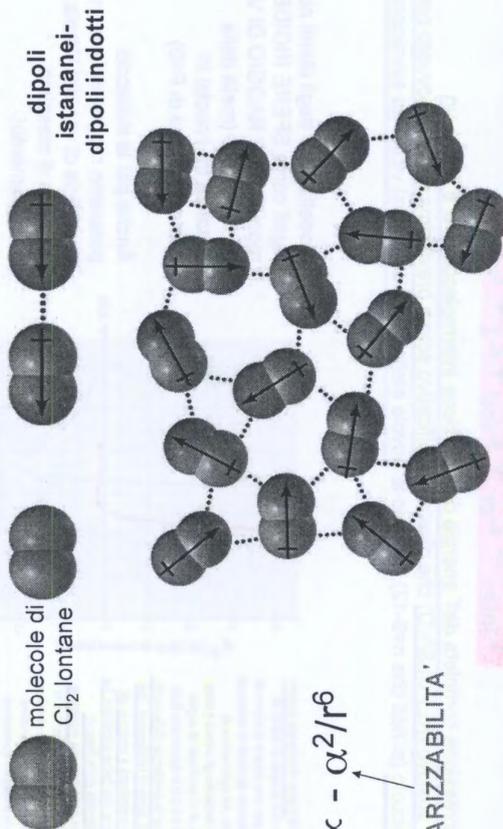
Tanto più le molecole sono vicine e tanto più  $E_{or}$  è grande perché è più grande  $\mu$

Momento di dipolo e temperatura di ebollizione



Al crescere di  $\mu$  aumenta la T di ebollizione  
Maggiore  $\mu$  maggiore energia di attrazione

Forze di dispersione (o di London) tra molecole apolari



$E_L \propto \alpha^2/r^6$   
POLARIZZABILITA'

**Figura 12.17** Massa molare e temperatura di ebollizione. L'intensità delle forze di dispersione aumenta all'aumentare del numero di elettroni, che, di solito, è correlato con la massa molare. Un effetto è l'aumento della temperatura di ebollizione dall'alto al basso lungo i gruppi per gli alogeni e i gas nobili.

7A (17)	8A (18)
Sostanza modello massa molare Temperatura di ebollizione (K)	
F <sub>2</sub> 38,00 85,0	He 4,003 4,22
Cl <sub>2</sub> 70,91 239	Ne 20,18 27,1
Br <sub>2</sub> 159,8 333	Ar 39,95 87,3
I <sub>2</sub> 253,8 458	Kr 83,80 120
	Xe 131,3 165

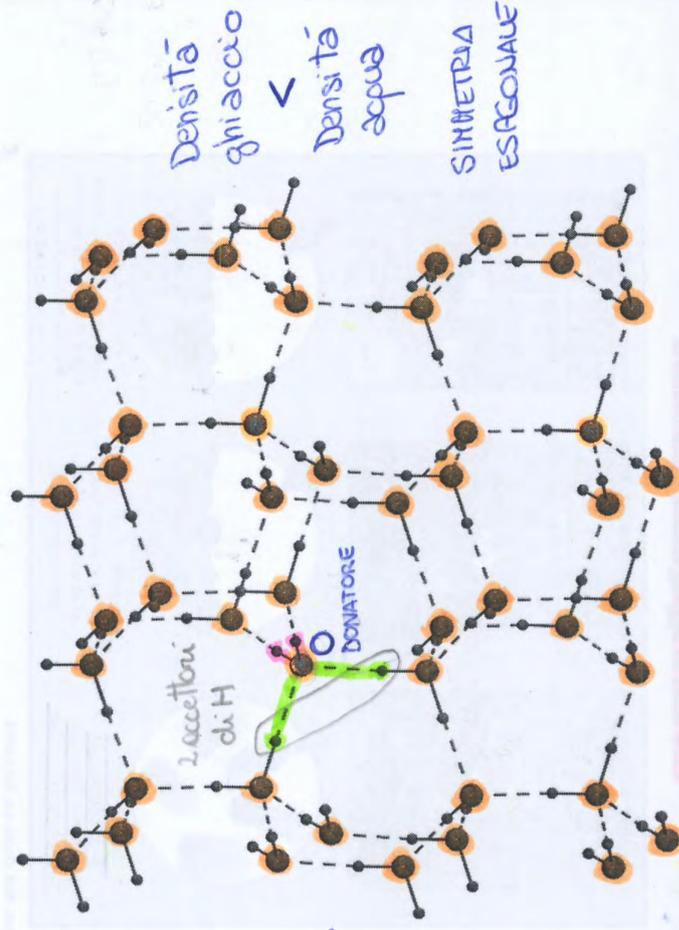
forze di London crescono aumentando

Intensità crescente delle forze di dispersione

GAS ←  
LIQUIDO ←  
SOLIDO ←

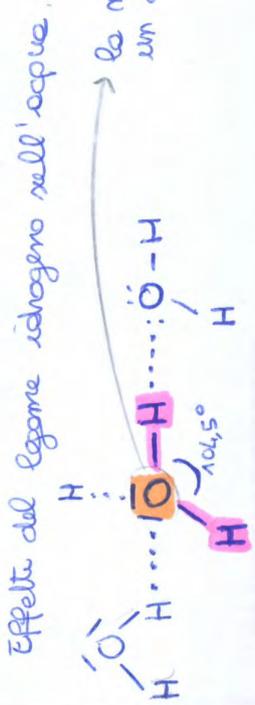
Queste distinzioni dipendono solo dalle forze di London

Il legame O-H...O esistono sia allo stato liquido che allo stato solido. Nel ghiaccio si bloccano secondo particolari direzioni. Nel ghiaccio ogni atomo di O è circondato tetraedricamente da 4 atomi di H, 2 legati con legame covalente e distanza più corta e 2 a distanza più lunga.

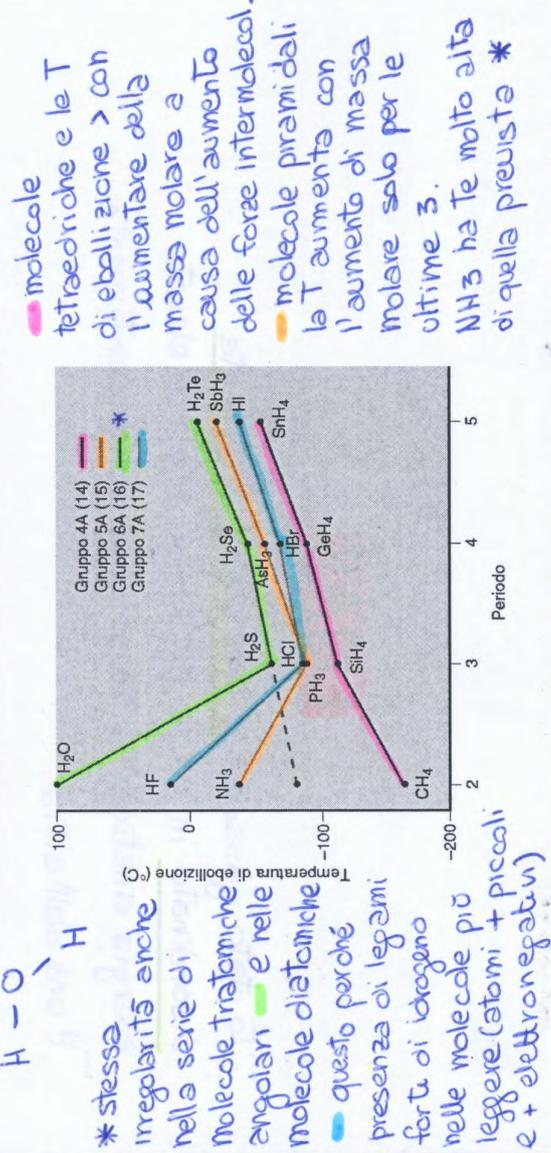


Gli atomi di H con legami + corte interagiscono attrattivamente con gli atomi di O di 2 molecole di H<sub>2</sub>O circostanti, nei riguardi delle quali la molecola si dice DONATRICE di legami di idrogeno. Gli atomi di H più distanti provengono da 2 molecole di H<sub>2</sub>O circostanti, nei riguardi delle quali la molecola si dice ACCETRICE di legami di idrogeno.

Fondamenti di chimica Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana A.M. Mancotti Lanfredi, A. Tiripicchio



**Legame idrogeno e temperatura di ebollizione**



Se diminuisce il peso molecolare diminuisce la T di ebollizione.

Se nell'H<sub>2</sub>O non esistesse il legame idrogeno la T non sarebbe 100°C. Le T si abbassano notevolmente. H<sub>2</sub>O può formare 2 legami di idrogeno e riceverne 2 da molecole circostanti.



**Alcune proprietà dei gas**

- 1. Non hanno forma e volume propri. LE ACQUISTANO DAL CONTENITORE  
A DIFFERENZA DEI LIQUIDI
- 2. Hanno bassa viscosità (non incontrano resistenza al loro flusso) DEI LIQUIDI
- 3. Sono altamente comprimibili. DOVUTO ALLO SPAZIO VUOTO TRA LE PARTICELLE
- 4. Il volume dei gas varia considerevolmente al variare della pressione.
- 5. Il volume dei gas varia considerevolmente al variare della temperatura.

DOVUTA AGLI URTI DELLE PARTICELLE SULLE PARETI DEL RECIPIENTE

- 6. Esercitano una pressione (forza per unità di superficie)
- 7. I gas sono completamente miscibili.  
AURENO SEMPRE 1 FASE GASSOSA  
MESCOLATI IN QUALSIASI PROPORZIONE

SOLUZIONI ORGANE

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

$PV = nRT$

**MODELLO DI GAS IDEALE O PERFETTO**

- Le molecole sono considerate puntiformi (volume nullo)
- Le interazioni tra le molecole sono nulle
- Gli urti sono perfettamente elastici (l'energia cinetica si conserva)



CONDIZIONI KAI RISPETTATE  
IN UN GAS REALE

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Tutti i gas che si trovano a basse pressioni e ad alte temperature (lontani dalla T di liquefazione) tendono al comportamento di un gas ideale.

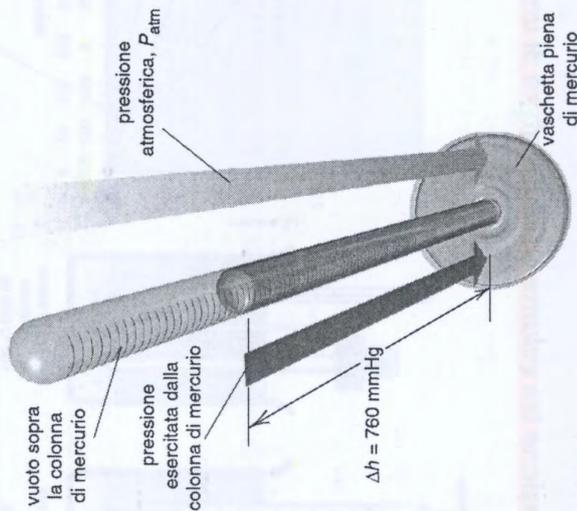
A basso P il V delle particelle è trascurabile rispetto al V occupato dal gas. E ad alte T le particelle hanno grande E. cinetica.

Es. H<sub>2</sub>, He

La pressione è misurata in Pascal ma usiamo ancora l'atmosfera. Si può anche calcolare in mm di mercurio

$760 \text{ mm Hg} = 1 \text{ atmosfera} = 760 \text{ Torr}$   
 tor = tonicelli

Figura 5.3 Un barometro a mercurio.



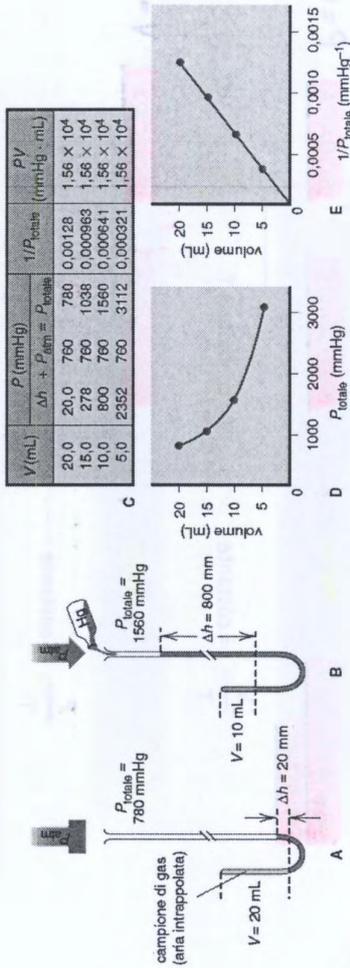
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**ATMOSFERA:**

Pressione esercitata, a livello del mare e alla T di 0°C da una colonna di mercurio alta 760 mm.

$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$

**La relazione tra volume e pressione di un gas m e T costanti**



**Legge di Boyle:  $V \propto 1/P$**

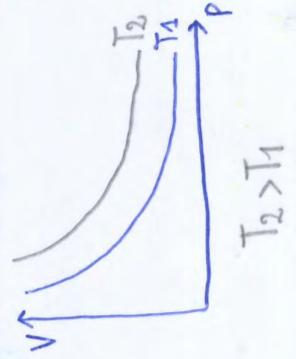
Ve P sono inversamente proporzionali

$P \cdot V = \text{costante}$

RAPO DI IPERBOLE EQUILATERA

$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$   
 INIZIO FINE

più alta è la P e più è basso il V



### Miscela di gas

Una miscela di più gas diversi forma sempre una soluzione, cioè è una unica fase

Ciascun gas presente con un certo numero di moli:

- $n_1$  moli del gas  $G_1$
- $n_2$  moli del gas  $G_2$
- $n_3$  moli del gas  $G_3$



$$PV_T = (n_1 + n_2 + n_3) RT_T$$

numero Totale di moli

La **PRESSIONE PARZIALE** di ciascun componente della miscela è la pressione che quel componente avrebbe se occupasse da solo (stesso numero di moli con cui è presente nella miscela) l'intero volume occupato dalla miscela alla stessa temperatura.

1

pressioni parziali

### Legge di Dalton: $P = (p_1 + p_2 + p_3)$ **DI MOSTRO**

PRESSIONE PARZIALE

$$\begin{aligned} p_1 V &= n_1 RT & + \\ p_2 V &= n_2 RT & + \\ p_3 V &= n_3 RT & \end{aligned}$$

$$(p_1 + p_2 + p_3) V = (n_1 + n_2 + n_3) RT$$

$$PV = (n_1 + n_2 + n_3) RT$$

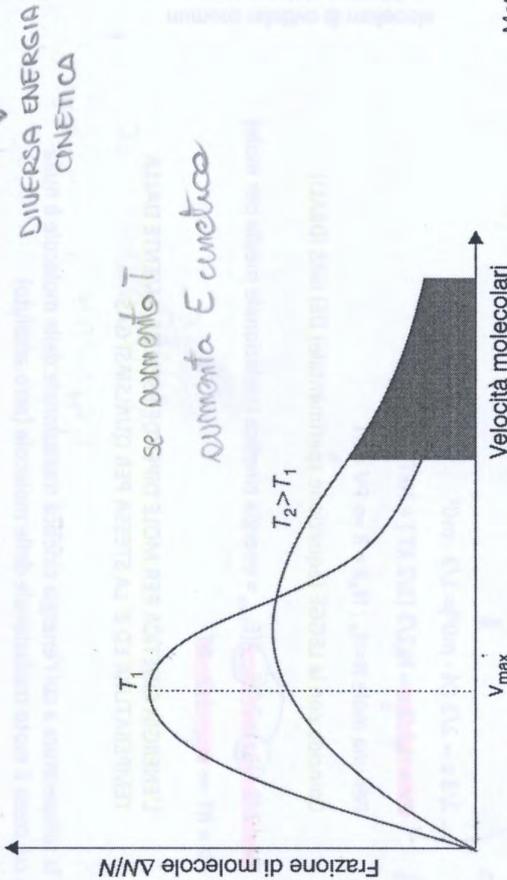
$$P = (p_1 + p_2 + p_3)$$

Legge di Dalton o legge delle pressioni parziali

Il fatto che compare la media dei quadrati delle  $V$  indica che le molecole di un gas non hanno tutte la stessa  $V$ , tali  $V$  si distribuiscono fra le molecole di un gas ad una certa  $T$ , secondo la curva di distribuzione delle velocità molecolari.

**Distribuzione delle velocità molecolari (Maxwell, 1860)**

$\Delta N/N$  rappresenta il numero di molecole sul numero totale  $N$  che ad una certa  $T$  hanno una certa  $V$ .



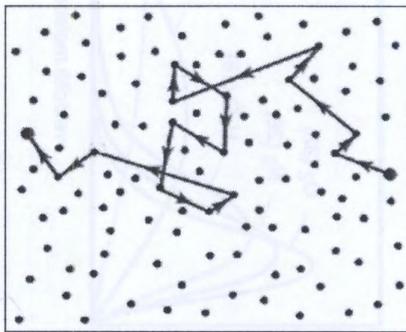
Dalle curve si nota che sono piccole le frazioni dove le  $V$  sono alte o basse.

La radice quadrata di  $\bar{u}^2$  che compare nell'equazione è approssimativamente uguale alla  $V$  media  $\bar{u}$  ed è di poco maggiore alla  $V_{max}$ , chiamata velocità più probabile. Con l'aumentare di  $T$  la curva si appiattisce e aumenta la frazione di molecole con  $V$  più elevate.

Le curve non sono gaussiane (non sono simmetriche rispetto al max)

**Teoria cinetica dei gas**

- distribuzione delle velocità di Maxwell
- frequenza degli urti contro le pareti del recipiente (assunto come un cubo di lato  $l$ ,  $V = l^3$ )
- $\epsilon = \frac{1}{2} \cdot m \bar{u}^2 = \frac{3}{2} kT$
- $PV = \frac{1}{3} Nm \bar{u}^2$  **EQUAZIONE PER I GAS PERFETTI**
- $\epsilon$  = energia cinetica media del moto traslazionale delle molecole
- $N$  = numero di molecole di massa  $m$  ( $N_A$  per 1 mole)



Moto di una particella di un gas attraverso uno spazio pieno di altre particelle

$\bar{u}^2$  = media dei quadrati delle velocità

$k$  = costante di Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} / K$ )

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Fondamenti di chimica Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tripicchio

$\text{GAS IDEALI} = \frac{PV}{nRT} = 1$  in qualsiasi condizione.

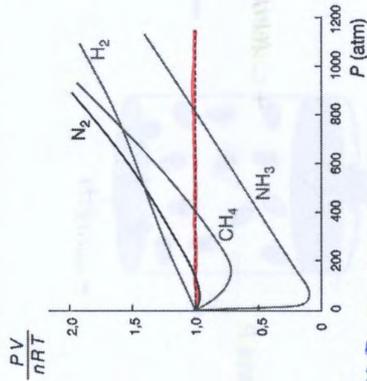
Ora guardo come varia questo valore al variare di P

Com e' aumentare di T il minimo diventa sempre meno pronunciato e si sposta fino a che, ad una certa T (temperatura di Boyle) il minimo cade sull'asse delle ordinate e la tangente alla curva coincide con la retta del gas ideale.

Il comportamento di alcuni gas reali al crescere della pressione

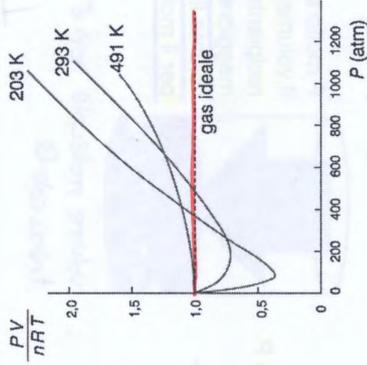
Alla T = 293 K

Gas CH<sub>4</sub> e T diverse



PUNTO DI MINIMO E' TANTO PIU' ACCENTUATO QUANTO PIU' IL GAS E' COMPRESSIBILE

Rapporto di comprimibilità vs pressione



H<sub>2</sub> MOLECOLE PICCOLE E FORZE INTERMOLECOLARI MOLTO DEBOLI

## Deviazioni dal comportamento del gas perfetto

I gas reali presentano particelle con dimensioni finite con interazioni non trascurabili tra loro. Il discostamento dai gas ideali viene evidenziato dai **DIAGRAMMI DEL FATTORE DI COMPRESSIBILITÀ** in funzione della pressione.

$$\frac{PV}{nRT} = \text{fattore di comprimibilità}$$

$\frac{PV}{nRT} = 1$  per i gas ideali e nei diagrammi viene rappresentato come una retta // all'asse delle P con valore costante 1.

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio

Fondamenti di chimica

Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

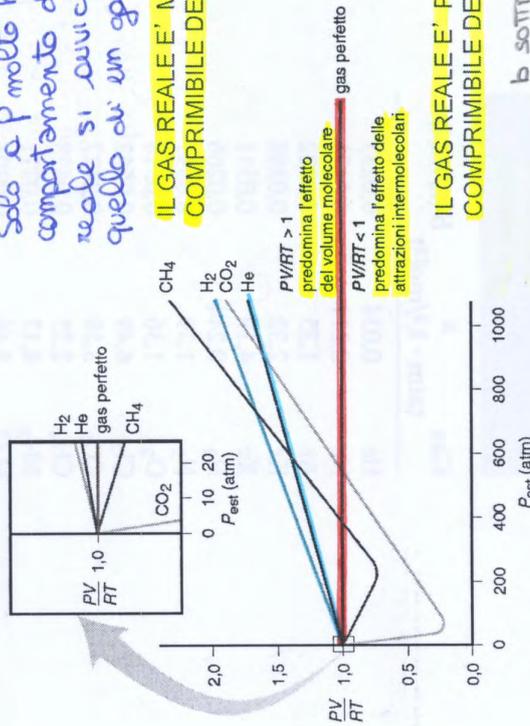
Tutte le curve convergono in 1 purché per P=1 il gas è IDEALE.

All' aumentare di P il rapporto di comprimibilità tende a poi sale per P alte anche sopra 1. Questo non vale per gas leggeri come H e He dove il rapporto è sempre > 1. (MINORE COMPRESSIBILITÀ RISPETTO AI GAS REALI)

Gas reali deviano dalla linearità

$H_2$  ed  $He$  non sono mai più comprimibili di un gas ideale perché le forze attrattive sono trascurabili (repulsione non trascurabile), hanno pochi e quindi no polarizzazione

Solo a P molto basse il comportamento di un gas reale si avvicina a quello di un gas ideale



IL GAS REALE E' MENO COMPRIMIBILE DEL GAS IDEALE

IL GAS REALE E' PIU' COMPRIMIBILE DEL GAS IDEALE

Rapporto di comprimibilità vs pressione

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

$V_{GAS\ REALE} < V_{GAS\ IDEALE}$

$V_1 = V_R - (m \cdot b)$

Tolgo dal recipiente il V occupato dal gas, quello che rimane è il V libero per il moto delle molecole

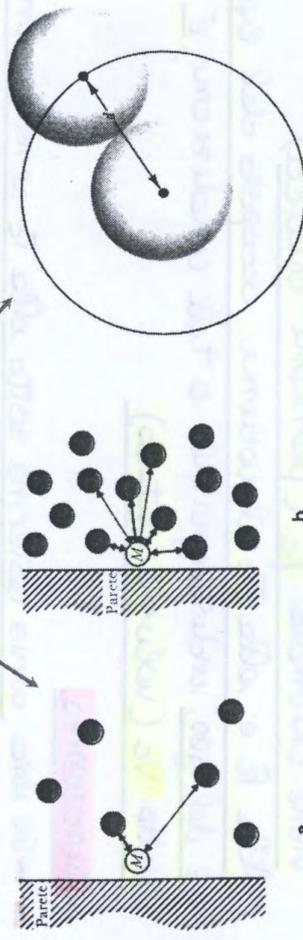
b = covolume  
m = numero moli

a e b = costanti dei gas tipiche per ogni gas  
L'equazione di VdW trova applicazioni in un intervallo di T e P più vasto di quello dei gas perfetti e ben descrive il comportamento dei gas vicino al suo punto di liquefazione (BASE T, ALTE P)

Equazione di van der Waals (gas reali)

$(P + n^2 a / V^2) (V - nb) = n RT$

CORREGGO P e V



Riduzione della pressione di un gas reale come risultato delle attrazioni intermolecolari. a. Gas a bassa densità. b. Gas ad alta densità. Una molecola M in un gas ad alta densità colpisce la parete con un impatto più piccolo rispetto a quello in un gas a minore densità, poiché le attrazioni delle molecole vicine riducono la forza dell'impatto stesso.

I centri di due molecole non possono avvicinarsi ad una distanza inferiore al diametro di una data molecola. Per ciascuna molecola il volume escluso è 4 volte il volume molecolare

$P_{GAS\ REALE} < P_{GAS\ IDEALE}$  (dovuto alle f. di coesione)

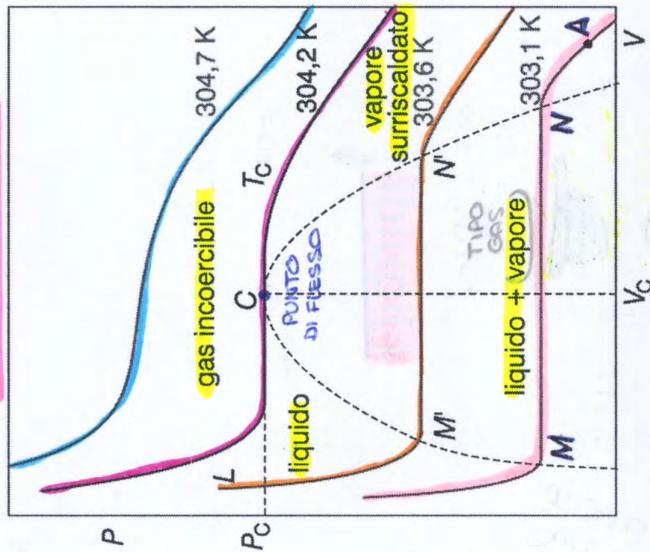
$P_1 = P_R + (m^2 a / V^2)$

a = corregge che la P è minore, causa il crescere della forza delle interazioni intermolecolari  
m/V = numero di molecole per unità di volume.  
Maggiore m/V > effetto delle interazioni intermolecolari attrattive

PRESSIONE INTERNA O DI COESIONE

Sono rappresentate nel diagramma le isoterme del diossido di carbonio  $CO_2$  in vicinanza della  $T_c$ .

**LIQUEFAZIONE DEI GAS**



$T_c$  dove avviene la condensazione

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio

Fondamenti di chimica

Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

il diagramma può essere diviso in 3 zone.

- a) regione compresa tra l'isoterma alla  $T_c$  e il ramo CN che rappresenta la regione del vapore surriscaldato in quanto il punto di questa regione rappresenta le transf. a T cost di un gas in un liquido per sola compressione.
- b) Regione al di sotto della curva tratteggiata MM'CN'N che congiunge il punto di inizio e fine liquefazione e rappresenta la zona del vapore saturo.
- c) regione compresa tra l'isoterma a  $T_c$  e il ramo CH dove ho solo fase liquido.

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio

Fondamenti di chimica

Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

- Sopra all'isoterma della  $T_c$  si ha una regione in cui il gas è incoercibile e le isoterme tendono ad assumere un andamento sempre più a iperbole equilatera all'aumentare di T.  
 → FENOMENO SURRISCALDATO: proprietà intermedie tra gas e liquido (non comprimibile come il liquido, aumento progressivo di densità)

Le sostanze che chiamiamo comunemente GAS sono quelle che in condizioni normali ( $273\text{ K}$ ,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ) si trovano al di sopra della TEMPERATURA CRITICA

Gas	$T_c$ ( $^\circ\text{C}$ )	$P_c$ (atm)
He	-268	2,3
H <sub>2</sub>	-240	12,8
N <sub>2</sub>	-147	33,5
O <sub>2</sub>	-119	49,7
CH <sub>4</sub>	-82,8	45,6
CO <sub>2</sub>	31	72,8
NH <sub>3</sub>	132,6	111,5
H <sub>2</sub> O	374	217,7

Tabella 5.1  
Valori di temperatura e pressione critiche per alcuni gas.

$T_c$  è indicativa dell'intensità delle forze attrattive intermolecolari (se deboli,  $T_c$  è basso e liquefazione difficile)

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio

Fondamenti di chimica

Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

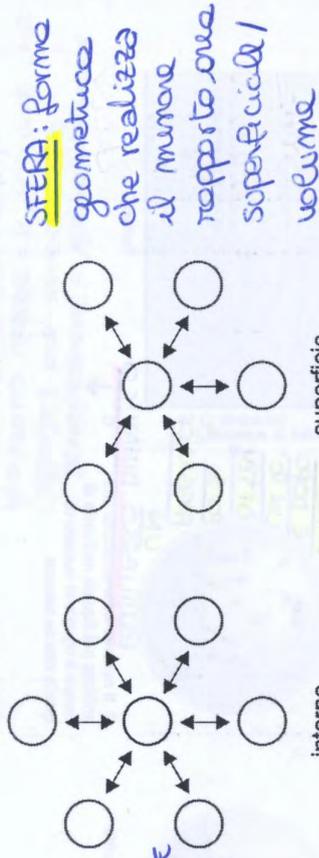
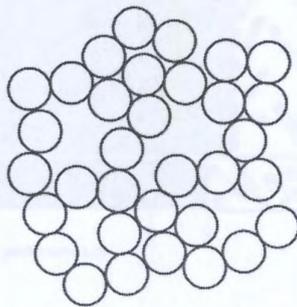
Tendono a contrarre la loro superficie fino ad un minimo rapporto superficie/volume. Questo perché le molecole al centro di un liquido subiscono attrazioni simmetriche da parte delle molecole circostanti, mentre quelle in superficie sono attratte solo verso l'interno del liquido.

- Tendono ad avere la minore area superficiale possibile (minimo rapporto superficie/volume)

MA NON LA FORMA CHE LA ACQUISTANO DAL RECIPIENTE

- hanno un volume proprio
- generalmente hanno densità di perché pur essendo poco minori rispetto ai solidi DISORDINATE SONO A STRETTO CONTATTO
- sono poco comprimibili POCO SPAZIO INTERMOLECOLARE
- si espandono (poco) AUMENTO DEL MOTO molecolare all'aumentare della temperatura
- diffondono l'uno nell'altro (ma più lentamente dei gas)

IMPACCHIAMENTO NON REGOLARE



**SFERA:** forma geometrica che realizza il minore rapporto area superficiale/volume

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tripicchio Fondamenti di chimica Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

- bagnano la superficie con cui sono messi a contatto solo se si spargono su di essa sotto forma di un film sottile. Se forze di coesione sono minori di quelle di adesione la superficie viene bagnata.

**E di superficie > E nel liquido**

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tripicchio Fondamenti di chimica Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

**TENSIONE SUPERFICIALE DI UN LIQUIDO** è l'energia che occorre spendere per aumentare la superficie di un liquido di una quantità unitaria.

La tensione superficiale diminuisce con l'aumentare della temperatura in seguito alla riduzione delle forze intermolecolari.

[ J/m<sup>2</sup> ]

## EVAPORAZIONE DI UN LIQUIDO E TENSIONE DI VAPORE

In un liquido non tutte le molecole hanno la stessa E cinetica.

Possono sfuggire alla superficie del liquido solo le molecole che hanno sufficiente energia per vincere le forze attrattive intermolecolari e passano così alla fase gassosa. → FENOMENO DI EVAPORIZZAZIONE e la frazione di molecole che si trova in questa situazione aumenta con l'aumentare di T. → DIAGRAMMA PAG SEGUENTE

$\Delta H_{vap}$  = entalpia molare di evaporizzazione o vaporizzazione ed è l'energia che occorre fornire ad una mole di liquido perché evapori alla T di ebollizione normale.  
 < per liquidi con forze intermolecolari minori.

Condensazione di un vapore in un liquido è detta **CONDENSAZIONE** ed è l'inverso del precedente quindi l'entalpia di condensazione

$$\Delta H_{cond} = - \Delta H_{vap}$$

**EVAPORAZIONE** comporta l'allontanarsi delle particelle a più elevata energia cinetica e può avvenire:

- **RAPIDAMENTE**: diminuzione T liquido
- **LENTAMENTE**: se il recipiente è aperto la T del fluido è costante perché dall'ambiente circostante fluisce calore
- **RECIPIENTE CHIUSO**: le molecole del vapore non possono uscire e possono condensarsi.

Il liquido evapora fino a quando si raggiunge un **EQUILIBRIO DINAMICO** (uguaglianza delle velocità di evaporazione delle molecole del liquido e delle velocità di condensazione delle molecole di vapore) la pressione esercitata dal vapore in equilibrio dinamico con il suo liquido è detta **tensione di vapore**.

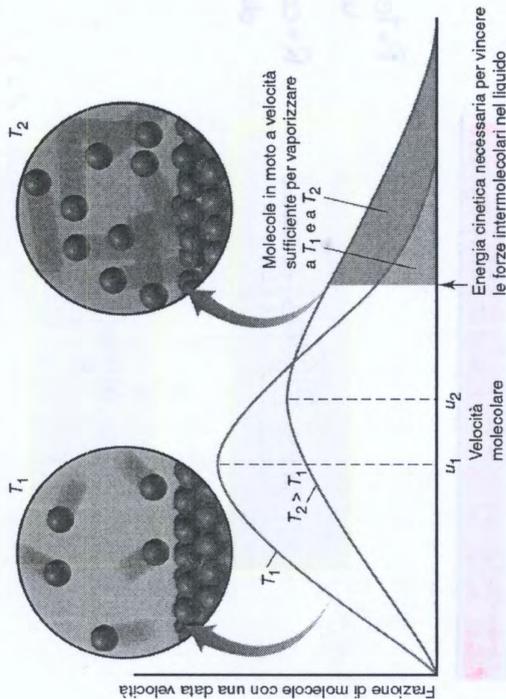
La tensione di vapore aumenta con la temperatura (in modo esponenziale) e dipende anche dalle nature del liquido.

$$P = C \cdot e^{-\Delta H_{vap}/RT}$$

↓  
 GRAFICO  
 PAG. SEGUENTE

A una data  $T$  la tensione di vapore dell'etere etilico è > di quella dell'etanolo che è sua volta > di quella dell' $H_2O$ . In quanto la tensione di vapore dipende dalle forze coesive tra le particelle. Queste forze sono minori per l'etere etilico.

Effetto della temperatura sulla distribuzione delle velocità molecolari in un liquido

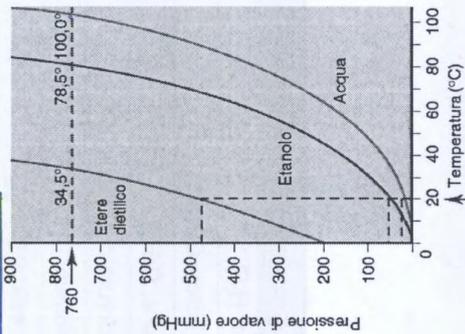


Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

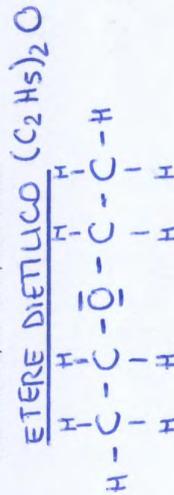
Se aumento  $T$  aumento le molecole che si staccano dal liquido.

Pressione di vapore in funzione della temperatura e della natura del liquido (forze intermolecolari)

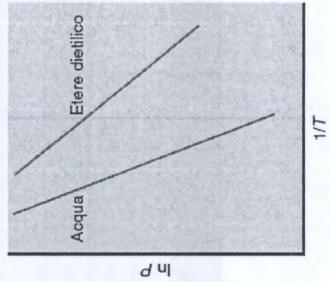
Quando Pressione = Pressione si verifica l'ebollizione



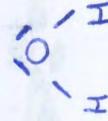
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014



Relazione lineare tra  $\ln P$  e  $1/T$

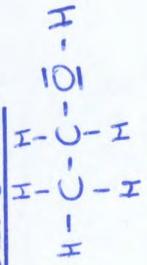


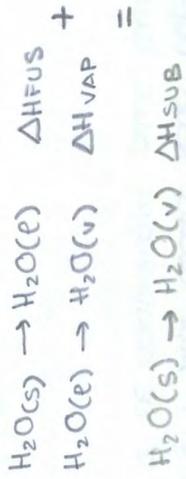
ACQUA H<sub>2</sub>O



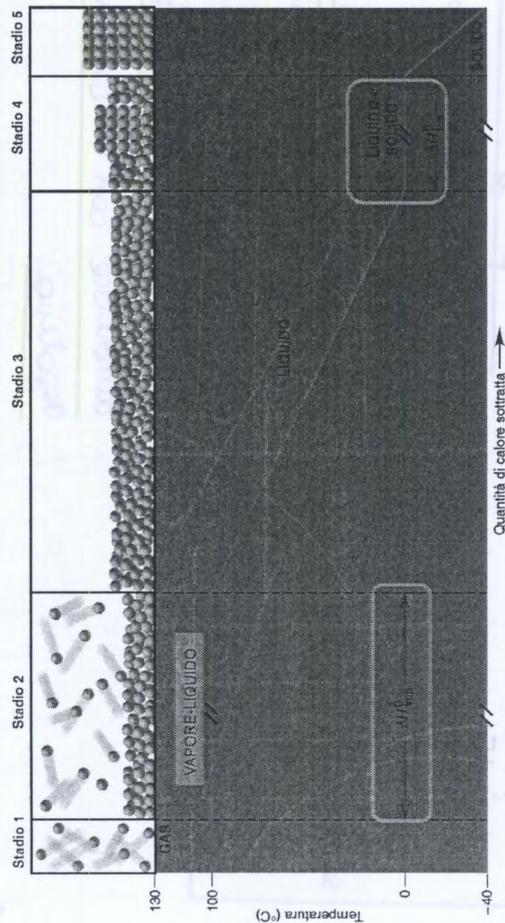
ETANOLO C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

ALCOL ETILICO





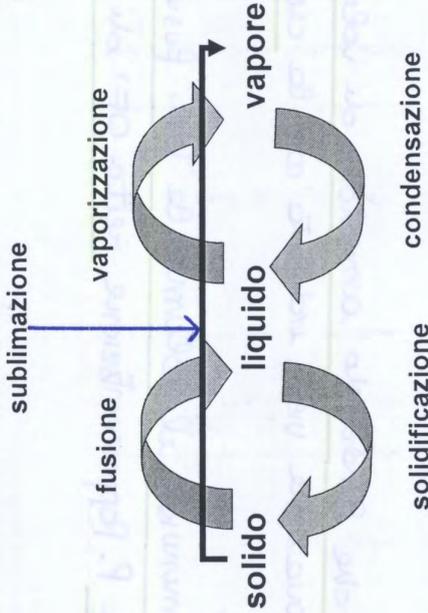
Una curva di raffreddamento per la conversione di acqua gassosa in ghiaccio



Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

### Cambiamenti di fase

esotermici  
SI SCALDA



endotermici  
SI RAFFREDDA

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

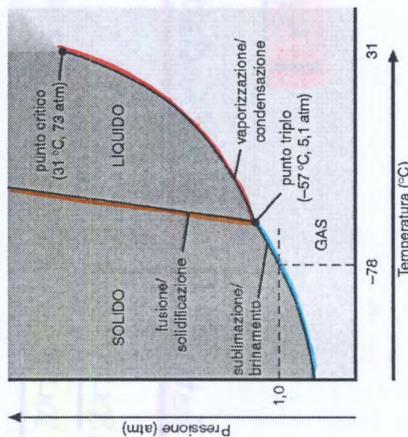
La quantità di calore per fondere una mole di sostanza è detta **ENTALPIA DI FUSIONE**  $\Delta H_{\text{fus}}$

Durante la fusione la T rimane costante durante tutto il processo

**H<sub>2</sub>O** = OS e OL stata in cui vi è equilibrio stabile tra solido-vapore e liquido-vapore ovvero le curve di tensione di vapore dell'acqua solida e liquida.

OS' → solido surriscaldato in cui il ghiaccio si mantiene solido anche al di sopra del punto di fusione (INSTABILI, si TRASF. in OL)  
 OL' → liquido sottoraffreddato in cui H<sub>2</sub>O si mantiene liquido anche al di sotto del punto di solidificazione

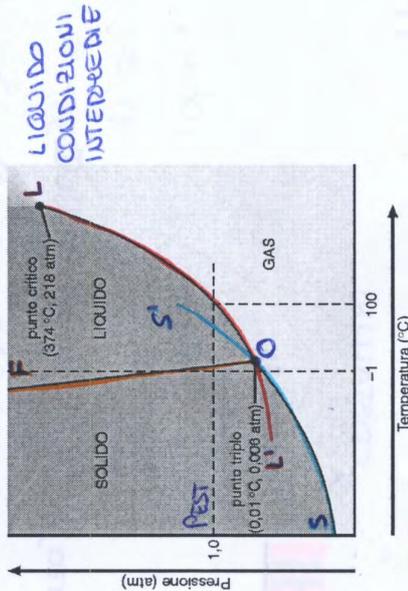
**Diagrammi di fase per CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O**



A. CO<sub>2</sub>

Il CO<sub>2</sub> al di sotto della p<sub>atm</sub> può esistere in forme solida e borse T e in forma gassosa a T più alta

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014



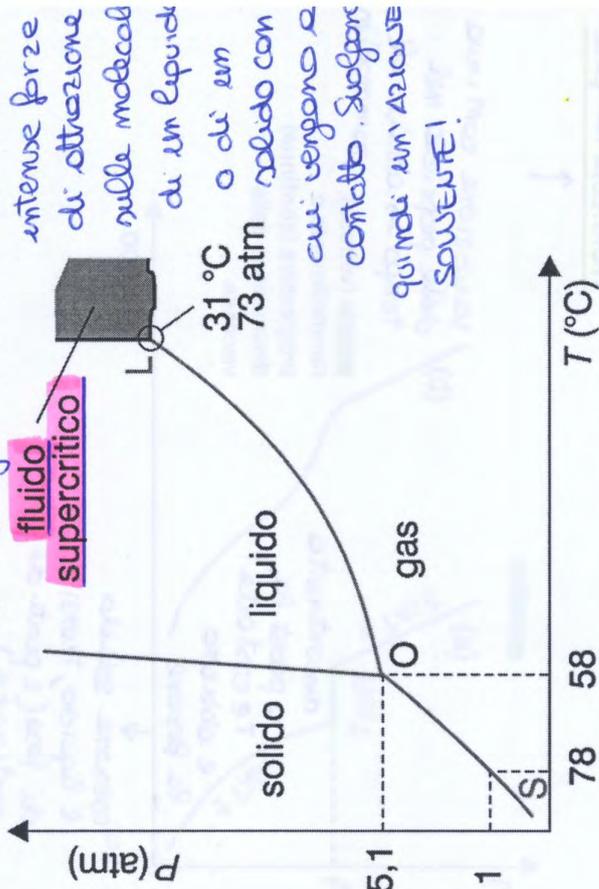
B. H<sub>2</sub>O

Sotto 0 il ghiaccio perne direttamente allo stato di vapore senza passare attraverso la fase liquida

I PASSAGGI DI STATO DEVUTI AD AUMENTI DI T E A P COSTANTI SI INDIVIDUANO TRACCIANDO UNA // ALL'ASSE DELLE ASCISSE AL VALORE DI P PRESTABILITO

OGNI PUNTO DELLE CURVE RAPPRESENTA UNA DATATA E UNA DATA P DOVE 2 FASI COESISTONO

Quando una sostanza si trova a T e P superiori ai valori del punto critico, diventa un fluido supercritico che, come i gas, si espande fino ad occupare tutto lo spazio a disposizione. Le molecole si trovano molto più vicine che in un gas normale ed esercitano intense forze di attrazione sulle molecole di un liquido cui vengono a contatto. Si sfogano quindi in un'azione solvente!

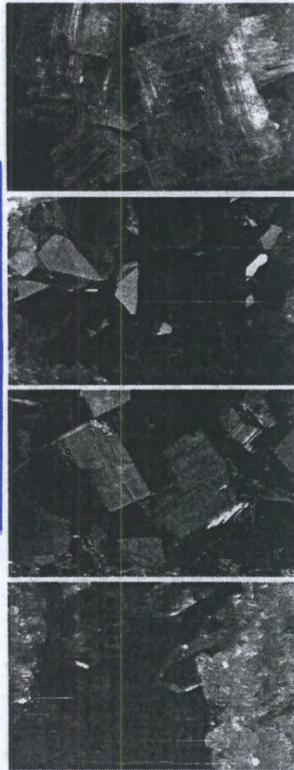


A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio Fondamenti di chimica Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

CO<sub>2</sub> fluido supercritico in cui il punto critico è a 31°C e 73 atm.

FLUIDI CHE FUORISCONO DAL DIAGRAMMA GENERALE

**solidi cristallini**  
che **crescono naturalmente**



celestite      pirite      ametista      salgemma

- **Regolarità della forma geometrica** (facce definite con angoli definiti): conseguenza dell'ordine a livello microscopico nell'edificio cristallino (ma la forma e la dimensione dei cristalli dipendono anche dalle condizioni di formazione!)

- **ANISOTROPIA**: diverse proprietà (meccaniche, termiche, ottiche, elettriche) al variare della direzione

↓  
a causa dell'ordine

**CLASSIFICAZIONE DEI SOLIDI IN BASE AL LEGAME CHIMICO (O INTERAZIONE) TRA LE PARTICELLE COSTITUENTI**

SOLIDO	PARTICELLE	LEGAME/INTERAZIONE	esempio
<b>IONICO</b>	IONI	IONICO	NaCl
<b>METALLICO</b>	ATOMI	METALLICO	Cu
<b>COVALENTE</b>	ATOMI	COVALENTE	SiO <sub>2</sub> (quarzo)
<b>MOLECOLARE</b>	ATOMI (gas nobili) MOLECOLE	INTERMOLECOLARE	H <sub>2</sub> O (ghiaccio) <i>legame ad idrogeno</i>

↑  
**SUDDIVISIONE IN BASE ALE FORZE DI INTERAZIONE**

Cella elementare più semplice → CUBO  
o più alta simmetria

La uno per denominare il reticolo

Ho una cella elementare tridimensionale → Reticolo cristallino descrive in modo completo la struttura ordinata del solido

**RETICOLO CRISTALLINO**

**3D**

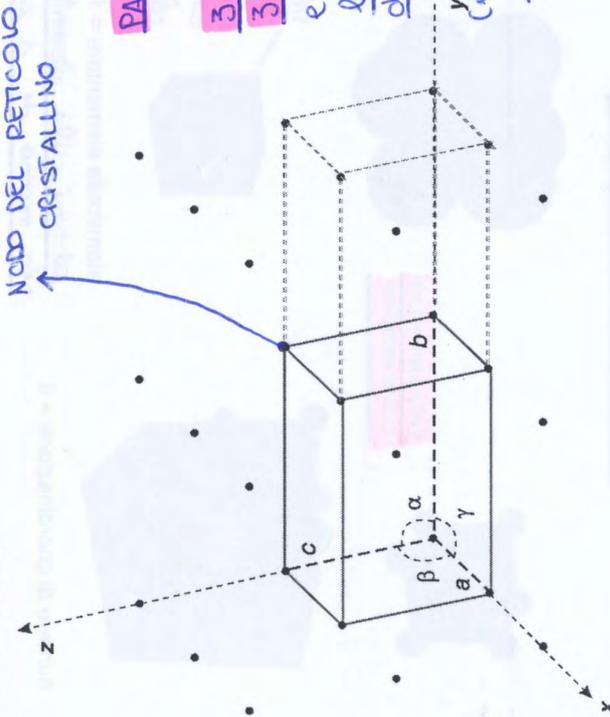
NODO DEL RETICOLO CRISTALLINO

**PARAMETRI DI CELLA**

**3 LATI**

**3 ANGOLI**

e descrivono la dimensione delle celle e la forma (attraverso gli angoli)

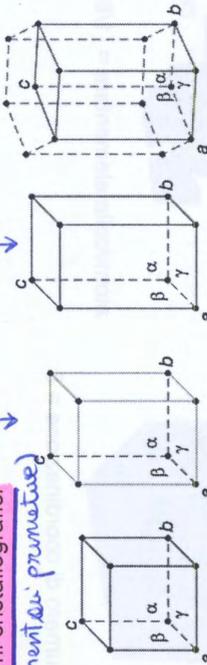


combinazione un lato e un angolo

combinazione un lato

combinazione 1 lato

I sette sistemi cristallografici (celle elementari primitive)



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

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

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

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

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

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

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

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio

Fondamenti di chimica

Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

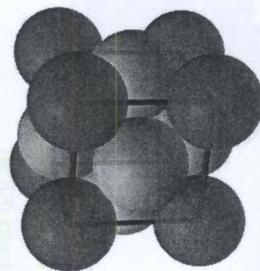
Fondamenti di chimica

Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

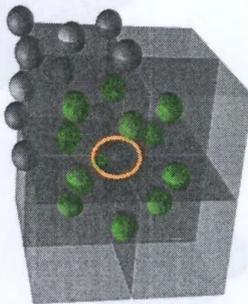
2 celle condividono la faccia e condividono i nodi  
o le celle non sono separate.

Gli atomi stanno nei nodi che sono punti metallici (METALLI)  
Nei reticoli più complessi gli atomi possono non essere  
dove stanno i nodi

Le tre celle elementari cubiche



Cella elementare cubica a facce centrate



1/8 di atomo in 8 vertici  
1/2 di atomo nel centro di 6 facce

atomi/cella elementare =  $(1/8 \cdot 8) + (1/2 \cdot 6) = 4$

numero di coordinazione = 12

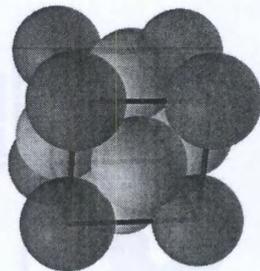
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

• NODI AI VERTICI + 1 NODO AL CENTRO DI OGNI FACCEA

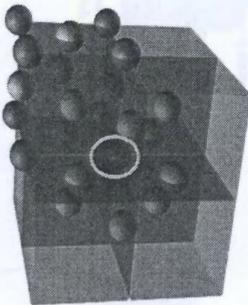
N° DI COORDINAZIONE SAUVE → 12 (so quelli al centro delle facce)

IMPACCAHEMTO + DENSO, RIEMPIEMTO DELLO SPAZIO + EFFICACE, CI SONO POCHE NUOTI

Le tre celle elementari cubiche



Cella elementare cubica a facce centrate



1/8 di atomo in 8 vertici  
1/2 di atomo nel centro di 6 facce

atomi/cella elementare =  $(1/8 \cdot 8) + (1/2 \cdot 6) = 4$

numero di coordinazione = 12

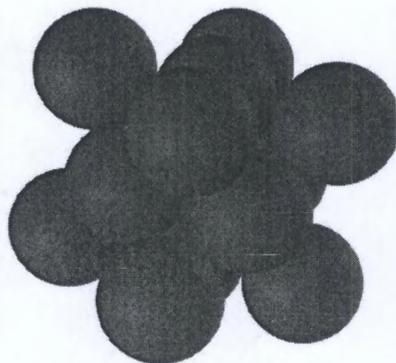
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Atomi uniti da forze di dispersione

(Cu, Ag, Au, Ni, Pb, Pt, ...)



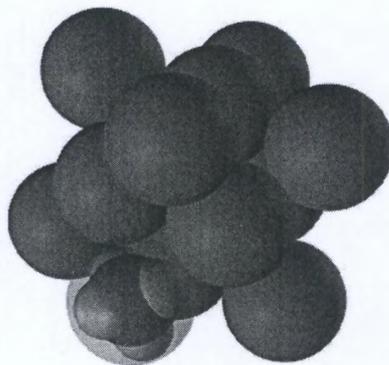
Impaccamento cubico compatto dell'argon solidificato



ELEMENTI DEL GRUPPO 8A

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

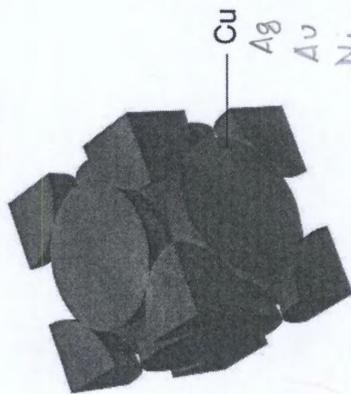
Impaccamento cubico compatto del metano solidificato



SOLIDI MOLECOLARI

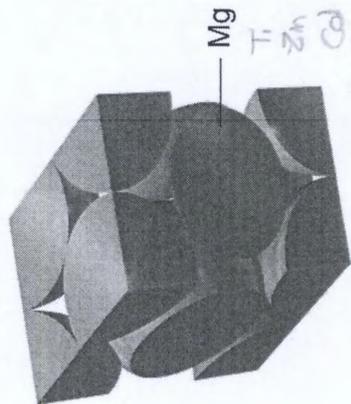
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Strutture cristalline nei metalli



impaccamento cubico compatto

Cu  
Ag  
Au  
Ni  
Pb  
Pt



impaccamento esagonale compatto

Mg  
Ti  
Zn  
Be

60% METALLI hcp e ccp  
20% METALLI bcc

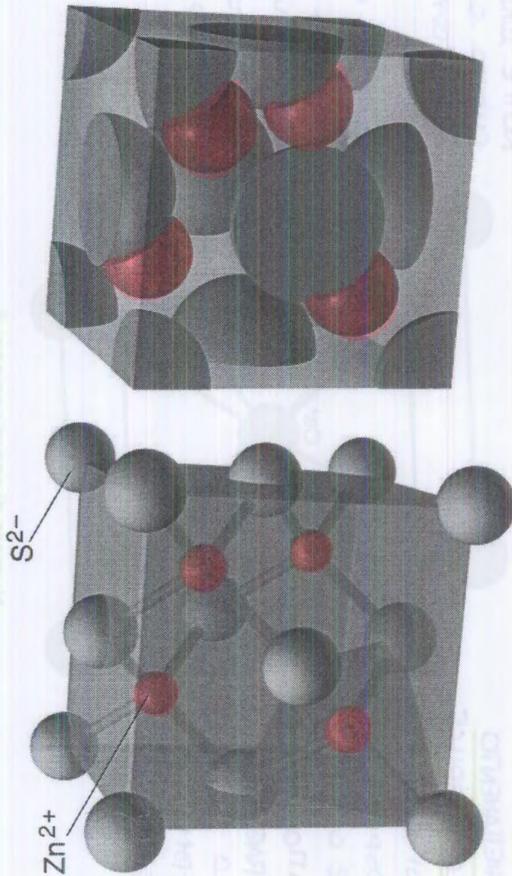
METALLI

Anioni a cella cubica a facce centrate.

I cationi occupano le vacanze tetraedriche (4 su 8)

$0.225 \leq r_c/r_a \leq 0.414$

La struttura della zincoblenda (sfarelite)

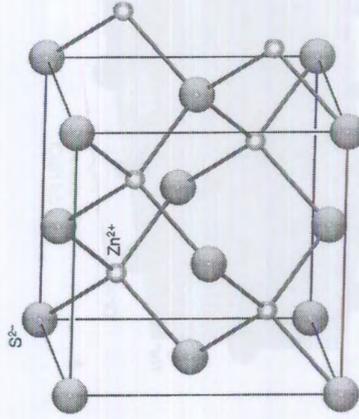


solfuro di zinco

Numero di coordinazione: 4  
X CENNI IONE

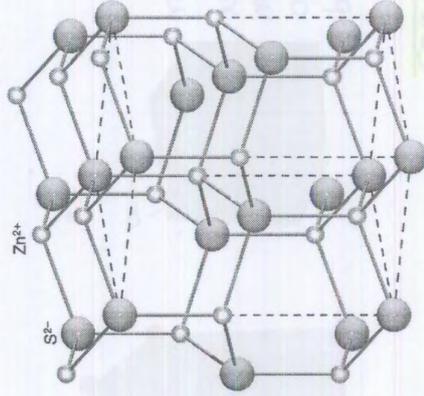
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

blenda (o sfarelite)



1HPACCHETTAMENTO CUBICO

wurtzite



(b)

1HPACCHETTAMENTO ESAGONALE

Due fasi polimorfe del solfuro di zinco

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio

Fondamenti di chimica

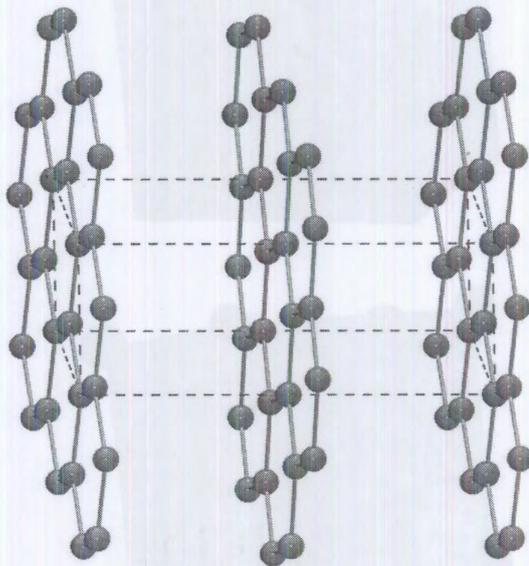
Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

Può cristallizzare in diverse fasi → POLIMORFI

→ di un elemento: FORTE ALLOTROPICHE

Gli atomi di C si legono tra loro per formare anelli esagonali riuniti in strati.

Struttura della grafite



densità  $\rho < \rho$   
 seguito da  $<$   
 compattezza  
 ↓

Tabella 12.6 Confronto delle proprietà del diamante e della grafite

Proprietà	Grafite	Diamante
Densità (g/cm <sup>3</sup> )	2,27	3,51
Durezza	< 1 (molto tenera)	10 (la sostanza più dura)
Temperatura di fusione (K)	4100	4100
Colore	Nero lucente	Trasparente incolore
Conducibilità elettrica	Alta (lungo i piani reticolari)	Nulla
$\Delta H_{\text{comb}}^0$ (kJ/mol)	-393,5	-395,4
$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)	0 (stato standard)	1,90

SI SFALDA  
 FACILMENTE

↓  
 i piani possono scorrere gli uni sugli altri

Nei cristalli, come possono essere presenti entrambi i tipi di difetti

influenzano proprietà meccaniche, elettriche ↑ ed ottiche dei materiali

**DIFETTI DI PUNTO NEI CRISTALLI**

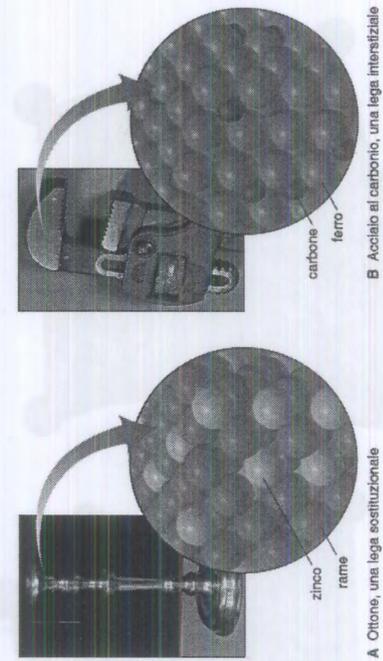
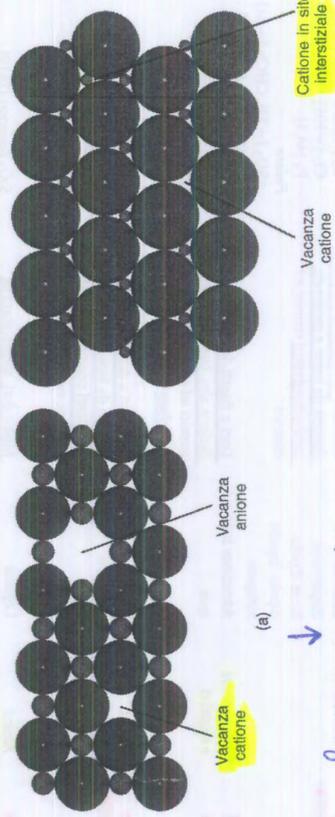


Figura 13.4 La disposizione degli atomi in due tipi di leghe. A. L'ottone è una lega sostituzionale in cui atomi di zinco sostituiscono gli atomi di rame in molti siti dell'imballamento cubico a facce centrate del rame. B. Alcune forme di acciaio al carbonio sono leghe interstiziali in cui atomi di carbonio sono situati nei buchi (interstizi) della struttura cristallina cubica a corpo centrato del ferro.

**SOLUZIONI SOLIDE**  
Un esempio: le leghe



La mancanza di un catione, perché sia mantenuta la neutralità elettrica, richiede la mancanza di un anione

come non è monotone ma dislocato in un unico sito interstiziale

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio Fondamenti di chimica Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

relativamente riguarda i cationi

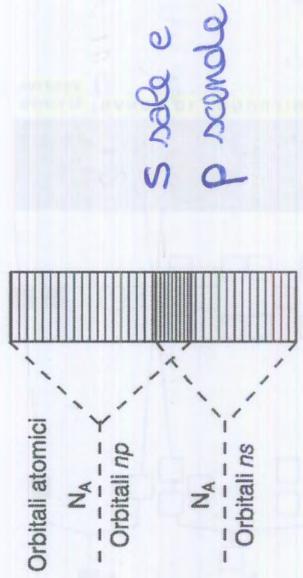
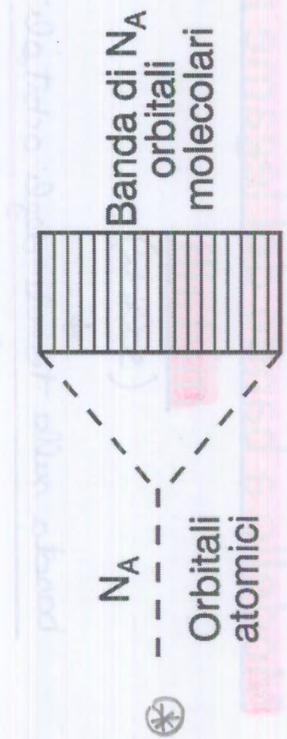
PAG. 227

• La distribuzione degli  $e^-$  in una banda avviene dapprima nei livelli energetici inferiori e poi via a via in quelli superiori. Poiché in un livello della banda possono stare  $2e^-$ , una banda formata da  $NA$  elettroni può ospitare  $2NA$   $e^-$ .

• Vi sono tante bande quante sono gli orbitali atomici. Quando sono entremate gli orbiti atomici di valenza la banda viene chiamata **BANDA DI VALENZA**

• Se le  $E$  di partenza sono molto f tra loro le bande di energie rimangono ben distinte, se invece loro  $E$  sono abbastanza vicine (es.  $2s$  e  $2p$ ) le bande si sovrappongono.

BANDA CONTINUA DI ENERGIA che contiene  $e^-$  e bande  $E$

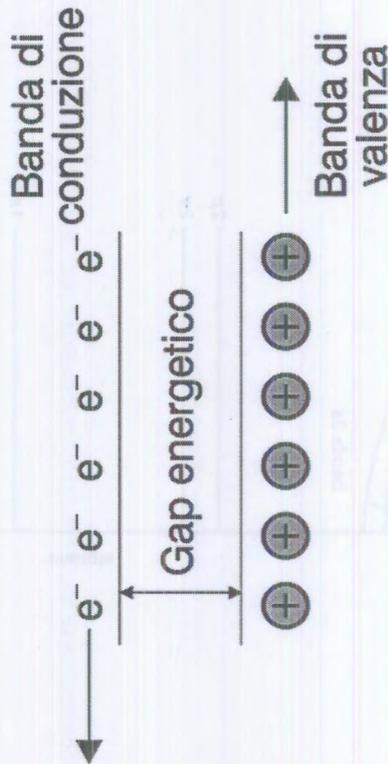


NEI METALLI BANDA DI VALENZA E DI CONDUZIONE SONO CONTIGUE

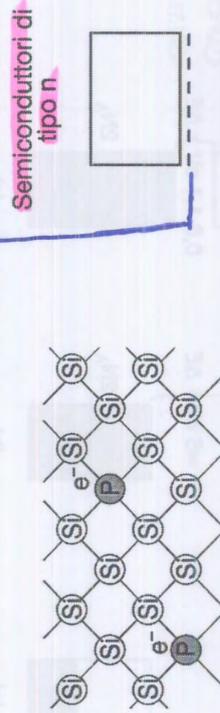
**DROGGAGGIO DI TIPO n**, elementi del 15° gruppo (Cariche -)

I semiconduttori non vengono usati puri ma drogati. Il silicio viene drogato con elementi del 15° gruppo (P, As, Sb, Bi). La conducibilità e l'ambiente è troppo basso (aumento all'aumentare della T) → **DROGGAGGIO ⇒ SEMICONDUTTORI ESTRINSECI**

Si possono promuovere e<sup>-</sup> dalla banda di valenza e quella di conduzione (generando nella banda di valenza delle lacune)



e<sup>-</sup> in eccesso costituiscono livelli energetici poco al di sotto della banda di conduzione non suff. per formare una banda ma in grado di promuovere e<sup>-</sup> alla banda di cond. vuota.



Semiconduttore di tipo n. Drogaggio del silicio con elementi del gruppo 15 (P, As, Sb, Bi = impurezze donatrici)

5e<sup>-</sup> di valenza → remove un e<sup>-</sup> non utilizzato nei legami disponibili per corrente convenzionale → impurezze donatrici

Una soluzione è una miscela fisicamente omogenea cioè è un insieme di due o più componenti che costituiscono un'unica fase. Se un componente della soluzione è in eccesso è chiamato SOLVENTE, mentre gli altri componenti sono dette SOLUTI.

SOLUZIONI  
/ GASSOSE  
- LIQUIDE  
/ SOLIDE

- SOLUZIONI GAS-GAS = Tutte i gas sono miscibili l'uno nell'altro
- SOLUZIONI GAS-SOLIDO = quando un gas si scioglie in un solido occupa gli spazi tra le particelle impaccate in modo compatto
- SOLUZIONI SOLIDO-SOLIDO = miscela eterogenea

Le soluzioni sono sostanze con forze intermolecolari simili che si sciolgono l'una nell'altra. Le simili scioglie il simile (Es. H<sub>2</sub>O ed ALCOL sono simili e formano quindi una soluzione).

## LE SOLUZIONI (I)

### LIGUIDE

Possono essere formate sciogliendo gas, liquidi o solidi in liquidi.

NON SIMILI → H<sub>2</sub>O ed O<sub>2</sub> (miscibilità nulla)  
→ H<sub>2</sub>O e PETROLIO

SIMILI → PETROLIO e BENZINA  
O<sub>2</sub> e BENZINA

### "IL SIMILE SCIOLGIE IL SIMILE"

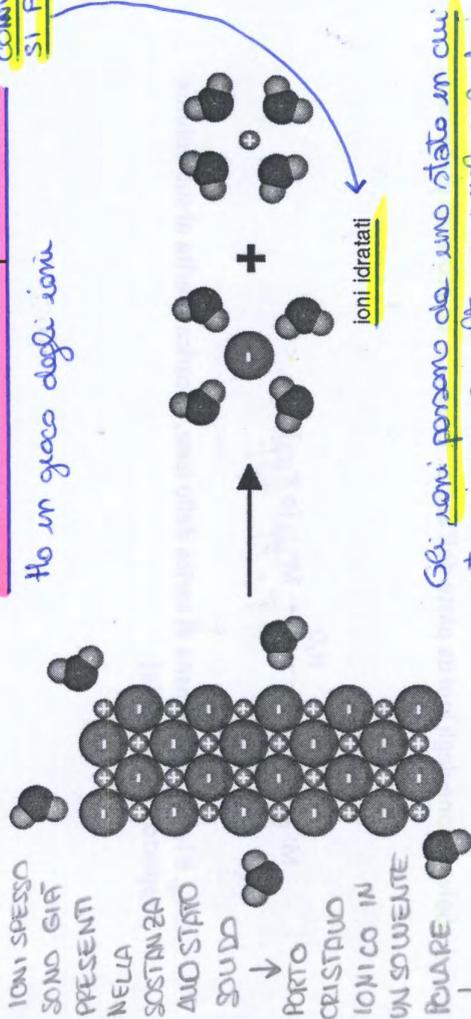
Sostanze con tipi simili di forze intermolecolari si sciolgono l'una nell'altra.

Quando un soluto si scioglie in un solvente, le interazioni soluto-soluto e solvente-solvente vengono sostituite da interazioni soluto-solvente. L'energia delle interazioni deve essere confrontabile perché possa avvenire il passaggio in soluzione.

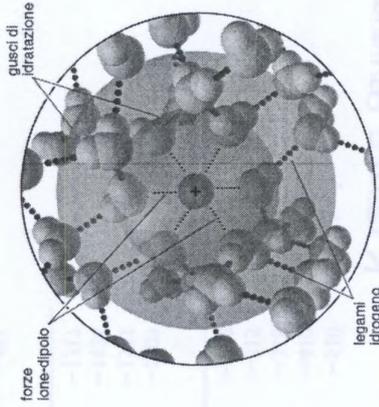
Portare in soluzione vuol dire distruggere l'edificio cristallino

→ determinando la sua DISSOLUZIONE → IONI FORMATI SI DICONO SOLUTI E IL PROCESSO SOLVATAZIONE

**Le soluzioni di composti ionici**  
 MA SE IL PROCESSO CONIUGUE L'ACQUA SI PARLA DI IDRATAZIONE



**Figura 13.2** Gusci di idratazione attorno a uno ione in soluzione acquosa. Quando un composto ionico si scioglie in acqua, forze lone-dipolo orientano le molecole d'acqua attorno agli ioni separati per formare gusci di idratazione. Il catione mostrato qui è circondato ottaedricamente da sei molecole d'acqua, che formano legami idrogeno con le molecole d'acqua nel successivo guscio di idratazione, e queste formano legami idrogeno con altre molecole più lontane.



Gli ioni possono da uno stato in cui interagiscono con altri ioni nel solido ad uno stato in cui interagiscono con gli ioni del solvente (STATO IONI IDRATATI)

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tripicchio Fondamenti di chimica Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

Le interazioni sono più forte di quelle di Von der Waals, sono interazioni tra ione e dipolo.

→ IONI SUPERFICIALI POSITIVI ATTRARRANO POLI NEGATIVI DELLE MOLECOLE DI SOLVENTE E QUELLE NEGATIVI ATTRARRANO POLI POSITIVI

**CICLI DI DISSOLUZIONE - PROCESSO DI FORMAZIONE REALE CON  $\Delta H_{sol} \neq 0$**

1) le particelle di soluto si separano l'una dall'altra (sono unite da attrazioni intermolecolari)

soluto (aggregato) + calore → soluto (separato)  $\Delta H_1 > 0$  PROCESSO ENTOTERMICO

2) le particelle di solvente si separano l'una dall'altra (sono unite da attrazioni intermolecolari)

solvente (aggregato) + calore → solvente (separato)  $\Delta H_2 > 0$  PROCESSO ENTOTERMICO

3) le particelle di soluto e solvente si mescolano

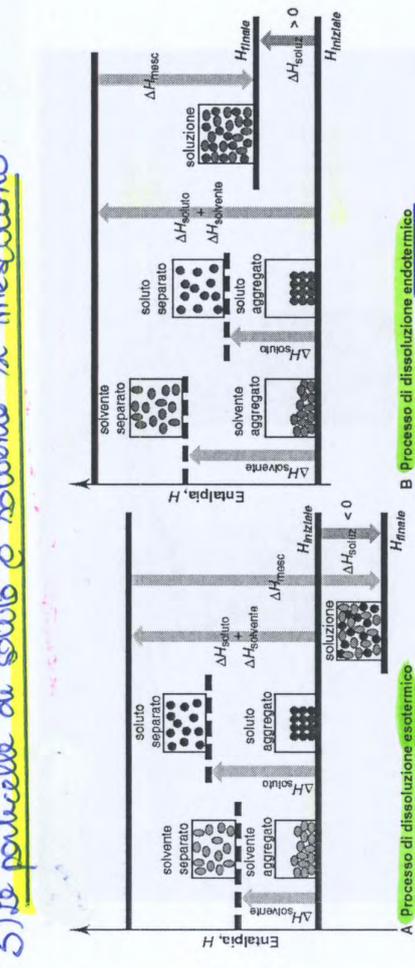


Figura 13.5 Cicli di dissoluzione e componenti di entalpia del calore di soluzione.  $\Delta H_{sol}$  può essere considerato come la somma di tre variazioni di entalpia:  $\Delta H_{separazione}$  (separazione del soluto; sempre  $> 0$ ) e  $\Delta H_{mescolamento}$  (mescolamento del soluto e del solvente; sempre  $< 0$ ). In A,  $\Delta H_{mescolamento}$  è maggiore della somma di  $\Delta H_{separazione}$  e  $\Delta H_{solvente}$ , quindi  $\Delta H_{soluzione}$  è negativo (processo esotermico). In B,  $\Delta H_{mescolamento}$  è minore della somma di  $\Delta H_{separazione}$  e  $\Delta H_{solvente}$ , quindi  $\Delta H_{soluzione}$  è positivo (processo endotermico).

soluto (separato) + solvente (separato) → soluzione + calore  $\Delta H < 0$  PROCESSO ESOTERMICO

**ENTALPIA DI SOLUZIONE  $\Delta H_{sol} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$**

La T influenza la solubilità:

- aumento T: aumento solubilità (processo endotermico)
- T costante: no variazione di solubilità

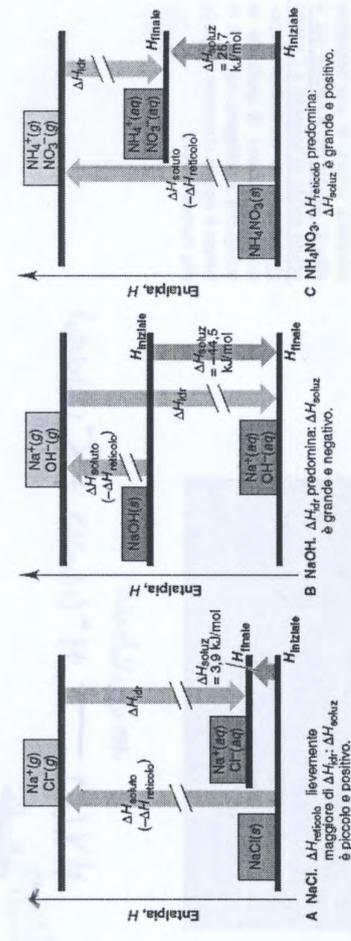


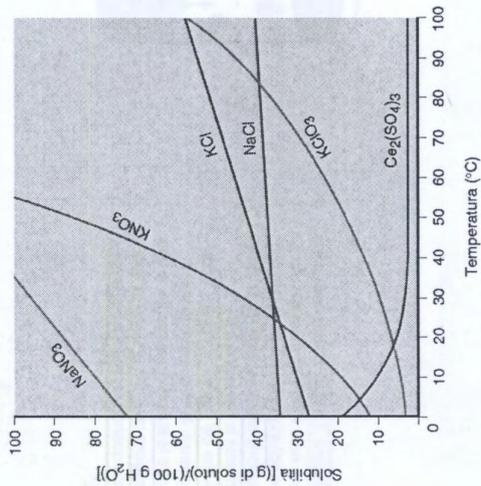
Figura 13.6 Dissoluzione di composti ionici in acqua. Il diagramma dell'entalpia per la dissoluzione di un composto ionico in acqua comprende  $\Delta H_{misc}$  preso con il segno negativo ( $\Delta H_{misc}$ ; sempre positivo) e i calori di idratazione ionici combinati ( $\Delta H_{dr}$ ; sempre negativo).

L'energia reticolare è il  $\Delta H$  coinvolto nel processo in cui un solido ionico si forma a partire dagli ioni gassosi.



PROCESSO ESOTERMICO

Tutto questo per soluzioni reali; nel caso avessi soluzioni ideali dove le interazioni soluto-solvente sono trascurabili rispetto a quelle soluto-soluto e solvente-solvente →  $\Delta H_{sol} = 0$



**Figura 13.10** La relazione tra solubilità e temperatura per alcuni composti ionici. La solubilità della maggior parte dei composti ionici aumenta all'aumentare della temperatura. Il solfato di cerio è una di parecchie eccezioni.

## Le soluzioni (II)

**SOLIDI** = solubilità aumenta all'aumentare di T

**GAS** = solubilità in H<sub>2</sub>O diminuisce al crescere di T  
(particelle già separate)

Passaggio in soluzione  
↓  
**ENDOTERMICO**

La molarità di una soluzione molto diluita è approssimabile alla molalità

Quando la T cambia è preferibile esprimere la sua concentrazione come molalità in quanto i volumi sono influenzati dalla T e le mose no.

Tabella 13.5 Definizioni di concentrazione

Espressione della concentrazione	Rapporto
Molarità (M) o CONCENTRAZIONE MOLARE	quantità (mol) di soluto / volume (L) di soluzione
Molalità (m) o CONCENTRAZIONE MOLALE	quantità (mol) di soluto / massa (kg) di solvente
Parti in massa	massa di soluto / massa di soluzione
Parti in volume	volume di soluto / volume di soluzione
Frazione molare (X)	quantità (mol) di soluto / quantità (mol) di soluto + quantità (mol) di solvente

se voglio la % in massa di un componente (X<sub>100</sub>)  
 se voglio la % in volume di un componente (X<sub>V</sub>)

IL DENOMINATORE E' = A + 1

$$X_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}$$

BASTA CHE CALCOLO QUELLO DI UN COMPOSTO E ANCHE L'ALTRA E' CALCOLATA

X<sub>A</sub> e X<sub>B</sub> SONO MISCEBILI SE 0 ≤ X<sub>A</sub> ≤ 1 e 0 ≤ X<sub>B</sub> ≤ 1

A PURO → X<sub>A</sub> = 1 X<sub>B</sub> = 0

B PURO → X<sub>A</sub> = 0 X<sub>B</sub> = 1

SOLUZIONI HANNO VALORI DI X<sub>A</sub> E X<sub>B</sub> INTERVEDI

ES. X<sub>A</sub> = 0,7 (solvente) X<sub>B</sub> = 0,3 (soluto)

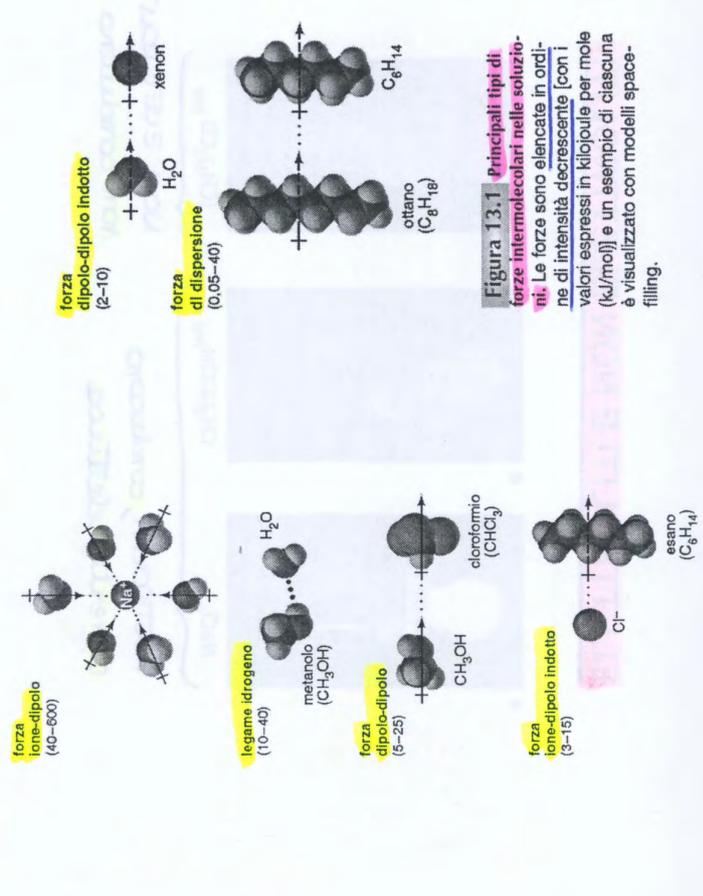


Figura 13.1 Principali tipi di forze intermolecolari nelle soluzioni. Le forze sono elencate in ordine di intensità decrescente (con i valori espressi in kilojoule per mole (kJ/mol)) e un esempio di ciascuna è visualizzato con modelli space-filling.



## ELETTROLITI E NON ELETTROLITI

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

"eletrolita": capacità di condurre la corrente elettrica grazie all'intervento di ioni:

- 1) NON ELETTROLITI: sostanze che non si dissociano
- 2) ELETTROLITI: sostanze in cui si formano legami ionici o covalenti parzialmente polari che in  $H_2O$  si dissociano formando ioni

Esistono 2 tipi di elettroliti:

- elettroliti forti: esistono in soluzione solo sotto forma di ioni perché la loro dissociazione è completa.

[ NaCl è sempre completamente dissociato in  $H_2O$  ]

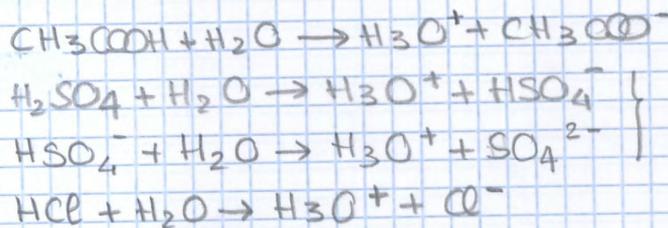
- elettroliti deboli: esistono in soluzione solo sotto forma di ioni ma non completamente dissociati.

[  $CH_3COOH$ : acido acetico non completamente dissociato ]

Sciolta 1 mole di soluto NaCl si ottengono 2 moli:  $\rightarrow Na^+ + Cl^-$   
 Sciolta 1 mole di soluto  $FeCl_2$  si ottengono 3 moli:  $\rightarrow Fe^{++} + 2Cl^-$  ] FORTI

Sciolta una mole di soluto  $CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$  ] DEBOLE

Per gli elettroliti si ha sempre un aumento del n° di particelle in soluzione.



$(CH_3)_2CO$  soluzione di acetone in acqua  $\rightarrow$  NON ELETTROLITA, non ci sono ioni in soluzione per legarsi all' $H_2O$ .

GRADO DI DISSOCIAZIONE  $\alpha$  = grandezza che permette di distinguere tra non elettroliti, elettroliti forti e deboli.

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

PIÙ LA SOLUZIONE È DILUITA E PIÙ  $\alpha$  AUMENTA  $\rightarrow \alpha$  DIPENDE DALLA CONCENTRAZIONE DELLA SOLUZIONE

$\alpha = 1$  DISSOCIAZIONE COMPLETA  $\rightarrow$  elettrolito forte

$0 < \alpha < 1$  DISSOCIAZIONE INCOMPLETA  $\rightarrow$  elettrolito debole

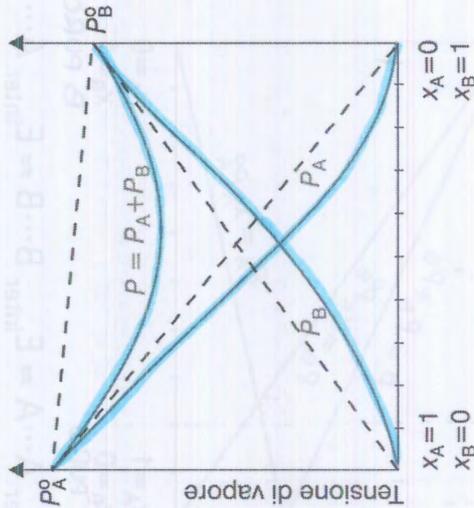
$\alpha = 0$  DISSOCIAZIONE ASSENTE  $\rightarrow$  il soluto non è un elettrolito

**2) SOLUZIONI CON DEVIAZIONE NEGATIVE DELLA LEGGE**

**DI RAULT:** le curve sperimentali giacciono sempre al di sotto di quelle calcolate.

Tanto più  $\alpha$  è  $< 0$  e tanto maggiore è lo scostamento. Dove la Tensione di vapore presenta un minimo si fa un massimo della T di ebollizione.

FORZE ATTRATTIVE PIU' FORTE  
 $E_{inter} A \dots B > E_{inter} B \dots B, E_{inter} A \dots A$



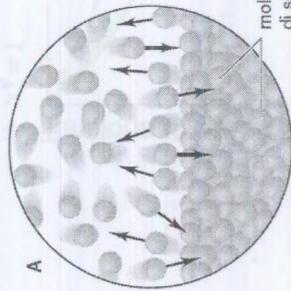
Ad esempio: acqua & acido (ac. cloridrico, ac. solforico).

$\Delta H_{soluz} < 0$  MISCELAZIONE ESOTERMICA (rilascio di calore)

Soluzione meno volatile rispetto ai componenti puri

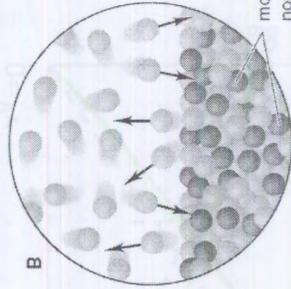
**SE IL SOLUTO E' UN SOLIDO**

Effetto del soluto sulla pressione di vapore di una soluzione



Il numero di molecole che vaporizzano e il numero di molecole che condensano

EQUILIBRIO



La presenza di un soluto disciolto aumenta il disordine del sistema

diminuisce il numero delle molecole che devono condensare per bilanciare

3) La T. di congelamento della soluzione  $T_f$ , cioè la  $T$  alla quale si separa il solvente solido puro alla  $T_f$ , diventa < di quella del solvente puro  $T_f^0$ .  
 → **ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO**  $\Delta T_f = T_f^0 - T_f$

$\Delta T_f = K_f \cdot m$  → **costante crioscopica molale**

**Tabella 13.6** Costante ebullioscopica molale ( $K_{eb}$ ) e costante crioscopica molale ( $K_f$ ) di alcuni solventi

Solvente	Temperatura di ebollizione (°C)*	$K_{eb}$ (°C/m)	Temperatura di solidificazione (°C)	$K_f$ (°C/m)
Acido acetico	117,9	3,07	16,6	3,90
Acqua	100,0	0,512	0,0	1,86
Benzene	80,1	2,53	5,5	4,90
Clorofornio	61,7	3,63	-63,5	4,70
Disolfuro di carbonio	46,2	2,34	-111,5	3,83
Etanolo	78,5	1,22	-117,3	1,99
Etere dietilico	34,5	2,02	-116,2	1,79
Tetracloruro di carbonio	76,5	5,03	-23	30

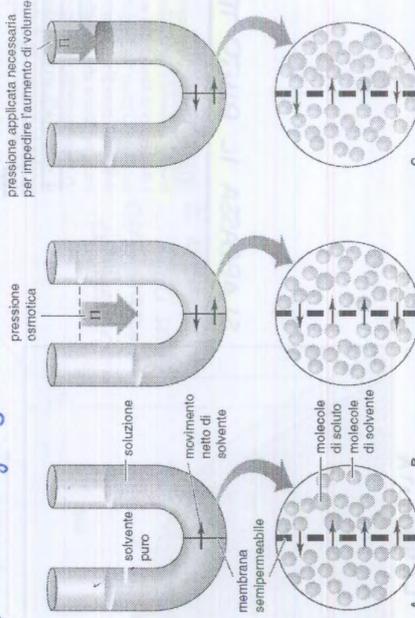
\* A 1 atm.

↓  
 - dipende dalla natura del solvente e non dal soluto.  
 - dipende da  $T_{eb}$ .

4) **PRESSIONE OSMOTICA**: pressione che occorre esercitare sulla soluzione affinché non ci sia il passaggio di solvente nella soluzione, quando questa è separata da una membrana semipermeabile.

Se 2 soluzioni, di concentrazioni diverse nello stesso solvente, sono separate da una membrana semipermeabile (membrana che lascia passare le molecole di solvente e non quelle di soluto), le molecole del solvente migrano attraverso la membrana dalla soluz. meno concentrata fino ad eguagliare le concentrazioni.

Figura 13.16 Sviluppo della pressione osmotica. A. Nel processo di osmosi, una soluzione e un solvente (o soluzioni di differenti concentrazioni) sono separate da una membrana semipermeabile. I pori della membrana lasciano passare soltanto il solvente. La visualizzazione su scala molecolare (scatto) mostra che in un dato intervallo di tempo il numero delle molecole che entrano nella soluzione è maggiore del numero di quelle che ne escono. B. Di conseguenza, il volume della soluzione aumenta e, quindi, la sua concentrazione diminuisce. La differenza tra le altezze del liquido nei due rami del tubo a U nell'equilibrio crea una pressione detta **pressione osmotica** ( $\Pi$ ). La maggiore altezza nel ramo contenente la soluzione esercita una pressione opposta che finisce per equalizzare il flusso di solvente in entrambi i versi. C. La pressione osmotica è definita anche come la **pressione applicata necessaria per impedire questa variazione di volume**.



N: moli di soluto

$\alpha N$ : moli dissociate

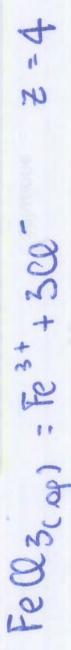
$z\alpha N$ : ioni di particelle di ioni formate dalla dissociazione

NUMERO TOTALE DI IONI DI PARTICELLE IN SOLUZIONE (dissociazione non totale)

$$N - \alpha N + z\alpha N = N [1 - \alpha + z\alpha] = N [1 + \alpha(z - 1)]$$

$i$  = coefficiente di Van't Hoff

$i = 3$   
 $z = 3$



↓  
IDRATA TO

1° PRINCIPIO TERMODINAMICA = conservazione energia interna \*

Il W non è una funzione di stato perché dipende dal percorso e da come è avvenuta la trasformazione.

**TERMOCHIMICA**

La **Termochimica** è la branca della termodinamica che studia il calore scambiato nelle trasformazioni chimiche.

Quando si ha trasferimento di energia dall'ambiente al sistema (o viceversa) questo avviene sotto forma di **CALORE** e/o **LAVORO**.

Variazione dell' **ENERGIA INTERNA** di un sistema non isolato

$\Delta E$  è costante anche se q e W possono variare. \*

I principio della termodinamica

$$\Delta E = E_{fin} - E_{in} = Q + W$$

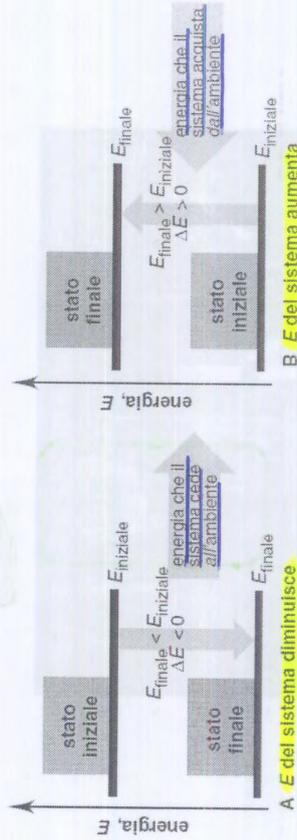
↓ CALORE      ↓ LAVORO

L' **ENERGIA INTERNA** è una **FUNZIONE DI STATO**

proprietà del sistema che dipende solo dallo stato finale e da quello iniziale e non dal percorso che ha percorso il sistema e quello stato.

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**Diagrammi energetici per il trasferimento (o scambio) di energia interna (E) tra un sistema e il suo ambiente**



**Unità di misura dell'Energia**

**Joule (J)**  $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^2$

**Caloria (cal)**  $1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

quantità di calore che si deve fornire alla massa di 1 g di H<sub>2</sub>O per innalzare la T di 1°C.

q > 0 significa che il sistema acquista calore  
 q < 0 significa che il sistema cede calore  
 w > 0 significa che il sistema compie lavoro  
 w < 0 significa che il sistema subisce lavoro

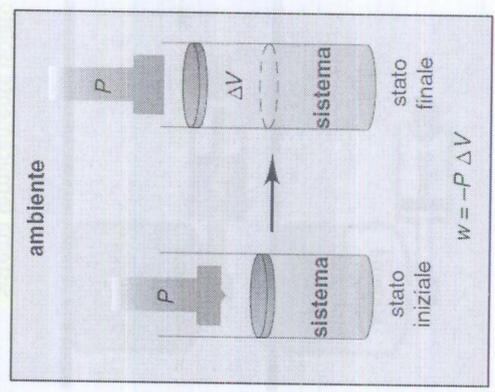
Bici  $E_{in} > E_{out} \rightarrow \Delta E < 0$   
 un sistema in cui l'energia in ingresso è maggiore di quella in uscita, il sistema perde energia e il suo stato finale è diverso dallo stato iniziale.

**Tabella 6.1** Convenzioni sui segni\* per q, w e  $\Delta E$

q	+	w	=	$\Delta E$
+	+	+	+	+
+	-	-	-	-
-	+	+	-	-
-	-	-	-	+

+ dipende dai valori di q e di w  
 - dipende dai valori di q e di w

\* Per q  $\pm$  significa che il sistema acquista calore;  $\pm$  significa che il sistema cede calore.  
 Per w  $\pm$  significa lavoro compiuto sul sistema;  $\pm$  significa lavoro compiuto dal sistema.



Lavoro meccanico di volume:  
 pressione  $\times$  volume  
 (PV)

$L = F \times l$  ;

$P = F / l^2$

$P \times V = F / l^2 \times l^3 = F \times l = L$

quindi.....

Il calore dipende dalle condizioni che accompagnano la reazione

Se durante la reazione il volume rimane costante del 1° principio della termodin.

otteniamo **(A)** Reazione chimica a T cost. e V cost.

$P \Delta V = 0$

$Q_v = \Delta E$

calore di reazione a V cost

$E$   
 $H$

Sono funzioni di stato.

$\Delta E$   
 $\Delta H$

Dipendono solo dallo stato iniziale e finale della trasformazione, non dal cammino percorso.

**(B)**

Reazione chimica a T cost. e P cost.

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

$H = E + PV$

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

VARIAZIONE  $\Delta H = P \Delta V$

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

calore di reazione a P cost

Se considero la legge dei gas perfetti

$P \Delta V = \Delta n R T$

↓  
dipende dalla variazione del numero di moli

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

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

Questo termine è TRASCURABILE per le reazioni che coinvolgono liquidi e solidi ed è in genere RELATIVAMENTE PICCOLO rispetto a  $\Delta E$  per le reazioni che coinvolgono gas.  $\Delta H$  è una misura approssimata di  $\Delta E$ .

$\Delta H$  è anche detto calore di reazione

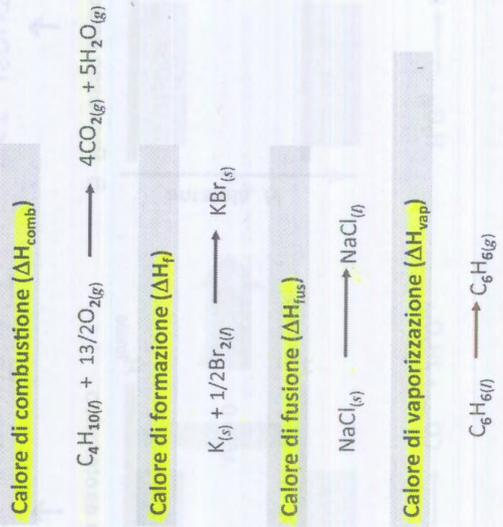
Definisco entalpia H di un sistema  $H = E + P.V.$

L'entalpia è una funzione di stato perché il suo valore dipende solo dai valori di  $E, P, V$  dipendenti solo dallo stato del sistema.

La determinazione dei calori di reazione può essere fatta per via sperimentale con apparecchi chimometrici o per via indolte

(A) (B)

**Alcuni esempi di variazione di Entalpia**



Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**LA MISURA DEL CALORE: CALORIMETRIA**

per calcolare il calore

$q \propto \Delta T$

q : calore assorbito/ceduto

Capacità termica di una massa =  $q / \Delta T$  [J/K]

CAPACITÀ TERMICA RIFERITA ALL'UNITÀ DI MASSA DI UNA SOSTANZA

Calore specifico  $c = q / (m \times \Delta T)$  [J/(g·K)]

$q = c \times m \times \Delta T$

Calore specifico molare  $C = q / (moli \times \Delta T)$  [J/(mol·K)]

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**Tabella 9.2**  
Entalpie normali (standard) di formazione di alcune sostanze a 25 °C e 1 atm.

Sostanza	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	Sostanza	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub> O(g)	-241,8	C <sub>lim</sub>	1,9
H <sub>2</sub> O(l)	-285,8	SiO <sub>2</sub> (s)	-910,0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187,8	NaOH(aq)	-470,1
H(g)	218,0	NaCl(s)	-411,2
O <sub>3</sub> (g)	142,7	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-1130,7
CO(g)	-110,5	MgO(s)	-601,6
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	CaO(s)	-634,9
NO(g)	90,3	CaF <sub>2</sub> (s)	-1228,0
NO <sub>2</sub> (g)	33,2	CaCO <sub>3</sub> (calcite)	-1207,6
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9,2	CaSO <sub>4</sub> (s)	-1494,5
NH <sub>3</sub> (aq)	-80,3	BaSO <sub>4</sub> (s)	-1473,2
SO <sub>2</sub> (g)	-296,8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1675,7
SO <sub>3</sub> (g)	-395,7	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-824,2
HF(g)	-279,3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1139,7
HCl(g)	-92,3	CH <sub>4</sub> (g)	-74,4
HBr(g)	-36,3	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-83,8
H <sub>2</sub> (g)	26,5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52,5
HCl(aq)	-20,6	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	228,2
HNO <sub>3</sub> (aq)	-167,2	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	49,0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)	-909,3	CH <sub>3</sub> OH(l)	-239,1
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277,7
		CH <sub>3</sub> COOH(l)	-484,5

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio

Fondamenti di chimica

Copyright 2006 Casa Editrice Ambrosiana

- **GAS:** gas puro alla pressione di 1 atm, considerandone il comportamento IDEALE;
- **LIQUIDI:** liquido puro alla pressione di 1 atm;
- **SOLIDI:** solido puro, alla pressione di 1 atm. Se il solido esiste in più forme, lo stato standard è rappresentato dalla forma più stabile alla temperatura considerata.

Esempio:  
Per il carbonio a 25 °C (1 atm) la forma allotropica più stabile è la GRAFITE

**L'ENTALPIA STANDARD DI FORMAZIONE di un composto  $\Delta H_{form}^\circ$**

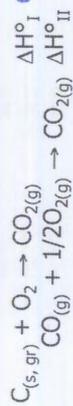
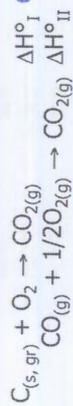
elementi (stato standard) → una mole di composto (stato standard)



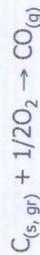
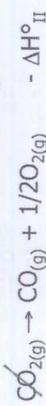
PER CONVENZIONE l'entalpia H° degli elementi nel loro stato standard a qualsiasi temperatura è assunta uguale a ZERO. L'entalpia di formazione standard è l'entalpia dei composti nel loro stato standard.

Usa la legge di Hess per calcolare il  $\Delta H$  di qualsiasi reazione; i passaggi in cui spezzo la reazione compennano sono sempre gli stessi: reagenti  $\rightarrow$  elementi, elementi  $\rightarrow$  prodotti (decompango i reagenti per fare gli elementi per poi formare dagli elementi i prodotti)

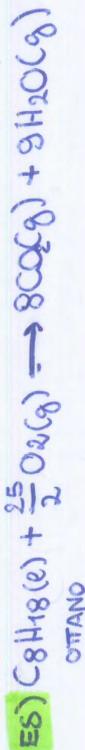
Posso calcolare calori di reazione che NON POSSO misurare



reazione (I) - reazione (II)



Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014



$$\Delta H^{\circ} = 8\Delta H^{\circ}_f(CO_2(g)) + 9\Delta H^{\circ}_f(H_2O(g)) - \Delta H^{\circ}_f(C_8H_{18}(l)) - 0$$

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V \quad [KJoule]$$

$$P\Delta V = \Delta nRT$$



$$\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{form}(CO_2(g)) + \Delta H^{\circ}_{form}(H_2O(g)) \times 2 - \Delta H^{\circ}_f(CH_4(g)) - 0$$

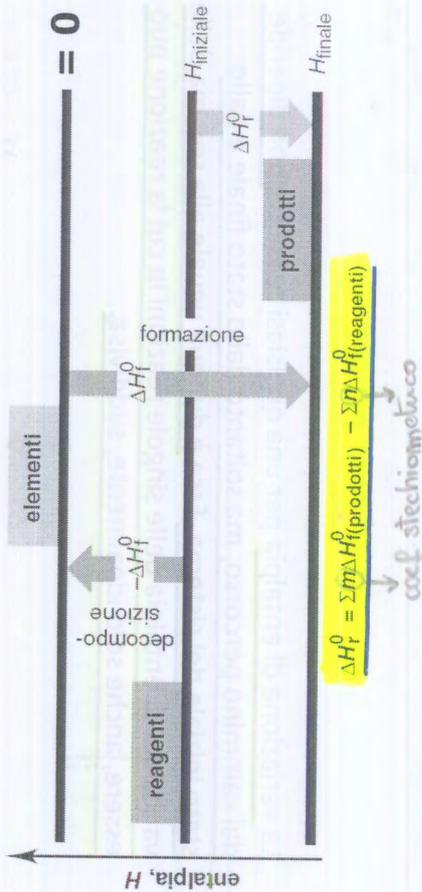
$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V$$

$$P\Delta V = \Delta nRT \text{ de legato ai gas}$$

$$\Delta n = \text{variazione numero moli di gas} = 3 - 3 = 0 \text{ me espansione e me compressione}$$

$$\text{Quindi } \Delta E = \Delta H$$

Calcolo di  $\Delta H^{\circ}_r$  dai valori di  $\Delta H^{\circ}_f$



\*Stato standard per tutte le sostanze

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

$$\Delta n = (9 + 8) - \frac{25}{2} = 4,5 \text{ moli di gas}$$

$\rightarrow$  V liquido è trascurabile rispetto al gas

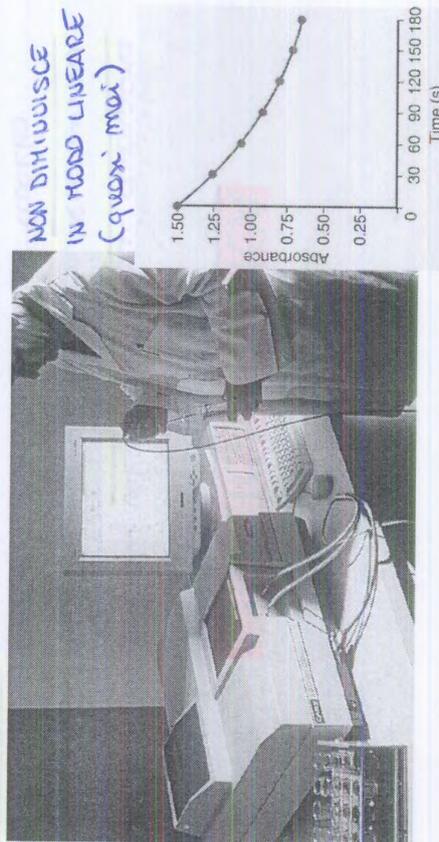
$$\Delta E = \Delta H - 4,5 R \cdot T \quad [KJoule]$$

$$R = 8,31 \times 10^{-3} \frac{KJoule}{mol \cdot K}$$

La concentrazione varia all'aumentare del t quindi se l'intervallo di t è molto avanti la concentrazione sarà minore rispetto ad un intervallo iniziale ( $\Delta c > \Delta c'$ )

Strumenti del laboratorio

Monitoraggio spettrometrico di una reazione



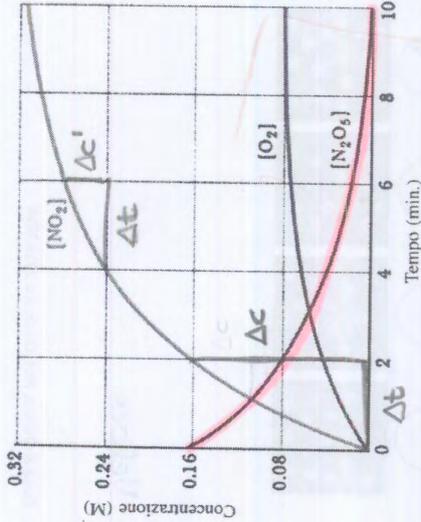
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Monitoro assorbimento nel tempo e costruisco curve sperimentali che rappresentano la concentrazione di reagenti nel tempo.

Monitoro la concentrazione di  $N_2O_5$  nel tempo che tende a 0. Il prodotto  $NO_2$  e  $O_2$  seguono. Quando  $N_2O_5 = 0$  il prodotto ha finito di formarsi e  $NO_2$  e  $O_2$  non seguono più.

velocità con cui si forma  $NO_2$  è la metà della velocità con cui scompare  $N_2O_5$

Cinetica chimica



Velocità di reazione

Nel tempo che si forma 1 mole di  $O_2$  se ne formano 4 di  $NO_2$  per via della stechiometria velocità è 1 sola.

Per la reazione:  $N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$ , le concentrazioni di  $NO_2$  e  $O_2$  aumentano con il tempo, mentre quella di  $N_2O_5$  diminuisce. La velocità di reazione è definita come:

$$\text{il reagente} \left\{ \begin{array}{l} \text{sto diminuendo} \\ \text{e vogliamo V positiva} \end{array} \right. \frac{-\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{\Delta[NO_2]}{2\Delta t} = \frac{2\Delta[O_2]}{\Delta t} \quad \text{STECHIOMETRICO} \quad *$$

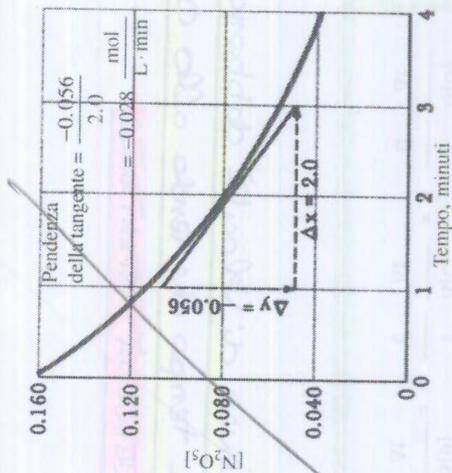
Ogni reazione ha 1 sola velocità che può essere definita in funzione di reagenti e prodotti. La velocità varia nel tempo perché la curva non è lineare. Se V diminuisce con il tempo perché consumo i reagenti.



La velocità di reazione varia nel tempo, bisogna considerare la **velocità istantanea**

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

$$\text{velocità} = - \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$$



**Alcuni fattori da cui dipende la velocità di reazione**

- A** concentrazione delle specie reagenti
- B** temperatura (fortemente) **V** aumento all'aumentare di T
- C** presenza di un catalizzatore
- D** estensione della interfaccia (per i sistemi eterogenei)  
es. SOLIDO - GAS

più è finemente suddiviso più è rapida la combustione  
fino ad essere esplosivo

Velocità > con l'aumentare della Temperatura

**L'effetto della Temperatura sulla velocità di reazione**

Idrolisi degli esteri (reazione organica)

esperimento	[estere]	[H <sub>2</sub> O]	T (K)	Velocità di reazione [mol/(L·s)]	k [L/(mol·s)]
1	0,100	0,200	288	$1,04 \times 10^{-3}$	0,0521
2	0,100	0,200	298	$2,02 \times 10^{-3}$	0,101
3	0,100	0,200	308	$3,66 \times 10^{-3}$	0,184
4	0,100	0,200	318	$6,64 \times 10^{-3}$	0,332

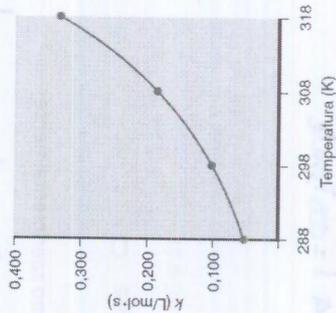


Figura 1.5.9 Dipendenza della costante di velocità dalla temperatura.

All'aumentare di T  
aumenta k costante  
cinetica in modo  
esponenziale

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

**L'effetto della Temperatura sulla velocità di reazione**

L'Equazione di Arrhenius → come varia k al variare di T

$$k = A e^{(-E_a/RT)}$$

costante

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

k è la costante di velocità alla temperatura T

E<sub>a</sub> è l'energia di attivazione sempre +

R è la costante universale dei gas

T è la temperatura assoluta (K)

A = proporzionale

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

DIPENDE DA  
P - T - [reag.]

tiene conto dell'effetto degli urti tra reagenti

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Non tutte gli urti sono efficaci, possono urtare e uscire dall'urto emulsionate.

Due molecole si trasformano a seguito di un urto e dall'urto escono molecole nuove. Molecole di reagenti trasformate in molecole di prodotto.

Se aumento la concentrazione aumentano le possibilità di urti (le possibili combinazioni)

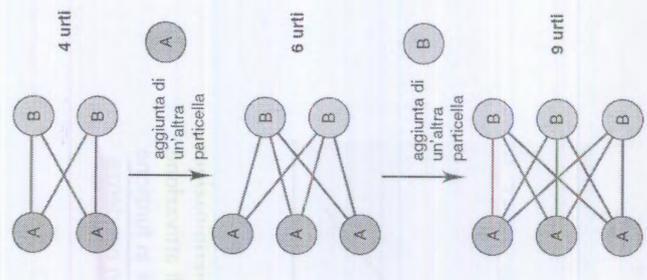


Figura 15.12 La dipendenza degli urti possibili dal prodotto delle concentrazioni dei reagenti. Nella legge cinetica le concentrazioni sono moltiplicate, non addizionate, perché il numero di urti possibili è il prodotto, non la somma, dei numeri di ciascuna specie di particella presenti.

$N^{\circ} \text{URT} = \text{prodotto del numero di molecole B e A}$

URTI EFFICACI: se aumentano gli urti totali aumentano gli urti efficaci che sono una frazione

- REQUISITO ENERGETICO: se l'E dell'urto è grande per rompere i legami
- GEOMETRIA ADATA E INDIATA

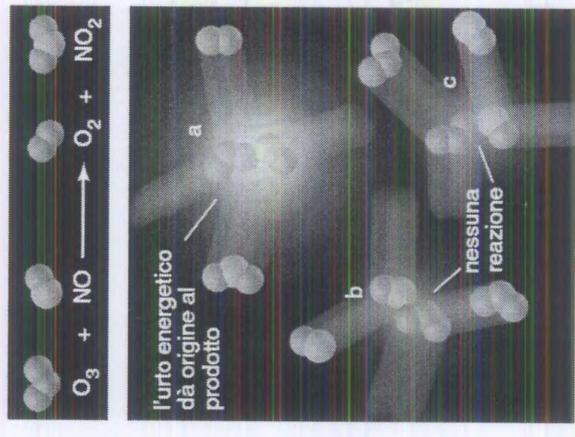


Figura 15.3 Energia delle collisioni e velocità di reazione. La reazione è visualizzata nella parte inferiore della figura. Anche se avvengono molti urti tra  $NO$  e  $O_3$ , sono relativamente pochi quelli che hanno energia sufficiente per causare una reazione. A questa temperatura, soltanto l'urto a ha energia sufficiente per formare il prodotto; negli urti b e c, le molecole di reagenti rimbalzano semplicemente l'una sull'altra.

se  $E \geq E_a$  sono efficaci dal punto di vista energetico

|| Gli atomi che si devono legare devono essere vicini e le molecole devono essere orientate correttamente

- Condizione di efficacia -

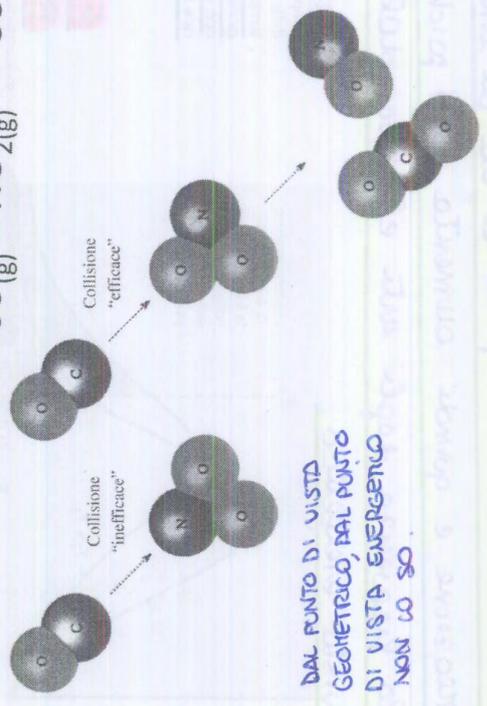
$$k = A e^{-E_a/RT}$$

LEGATA A CONDIZIONE DI TIPO SFERICO ALL'ORIENTAZIONE

Teoria delle collisioni: urti efficaci per effetto sterico



REAZIONE ELEMENTARE (avviene in un unico stadio)



Le maggior parte delle reazioni chimiche avviene in più stadi elementari → REAZIONE COMPLESSA e la cinetica chimica risale alla sequenza di stadi elementari attraverso cui avviene la reaz. complessiva

MECCANISMO DI REAZIONE

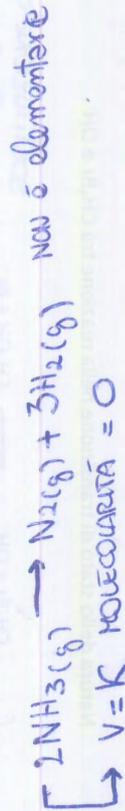
MECCANISMI DI REAZIONE

Tabella 15.6 Leggi cinetiche per stadi elementari generali

Stadio elementare	Molecolarità	Legge di velocità
A → prodotto	Unimolecolare	velocità = k[A]
2A → prodotto	Bimolecolare	velocità = k[A] <sup>2</sup>
A + B → prodotto	Bimolecolare	velocità = k[A][B]
2A + B → prodotto	Trimolecolare	velocità = k[A] <sup>2</sup> [B]

coef. stechiometrico  
non gli stessi  
di m e m  
avere ordine di reazione

CLASSIFICAZIONE



Al massimo di energia C non è più tetraedico ma trigonale planare → lo perso legami

Si avvicina OH<sup>-</sup> e Br  
ami a l'a. ad allontanarsi

Br si stacca e OH si avvicina quadrando E

CH<sub>3</sub>OH + Br<sup>-</sup>  
Br<sup>-</sup> è distorsione infittita → secondo ai prodotti

C tetraedrico

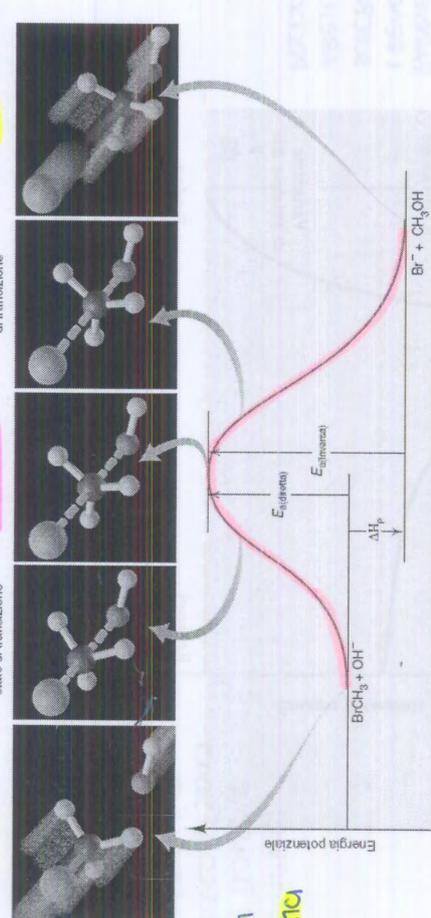
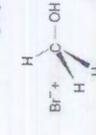
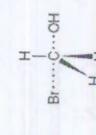
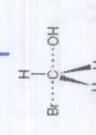
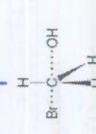
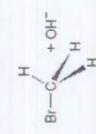


Figura 15.18 Diagramma dell'energia di reazione per la reazione tra CH<sub>3</sub>Br e OH<sup>-</sup>.

reazione esotermica → reagenti e E > dei prodotti

**CATALIZZATORI:** sostanze che aumentano o diminuiscono la velocità di una reazione chimica senza venire chimicamente consumate nella reazione stessa.

Sono positivi o negativi e seconda che aumentano o diminuiscono la velocità di reazione.

- Il calore  $\Delta E$  della reazione non catalizzata è uguale e quello della reazione catalizzata  
 - vengono diminuite dello stesso quantità sia l' $E_a$  della reazione da  $rx$  o  $ox$  ma quello della reazione da  $ox$  o  $sx$

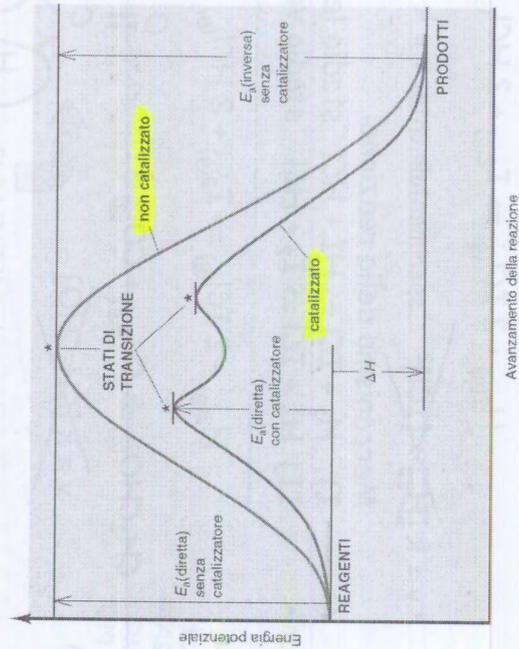


Figura 15.21 Diagramma dell'energia di reazione di un processo catalizzato e di uno non catalizzato. Un catalizzatore accelera una reazione fornendo un nuovo cammino energetico più basso. In questo caso sostituendo il meccanismo a un solo stadio con un meccanismo a due stadi, sia la velocità del processo diretto sia quella del processo inverso subiscono lo stesso aumento, quindi un catalizzatore non influenza la resa della reazione complessiva. (La sola energia di attivazione mostrata per la reazione catalizzata è quella maggiore per il verso diretto).

Modificare l'energia di attivazione:

**I CATALIZZATORI**

abbassano l' $E_a$  di una reazione cambiando il meccanismo (facendo fare alla reazione un altro percorso)

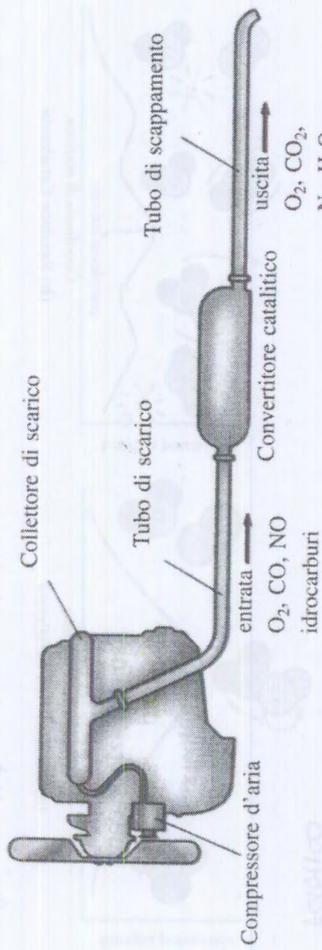
Ci sono sostanze inibitrici che aumentano l' $E_a$  → diminuzione velocità.

... sono inibitori (aumentano l'energia di attivazione) ...  
 ... catalizzatori (aumentano la velocità) ...  
 ... in un sistema chiuso ...  
 ... l'energia di attivazione ...

**ES. CATALISI ETEROGENEA**

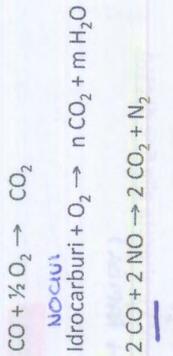
**MAPPIA CATALITICA**

simultanea 3 reazioni in fase gas / uapore



Un convertitore catalitico contiene un catalizzatore "a tre-vie" disegnato

per convertire CO in CO<sub>2</sub>, gli idrocarburi incombusti in CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e NO in N<sub>2</sub>. I componenti attivi dei catalizzatori sono i metalli preziosi, platino e rodio; talvolta viene usato efficacemente anche il palladio.



agente riducente  
x ossido in CO<sub>2</sub>

**EQUILIBRIO CHIMICO**

La reazione può avvenire dai reagenti ai prodotti ma anche dai prodotti ai reagenti (reazione reversibile).

L'equilibrio chimico si stabilisce dopo un certo tempo tra i reagenti e i prodotti e si rappresenta  $\rightleftharpoons$  (reazione è reversibile)

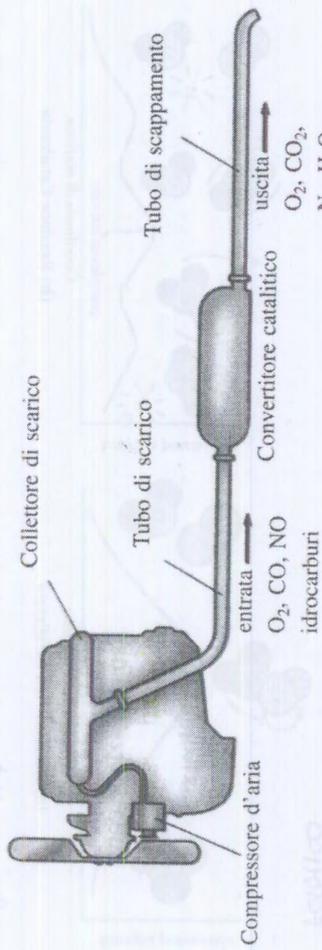


idrogeno

simultanea 3 reazioni in fase gas / uapore

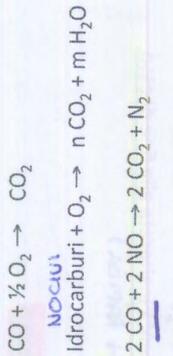
**MAPPIA CATALITICA**

simultanea 3 reazioni in fase gas / uapore



Un convertitore catalitico contiene un catalizzatore "a tre-vie" disegnato

per convertire CO in CO<sub>2</sub>, gli idrocarburi incombusti in CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e NO in N<sub>2</sub>. I componenti attivi dei catalizzatori sono i metalli preziosi, platino e rodio; talvolta viene usato efficacemente anche il palladio.

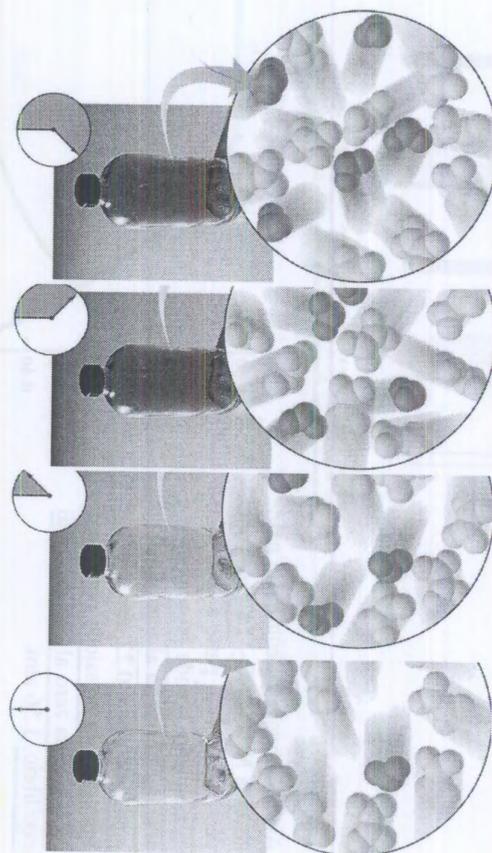


agente riducente  
x ossido in CO<sub>2</sub>

A una data T un sistema chimico raggiunge uno stato in cui un particolare rapporto tra concentrazione dei reagenti e concentrazione dei prodotti ha un valore costante.

Se A, B, C e D sono presenti in un'unica fase il sistema si dice **OMOGENEO**

Raggiungimento dell'equilibrio a livello macroscopico e a livello molecolare



La reazione avviene in ENTRAMBE LE DIREZIONI (R → P e P → R) **CON LA STESSA VELOCITÀ**: la reazione è **REVERSIBILE**.

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2(\text{g})]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})]}$$

## legge della azione di massa



Concentrazione MOLARE mol/l

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

Legge della azione di massa

**K<sub>c</sub>: costante di equilibrio**

Dipende dalla temperatura (se variano P e V K<sub>c</sub> non cambia)

Il valore di  $Q$  mi permette di conoscere in quale direzione il sistema sta avanzando per raggiungere l'equilibrio e/o se l'equilibrio è già stato raggiunto.

### Q - Il Quoziente di reazione

In qualunque condizione il sistema può essere analizzato per determinare le quantità di reagenti e prodotti presenti. Il valore del rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti, ciascuna elevata al corrispondente coefficiente stechiometrico, in condizioni qualsiasi (anche di NON EQUILIBRIO) è chiamato **QUOZIENTE DI REAZIONE**.

Per una generica reazione  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  in cui  $a, b, c, d$  sono i coefficienti stechiometrici dell'equazione chimica bilanciata,  $Q$  può essere quindi calcolato come

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

ESPRESSIONE UGUALE A QUELLA DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO

Il valore di  $Q_c$  rispetto a  $K_c$  dice se il sistema ha raggiunto l'equilibrio ( $Q = K$ ) o se la reazione deve procedere ulteriormente dai reagenti ai prodotti ( $Q < K$ ) o nella direzione inversa dai prodotti ai reagenti ( $Q > K$ ).

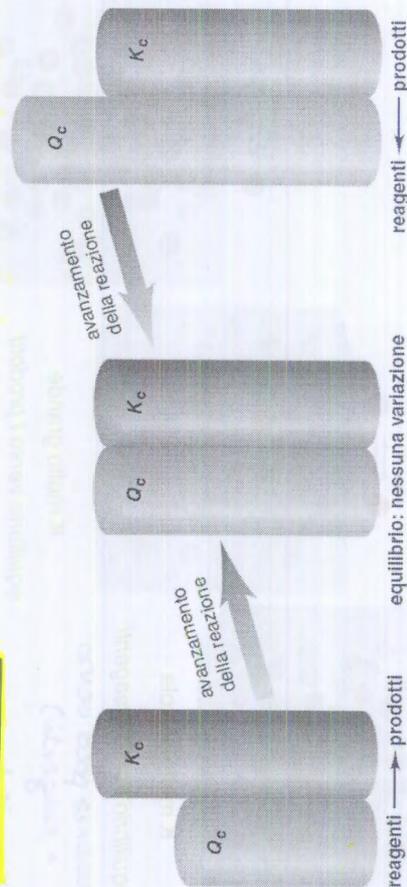
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

$K$  e  $Q$  sono adimensionali

Un aumento del prodotto fa aumentare il rapporto dei termini e un aumento del reagente fa diminuire il rapporto

$Q$  non è costante come  $K$  ma varia non mono che la reazione procede

### CONFRONTO DI $Q$ e $K$ : previsione della direzione di una reazione



$Q < K$   
 I reagenti sono presenti in quantità maggiore quindi  $Q$  deve aumentare

$Q = K$   
 reazione in equilibrio

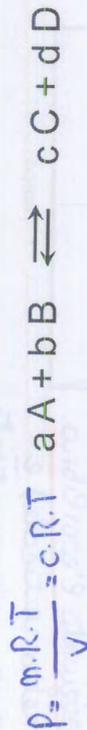
$Q > K$   
 prodotti maggiori dei reagenti e quindi in quantità maggiore rispetto a quelli voluti dall'equilibrio I reagenti devono diminuire

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Il prodotto dei termini di concentrazione delle sostanze di destra elevato ai rispettivi coef. stechiometrici, diviso il prodotto dei termini di concentrazione delle sostanze di sinistra elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, è costante a T costante.

**EQUILIBRI OMOGENEI IN FASE GAS**

tutti i componenti della reazione sono nelle stesse fase



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

$(c+d) - (a+b) = \Delta v$   
 DIFFERENZA TRA IL NUMERO TOTALE DI IONI DEI TERMINI DI DESTRA E IL NUMERO TOTALE DI IONI DEI TERMINI DI SINISTRA

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

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

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

$K_p$  = costante di equilibrio espressa in funzione delle pressioni parziali

$K_c$  = costante di equilibrio espressa in funzione delle concentrazioni (sempre adimensionale) \*

Il prodotto delle pressioni parziali delle sostanze di destra elevato ai rispettivi coefficienti stechiometrici, diviso il prodotto delle pressioni parziali delle sostanze di sinistra elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici, è costante a T costante.

$K_c$  e  $K_p$  per una reazione in fase gassosa sono correlate tra loro



$$K_p = \frac{(p_{NO_2})^2}{p_{N_2O_4}} = \frac{(X_{NO_2})^2 \cdot P^2}{X_{N_2O_4} \cdot P}$$

Misure all'Equilibrio nel Sistema  $N_2O_4-NO_2$  a  $100^\circ C$

		Pressione Iniziale (atm)	Pressione di Equilibrio (atm)
Esp. 1	$N_2O_4$	1.00	0.22
	$NO_2$	0.00	1.56
Esp. 2	$N_2O_4$	0.00	0.07
	$NO_2$	1.00	0.86
Esp. 3	$N_2O_4$	1.00	0.42
	$NO_2$	1.00	2.16

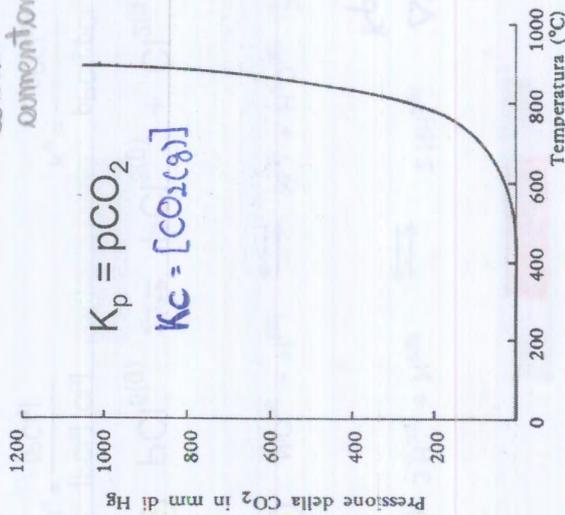
$K_p \ll K_c \gg 1$  favoriti i prodotti  
 $K_p \ll K_c \ll 1$  favoriti i reagenti  
 $K_p \approx K_c \approx 1$  non favoriti né reagenti né prodotti

Nel caso in cui la pressione o la concentrazione di CO<sub>2</sub> fossero differenti da K<sub>p</sub> o K<sub>c</sub> il sistema non resterebbe in equilibrio e tenderebbe a trasformarsi in modo da portarsi ai valori richiesti dall'equilibrio.

3 FASI



se aumentano le moli aumentano le concentrazioni



Il volume di un solido varia pochissimo col variare della T. Vale lo stesso per la sua concentrazione.

**(B)** EQ. ETEROGENEO → + FASI (3)

VARIANO CON L'AVANZARE DELLA REAZIONE

$$K_c = \frac{[\text{Ni}(s)] \cdot [\text{H}_2\text{O}(g)]}{[\text{NiO}(s)] \cdot [\text{H}_2(g)]}$$

$$K_c = K_c' \cdot \frac{[\text{NiO}(s)]}{[\text{Ni}(s)]}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{Ni}(s)} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}(g)}}{P_{\text{NiO}(s)} \cdot P_{\text{H}_2(g)}}$$

$$K_p = K_p' \cdot \frac{P_{\text{NiO}(s)}}{P_{\text{Ni}(s)}}$$

$$[A] = \frac{n^\circ \text{ mola}}{V} \times \text{un gas}$$

$$= \frac{n^\circ \text{ mol soluto}}{V \text{ del soluto}} \times \text{un soluzione}$$

$$= \frac{n^\circ \text{ mol liquido}}{V \text{ del liquido}} \times \text{un liquido}$$

• Se diminuisce un gas cambia la concentrazione

• Se cambia la quantità di solido non cambia la sua concentrazione

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}(g)]}{[\text{H}_2(g)]} \quad K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}(g)}}{P_{\text{H}_2(g)}}$$

Le concentrazioni delle fasi solide possono essere omesse poiché ad una data T sono costanti e sono già comprese nel valore della costante di equilibrio

EQ CHIMICO è un EQ. DINAMICO e NON STATICO

→ 2 case opposte con isteme V

Se è dinamico è anche mobile cioè perturbabile  
La perturbazione è descritta dal principio di Le Chatelier

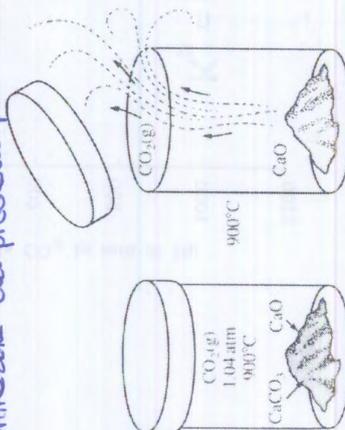
**Equilibrio mobile**

**Principio di Le Chatelier - Braun:** dato un sistema all'equilibrio, se viene introdotta una modificazione alle condizioni di equilibrio, il sistema evolve in modo da portarsi di nuovo all'equilibrio minimizzando la modificazione introdotta. → il sistema

tenderà a raggiungere un nuovo stato di equilibrio in cui la formazione dei prodotti può essere favorita o sfavorita.

Spostamento dell'equilibrio a seguito di:

- 1) variazione della concentrazioni di reagenti o prodotti (a T cost)
- 2) variazione del volume del sistema (variazione della pressione) (a T cost)
- 3) variazione di temperatura



Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Per qualsiasi concentrazione a T costante Kc e Kp non variano.

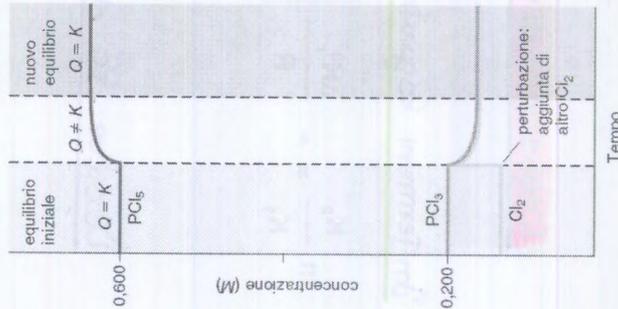
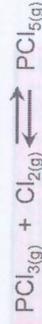


Figura 16.7 L'effetto dell'aggiunta di Cl<sub>2</sub> sul sistema PCl<sub>5</sub>-Cl<sub>2</sub>-PCl<sub>3</sub>. Nell'equilibrio iniziale (regione grigia), tutte le concentrazioni sono costanti. Quando si aggiunge Cl<sub>2</sub> (curva gialla), la sua concentrazione fa un balzo in alto e poi comincia a diminuire via via che Cl<sub>3</sub> reagisce con una certa quantità di PCl<sub>5</sub> per formare più PCl<sub>3</sub>. Dopo un certo intervallo di tempo, si ristabilisce l'equilibrio in corrispondenza di una nuova concentrazione (regione azzurra), ma con la stessa K.



Q < K

$K_c = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]}$        $Q = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]}$

Perturbo l'eq. aggiungendo Cloro

ma la reazione deve consumare

il cloro, → il denominatore

aumenta e quindi anche il

numeratore e ciò si realizza con

la trasformazione dei reagenti in

prodotti → eq. verso DESTRA

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

in una reazione **esotermica**, un aumento di T sposta l'equilibrio verso i reagenti; mentre per un abbassamento di T sposta l'equilibrio verso i prodotti.  
Per una reazione **endotermica** è l'opposto.

### 3 L'effetto di una variazione di temperatura sull'equilibrio

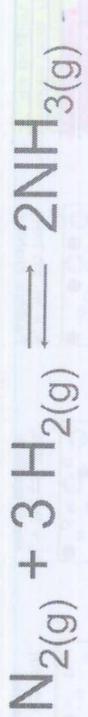
Solo le variazioni di temperatura alterano il valore di K (equazione di vant'Hoff).

Considerate il calore come un reagente o un prodotto.

In una reazione **esotermica**, il calore è un prodotto,  $\Delta H < 0$   
In una reazione **endotermica**, il calore è un reagente,  $\Delta H > 0$

- Un aumento di temperatura causerà un aumento di  $K_c$  per una reazione con  $\Delta H^0$  positivo (ENDOTERMICA)
- Un aumento di temperatura causerà una diminuzione di  $K_c$  per una reazione con  $\Delta H^0$  negativo (ESOTERMICA); **ovvero: aumento calore**

Esempio dell'applicazione del principio Le Chatelier: scelta delle condizioni per il processo di SINTESI DELL'AMMONIACA



- **Reazione esotermica,  $\Delta H^0$  reazione  $< 0$**
- **Diminuzione del numero di moli gassose ( $\Delta v = -2$ )**

Uno un catalizzatore solido e base di ferro che accelera la reazione ( $T = 600/700\text{ K}$ )

COMPROMESSO TRA ASPETTI TERMODINAMICI (equilibrio) e CINETICI (velocità).

### Schema del processo industriale (processo Haber)

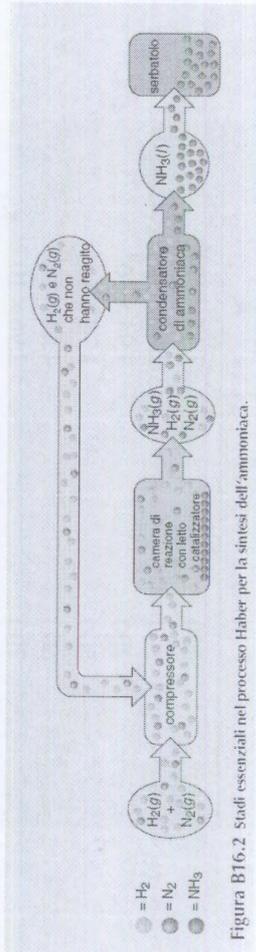


Figura B16.2 Stadi essenziali nel processo Haber per la sintesi dell'ammoniaca.

Catalizzatore a base di Fe (CATALISI ETEROGENEA)

## EQUILIBRI OMOGENEI IN SOLUZIONE

### equilibri acido-base

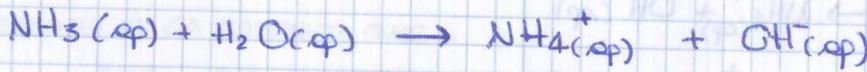
### pH

+ Ci sono sostanze come l' $H_2O$  che si comportano da base e da acido a seconda della specie con cui reagiscono ed hanno un comportamento

**ANFOTERO.**

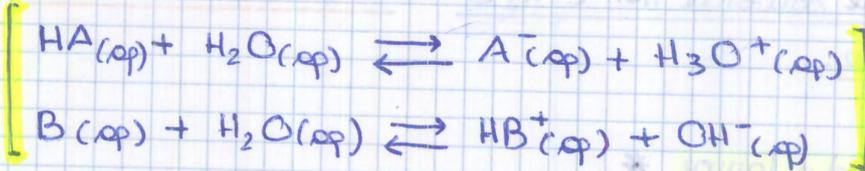


ACIDO                      BASE  
                                     BASE CONIUGATA      ACIDO CONIUGATO



BASE                      ACIDO  
                                     ACIDO CONIUGATO      BASE CONIUGATA

$H_2O$  cede  $H^+$  alla base  $NH_3$



$$K_c = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]}$$

$$K_c = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B] \cdot [H_2O]}$$

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA]}$$

$$K_b = \frac{[HB^+] [OH^-]}{[B]}$$

COST. di dissociazione ACIDA

COST. di dissociazione BASICA

se concentrazione di  $H_2O$  costante ( $H_2O$  è in forte eccesso)

+ Un ACIDO è tanto più forte quanto più  $K_a$  è grande.

+ Una BASE è tanto più forte quanto più  $K_b$  è grande.

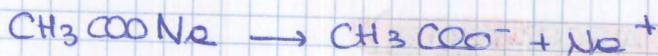
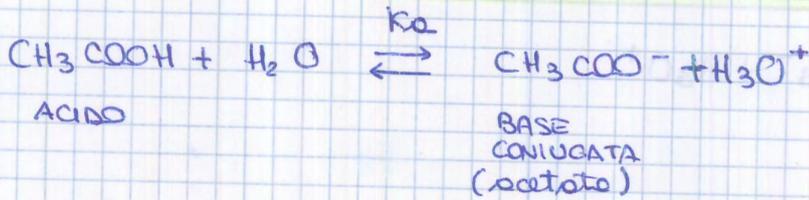
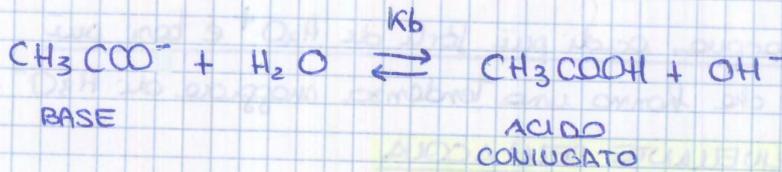
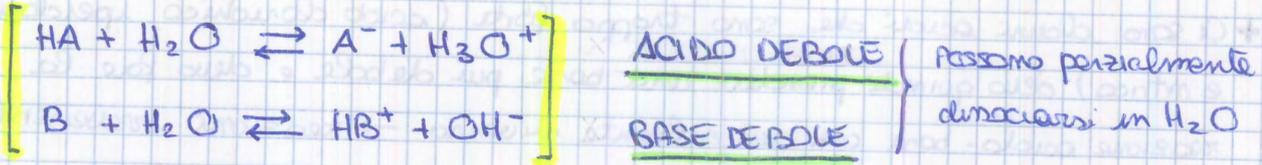
Le costanti di equilibrio  $K$  danno una indicazione circa la "forza" delle due coppie coniugate, cioè di quanto l'equilibrio è spostato verso destra.

+ Forza di un acido  $HA$ : capacità a cedere in maniera più o meno quantitativa il suo protone  $H^+$  alla base  $B$

+ Forza di una base  $B$ : è tanto più forte quanto è maggiore la sua capacità di accettare il protone.

+ Tanto più forte è l'acido  $HA$ , tanto più debole è la sua base coniugata.

+ Tanto più debole è  $HA$ , tanto più forte è la sua base coniugata.

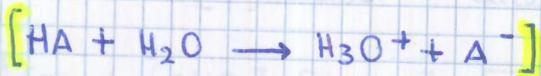


$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

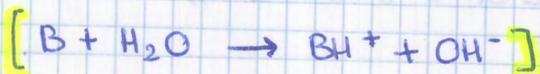
$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$K_a \cdot K_b = K_w$  che è costante più è grande  $K_a$  e più è piccolo  $K_b$   
 ↳ vale per tutte le coppie acido-base



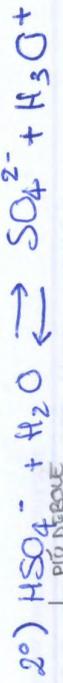
ACIDO FORTE (acidi completamente deprotonati)



BASE FORTE (sostanze che acquistano protoni dell'acqua)

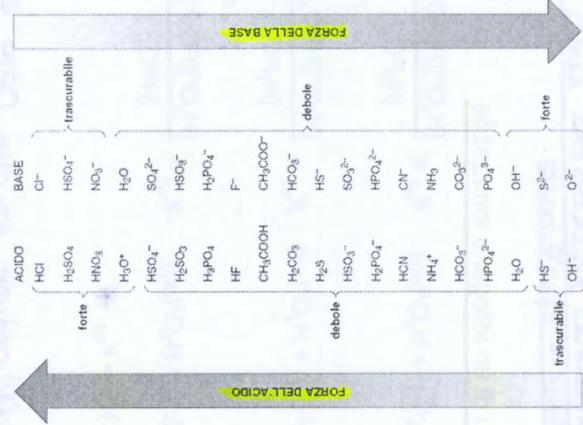
**SCALA DI ACIDITÀ E BASICITÀ**

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> sono acidi forte completamente dissociati in H<sub>2</sub>O. L' H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> è FORTE in 1° dissociazione ed è debole in 2° dissociazione



REAZIONE REVERSIBILE

Figura 17.9. Forze di coppie coniugate acido-base. Più forte è l'acido, più debole è la base coniugata. L'acido più forte compare in alto a sinistra e la base più forte in basso a destra. Quando un acido reagisce con una base, la reazione procede verso destra (K<sub>c</sub> > 1).



Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

- Basi debolissime sono Cl<sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>
- Acidi deboli sono H<sub>2</sub>S e HF
- Acido forte è HCl

Legami e il stabilizzamento e l'acido che è acido deprotonato

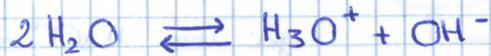
$$\delta^+ \text{H}-\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{X}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

Tabella 17.2 Valori di K<sub>a</sub> per alcuni acidi monoprotici a 25 °C

Nome (formula)	Struttura di Lewis*	K <sub>a</sub>
Acido iodico (HIO <sub>3</sub> )	<chem>O=I(O)O</chem>	1,6 × 10 <sup>-1</sup>
Acido cloroso (HClO <sub>2</sub> )	<chem>O=Cl(O)O</chem>	1,12 × 10 <sup>-2</sup>
Acido nitroso (HNO <sub>2</sub> )	<chem>O=N(O)O</chem>	7,1 × 10 <sup>-4</sup>
Acido fluoridrico (HF)	<chem>F</chem>	6,8 × 10 <sup>-4</sup>
Acido formico (HCOOH)	<chem>O=C(O)O</chem>	1,8 × 10 <sup>-4</sup>
Acido benzoico (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH)	<chem>O=C(O)c1ccccc1</chem>	6,3 × 10 <sup>-5</sup>
Acido acetico (CH <sub>3</sub> COOH)	<chem>CC(=O)O</chem>	1,8 × 10 <sup>-5</sup>
Acido propanoico (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH)	<chem>CCC(=O)O</chem>	1,3 × 10 <sup>-5</sup>
Acido ipocloroso (HClO)	<chem>O=ClO</chem>	2,9 × 10 <sup>-8</sup>
Acido ipobromoso (HBrO)	<chem>O=BrO</chem>	2,3 × 10 <sup>-9</sup>
Acido cianidrico (HCN)	<chem>N#C</chem>	6,2 × 10 <sup>-10</sup>
Fenolo (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH)	<chem>Oc1ccccc1</chem>	1,0 × 10 <sup>-10</sup>
Acido ipiodoso (HIO)	<chem>O=IO</chem>	2,3 × 10 <sup>-11</sup>

\* Il carattere rosso indica il protone ionizzabile; le strutture hanno carica formale zero.

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

SOLUZIONI ACQUOSE

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,000 \times 10^{-14}, 25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

$$\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ cambio segno: } -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}$$

↓  
indica  $-\log_{10}$

$$10^{-7} \rightarrow 10^{-1}$$

$$-7 \rightarrow -1$$

$$\text{pKa} = -\log_{10} K_a$$

K è più piccola per l'acido più forte

$$\text{pOH}^- = -\log_{10} \text{OH}^-$$

- **ACIDO**  $\text{pH} < 7$   $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$  Prevalente concentrazione  $\text{H}_3\text{O}^+$
- **BASICO**  $\text{pH} > 7$  la concentrazione di ioni  $\text{OH}^-$  è minore degli  $\text{H}_3\text{O}^+$  è minore di  $10^{-7}$   $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$  prevale conc.  $\text{OH}^-$
- **NEUTRO**  $\text{pH} = 7$  tutte le soluzioni acquose, la concentrazione  $\text{OH}^+ = \text{OH}^-$  e entrambe sono  $= a 10^{-7}$

Se parto dall' $\text{H}_2\text{O}$  e scioglio HCl come varia il pH? Scende, passa da 7 a 2 → la diluisco, cosa fa il pH? sale, fino a 7 max.

- Per scendere sotto pH 7 devo aggiungere  $\text{H}_3\text{O}^+$

La diluizione porta sempre alla neutralità

**Definizione di Lewis:** pone alla base del comportamento acido-base il trasferimento elettronico

- **ACIDO:** capace di accettare una coppia di elettroni
- **BASE:** capace di donare una coppia di elettroni

L'acido offre avere un orbitale vuoto mentre la base un orbitale occupato da un doppio elettronico → si viene a formare un legame DATO tra acido e base

Tabella 17.5 Valori di  $K_a$  successivi per alcuni acidi poliprotici a 25 °C

Nome (formula)	Struttura di Lewis*	$K_{a1}$	$K_{a2}$	$K_{a3}$
Acido ossalico ( $H_2C_2O_4$ )		$5.6 \times 10^{-2}$	$5.4 \times 10^{-5}$	
Acido fosforoso ( $H_3PO_3$ )		$3 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-7}$	
Acido solforoso ( $H_2SO_3$ )		$1.4 \times 10^{-2}$	$6.5 \times 10^{-8}$	
Acido fosforico ( $H_3PO_4$ )		$7.2 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-8}$	$4.2 \times 10^{-13}$
Acido arsenico ( $H_3AsO_4$ )		$6 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-12}$
Acido citrico ( $H_3C_6H_7O_7$ )		$7.5 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-7}$
Acido carbonico ( $H_2CO_3$ )		$4.5 \times 10^{-7}$	$4.7 \times 10^{-11}$	
Acido solfidrico ( $H_2S$ )		$9 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-17}$	

\* Il carattere rosso indica i protoni ionizzabili.

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

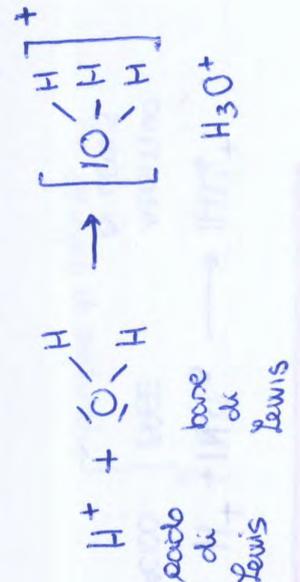


Figura 17.6 La relazione tra  $[H_3O^+]$ , pH,  $[OH^-]$  e pOH. Poiché  $K_w$  è costante,  $[H_3O^+]$  e  $[OH^-]$  sono interdipendenti e variano in versi opposti: quando aumenta l'acidità o la basicità della soluzione acquosa, il pH e il pOH sono interdipendenti nello stesso modo. Si noti che, a 25 °C, il prodotto di  $[H_3O^+]$  e  $[OH^-]$  è  $1.0 \times 10^{-14}$ , e la somma di pH e pOH è 14,00.

$pH = -\log [H_3O^+]$   
 $pOH = -\log [OH^-]$

$pK_w = pH + pOH = 14$   
 $pK_w = pK_a + pK_b$

- SOLUZIONE
- NEUTRA  $pH = pOH = 7$
  - ACIDA  $pH < 7$   $pOH > 7$
  - BASICA  $pH > 7$   $pOH < 7$

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

	$[H_3O^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
BASICO	$1.0 \times 10^{-15}$	15,00	$1.0 \times 10^1$	-1,00
	$1.0 \times 10^{-14}$	14,00	$1.0 \times 10^0$	0,00
	$1.0 \times 10^{-13}$	13,00	$1.0 \times 10^{-1}$	1,00
	$1.0 \times 10^{-12}$	12,00	$1.0 \times 10^{-2}$	2,00
	$1.0 \times 10^{-11}$	11,00	$1.0 \times 10^{-3}$	3,00
	$1.0 \times 10^{-10}$	10,00	$1.0 \times 10^{-4}$	4,00
NEUTRO	$1.0 \times 10^{-9}$	9,00	$1.0 \times 10^{-5}$	5,00
	$1.0 \times 10^{-8}$	8,00	$1.0 \times 10^{-6}$	6,00
ACIDO	$1.0 \times 10^{-7}$	7,00	$1.0 \times 10^{-7}$	7,00
	$1.0 \times 10^{-6}$	6,00	$1.0 \times 10^{-8}$	8,00
	$1.0 \times 10^{-5}$	5,00	$1.0 \times 10^{-9}$	9,00
	$1.0 \times 10^{-4}$	4,00	$1.0 \times 10^{-10}$	10,00
	$1.0 \times 10^{-3}$	3,00	$1.0 \times 10^{-11}$	11,00
	$1.0 \times 10^{-2}$	2,00	$1.0 \times 10^{-12}$	12,00
	$1.0 \times 10^{-1}$	1,00	$1.0 \times 10^{-13}$	13,00
	$1.0 \times 10^0$	0,00	$1.0 \times 10^{-14}$	14,00
	$1.0 \times 10^1$	-1,00	$1.0 \times 10^{-15}$	15,00

pH e pOH → proprietà delle soluzioni acquose

La misura del pH può essere fatta mediante  
calcolo o sperimentalmente.

↓  
esperienza

### METODI SPERIMENTALI

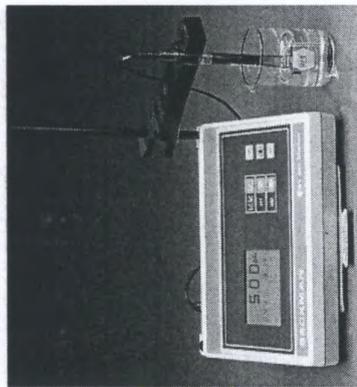
Metodi per misurare il pH di una soluzione acquosa



Cartina indicatrice di pH

↓  
valori approssimati

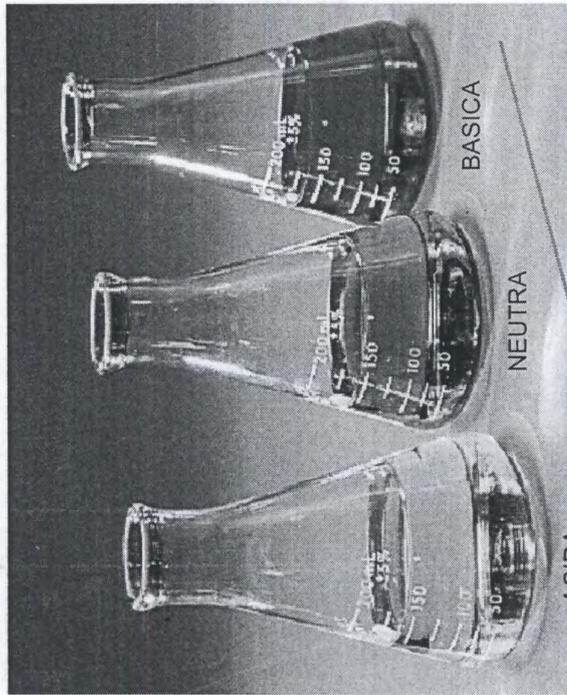
Usa sostanze organiche  
che cambiano di colore  
e rendono del pH



pH-metro

↓  
valori ben  
precisi

La variazione di colore nell'indicatore blu bromotimolo



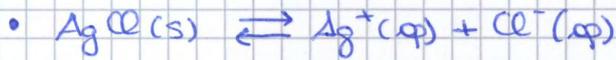
Il viraggio avviene in un intervallo  
di ~ 2 unità di pH

CONTINUI CILINDRICI IN EMULSIONE

## EQUILIBRI DI SOLUBILITÀ

Caratterizzano soluzioni liquide, per lo più acquose, di soliti "poco solubili".

① Considero la soluzione satura di cloruro di argento



$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$$

perché la concentrazione del solido è costante →

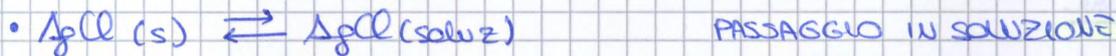
$$K \cdot [\text{AgCl}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s = \text{PRODOTTO DI SOLUBILITÀ}$$

= prodotto di solubilità

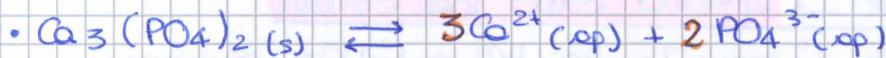
$$K_s[\text{AgCl}] =$$

$$= 1,7 \times 10^{-10}$$

DA TABELLA



② Considero ora la soluzione satura di ortofosfato di calcio

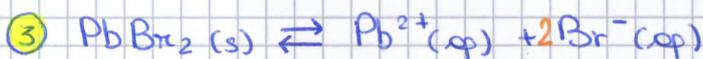


$$K_s = [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$$S = \text{SOLUBILITÀ} = [\text{mol/l}]$$

$$\textcircled{1} [\text{Ag}^+] = S \quad [\text{Cl}^-] = S \quad K_s = S \cdot S = S^2 \quad S = \sqrt{K_s}$$

$$\textcircled{2} [\text{Ca}^{2+}] = 3 \cdot S \quad [\text{PO}_4^{3-}] = 2S \quad K_s = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108 \cdot S^5$$



$$K_s = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Br}^-]^2$$

$$[\text{Pb}^{2+}] = S$$

$$[\text{Br}^-] = 2S$$

$$K_s = S \cdot (2S)^2 = 4S^3 = 6,6 \times 10^{-6}$$

DA TABELLA

Quando una reazione è spontanea? E perché?

Non sono spontanee solo le reazioni esotermiche (perché lo stato energetico più alto ad una minore)

→ L'ASPETTO ENERGETICO NON È L'UNICO CHE CONTA

NELLA SPONTANITÀ DELLE REAZIONI ①

## Spontaneità delle reazioni

Quando una reazione avviene più o meno spontaneamente. Le reazioni spesso non avvengono cineticamente perché troppo lente, avviene spontaneamente ma ha bisogno di tempo.

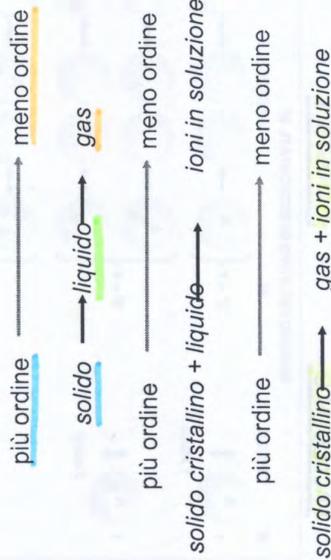
TRASFORMAZIONE SPONTANEA O IRREVERSIBILE: quando tende ad avvenire senza l'intervento di nessuna influenza esterna sul sistema.

TRASFORMAZIONE REVERSIBILE: quando avviene per passaggio da uno stato di equilibrio ad uno nuovo attraverso variazioni delle variabili di stato, tali da determinare lo spostamento della transf. in una direzione o in quella opposta

## L'entropia (S) → governa lo spontaneità

L'entropia è una funzione di stato correlata al grado di ordine di un sistema.

Una variazione dello stato di ordine è una variazione del numero di modi in cui possono essere disposte le particelle che costituiscono il sistema ed è un fattore determinante nella previsione della direzione in cui avviene una trasformazione spontanea.



ES. SALE IN ACQUA ↑

Più il sistema è disordinato e più è ↑ l'entropia

IL GRADO DI DISORDINE del sistema dipende dallo T e dallo stato di aggregazione delle specie presenti: aumenta col crescere di T ed è max nello stato gassoso e min in quello solido.

L'entropia di una sostanza a temperatura e pressione è positiva e cresce al crescere di T

$$k = R/N_A$$

costante di Boltzmann

Ludwig Boltzmann

TERMODINAMICA STATISTICA

$$S = k \ln(W)$$

no. di microstati che corrispondono ad uno stato macroscopico

dove S è l'entropia, W è il numero di microstati, e k è la costante di Boltzmann, R/N<sub>A</sub> (R = costante universale dei gas, N<sub>A</sub> = numero di Avogadro).

- Un sistema con un minor numero di microstati (W più piccolo) su cui distribuire l'energia è relativamente meno disordinato e ha entropia minore.
- Un sistema con un maggior numero di microstati (W più grande) su cui distribuire l'energia è relativamente più disordinato e ha entropia maggiore.

(universo)

In un sistema isolato qualunque trasformazione spontanea è accompagnata da un aumento di entropia. TRASF. REVERSIBILI → ENTROPIA INVARIATA

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

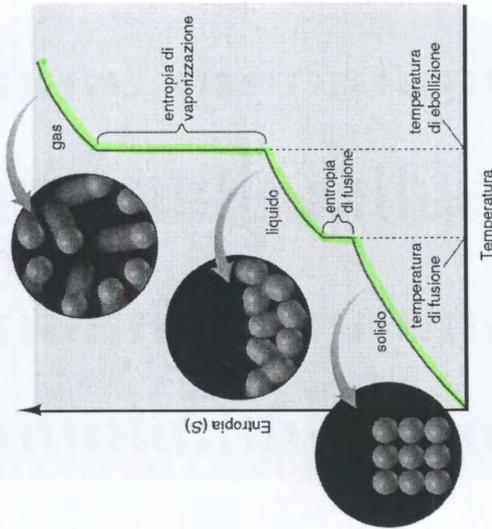
Questo è il SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

→ permette di stabilire in quale direzione avviene spontaneamente la reazione

AUMENTA CONTINUAMENTE (aumentata dai processi spontanei che avvengono in natura)

Reagenti → Prodotti  
ΔS(sistema)

Figura 19.5 L'aumento di entropia da solido a liquido a gas. Un diagramma dell'entropia in funzione della temperatura mostra il graduale aumento dell'entropia in una fase e il brusco aumento in corrispondenza di una transizione di fase. Le viste su scala molecolare visualizzano l'aumento della libertà di movimento delle particelle quando il solido fonde e l'aumento molto maggiore quando il liquido vaporizza.



Da solido a gas l'entropia cresce.

Un solido cristallino ha S=0 perché ogni particella ha posizioni fissate e quindi w=1 (solo un modo per cui il sistema è ordinato)

$\Delta S < 0$   
 $H_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2HF(g)$   
 $\Delta H < 0$   
 $3H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$   
variazione di entropia a causa del mescolamento degli atomi  
variazione di entropia minore (da 4 a 2 moli) diminuisce  
il numero di microstate.

Tabella 9.4

Entropie assolute normali ( $S^\circ$ ) di alcune sostanze a 25 °C e 1 atm.

Formula	$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	Formula	$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
He(g)	125.2	C <sub>graf</sub>	5.7
H <sub>2</sub> (g)	130.7	C <sub>diam</sub>	2.4
H(g)	114.7	Si(s)	18.6
N <sub>2</sub> (g)	191.6	Al(s)	28.3
O <sub>2</sub> (g)	205.2	Zn(s)	41.6
O(g)	238.9	Fe(s)	27.3
F <sub>2</sub> (g)	202.8	Cr(s)	23.8
Cl <sub>2</sub> (g)	223.1	P <sub>4</sub> (s)	280.0
Br <sub>2</sub> (l)	152.2	Si(rombico)	32.1
I <sub>2</sub> (s)	116.1	NaOH(aq)	48.1
H <sub>2</sub> O(g)	188.8	NaCl(s)	72.1
H <sub>2</sub> O(l)	70.0	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	135.0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	109.6	MgO(s)	27.0
CO(g)	197.7	CaO(s)	38.1
CO <sub>2</sub> (g)	213.8	CaF <sub>2</sub> (s)	68.5
NH <sub>3</sub> (g)	192.8	CaCO <sub>3</sub> (calcite)	91.7
NH <sub>3</sub> (aq)	111.3	CaSO <sub>4</sub> (s)	106.5
NO(g)	210.8	SiO <sub>2</sub> (s)	41.5
NO <sub>2</sub> (g)	240.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	50.9
N <sub>2</sub> O(g)	304.3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	87.4
SO <sub>2</sub> (g)	248.2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	81.2
SO <sub>3</sub> (g)	256.8	SiO <sub>2</sub> (s)	49.0
HF(g)	173.8	CH <sub>4</sub> (g)	186.3
HCl(g)	186.9	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	229.8
HBr(g)	188.7	CH <sub>4</sub> (g)	219.6
HI(g)	206.6	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	200.9
H <sub>2</sub> S(g)	205.8	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	173.3
HCl(aq)	58.5	CH <sub>3</sub> OH(l)	126.8
HNO <sub>2</sub> (aq)	146.4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	160.7
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)	20.1	CH <sub>3</sub> COOH(l)	159.8

Copyright 2006 Casa E

Fondamenti di chimica

Corso di Chimica, Prof. Onida, a. a. 2013-2014

A.M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio

$\Delta S > 0$   
 $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$   
 $\Delta H > 0$   
 + DISORDINATO - DISORDINATO  
 AT bene quindi la trasformazione può non essere spontanea.

Se non è spontanea non vuol dire che non può avvenire ma che si deve compiere lavoro per far sì che avvenga.

Energia libera di Gibbs (G) lega insieme entalpia ed entropia

$\Delta G$ , la variazione di energia libera di un sistema, è una misura della spontaneità di una trasformazione.

$$\Delta G_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T \Delta S_{\text{sistema}}$$

- $\Delta G < 0$  per una trasformazione spontanea (PROCESSO IRREVERSIBILE)
- $\Delta G > 0$  per una trasformazione non spontanea
- $\Delta G = 0$  per una trasformazione all'equilibrio

T = temperatura [K]  
 S = entropia  
 H = entalpia

Dai valori di energia libera di formazione standard posso calcolare la VARIAZIONE DI ENERGIA LIBERA STANDARD della reazione  $\Delta G^\circ$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\ln K \quad \ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$$

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} = e^{-\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT}}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} \cdot e^{\frac{T\Delta S^\circ}{RT}}$$

COSTANTE

$$K = \text{COSTANTE} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}}$$

RELAZIONE DI VAN'T HOFF

Energia libera standard, equilibrio e direzione di una reazione

depende dalla composizione della miscela di reazione  $\leftarrow$   $\rightarrow$  quoziente di reazione

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

Dalle condizioni di equilibrio ( $\Delta G = 0$  e  $Q = K$ ) si ottiene

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

Per cui

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

- Se  $Q/K < 1$ ,  $\ln Q/K < 0$ ; la reazione procede verso destra ( $\Delta G < 0$ )
- Se  $Q/K > 1$ ,  $\ln Q/K > 0$ ; la reazione procede verso sinistra ( $\Delta G > 0$ )
- Se  $Q/K = 1$ ,  $\ln Q/K = 0$ ; la reazione è all'equilibrio ( $\Delta G = 0$ )

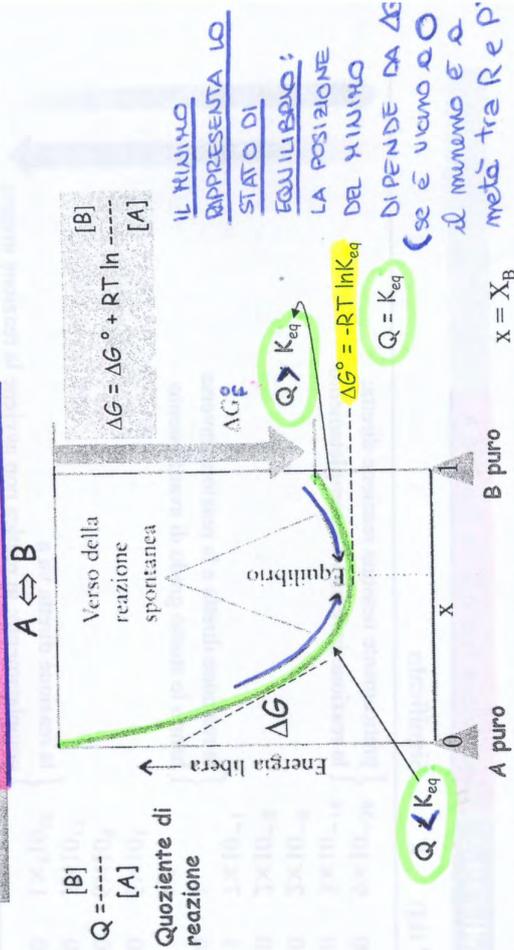
Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

$\Delta G = 0 \rightarrow$  non è spontanea, nessuna reazione

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

Re le composizioni della miscela di reazione

Reazioni reversibili di equilibrio



$\Delta G^\circ =$  pendenza retta  $T$  e del minimo

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

$$\Delta G < 0$$



reazione spontanea dai reagenti ai prodotti  $Q < K$

$$\Delta G > 0$$

reazione non spontanea dai prodotti ai reagenti  $Q > K$  (la reazione diretta non avviene)

$\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  mi dicono se la reazione è favorita o meno e non se avviene.

Una reazione può essere più o meno favorita al variare della temperatura

Tabella 20.1 Spontaneità di una reazione e segni di  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ , e  $\Delta G^\circ$

$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	$-\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$	Descrizione
-	+	-	-	Favorita a tutte le T
+	-	+	+	Sfavorita a tutte le T
+	+	-	+ o -	Favorita a alte T Sfavorita a basse T
-	-	+	+ o -	Favorita a basse T Sfavorita a alte T

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

Il minimo sarà verso i reagenti o i prodotti, e seconda se è favorito o sfavorito ad alte o basse T

Variazione di Energia libera e lavoro utile

Per una trasformazione spontanea  $\Delta G$  è la quantità massima di lavoro ottenibile dal sistema quando avviene la trasformazione

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

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

Corso di Chimica, Prof. Onida, a.a. 2013-2014

