



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 1462A -

ANNO: 2015

A P P U N T I

STUDENTE: Pinto

MATERIA: Chimica 2013. Prof. Bonelli

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

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

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

Chimica
Prof.ssa Bonelli
Schemi riassuntivi

CHIMICA = scienza che studia la materia e le sue proprietà
+ le trasformazioni subite e l'energia associata a tali trasformazioni (esempio: combustione).

MATERIA: TUTTO CIO' CHE HA UNA MASSA E UN VOLUME.

- La chimica è interessata in particolare alla composizione della materia, cioè al tipo e alla quantità delle sostanze che la costituiscono (informazione qualitativa e quantitativa).

Una SOSTANZA è definita da una composizione chimica definita e fissa (elementi e composti).

- Ogni sostanza ha determinate proprietà fisiche e chimiche.

Proprietà della materia

- ❖ **FISICHE:** sono quelle che una sostanza presenta di per sé, senza interagire con o trasformarsi in un'altra sostanza, e sono:

- massa
- Colore
- temperatura o punto di fusione
- ebollizione
- durezza
- densità
- conduttività elettrica
- stato di aggregazione.

NB: per determinarle NON bisogna modificare la formula chimica.

- ❖ **CHIMICHE:** sono quelle che una sostanza presenta quando si trasforma in e/o interagisce con un'altra sostanza (o altre sostanze):

- Infiammabilità
- Corrosività
- reattività con acidi, etc.

NB: Per determinarle, bisogna modificare l'identità delle sostanze

Per determinarle, bisogna modificare l'identità delle sostanze.

- ❖ **INTENSIVE:** non dipendono dall'entità del campione (p , T , $d=m/V$)

- ❖ **ESTENSIVE:** dipendono dall'entità del campione (m , V)

Una sostanza può subire una trasformazione

- **Fisica** = quando modifica la sua forma fisica (stato di aggregazione), **NON** la sua composizione (subisce un cambiamento o transizione di stato), dando origine a differenti proprietà fisiche. Es. quando il ghiaccio fonde cambiano la durezza, densità, fluidità..., ma il campione non ha cambiato la sua identità chimica. Una trasformazione fisica causata da una variazione di temperatura può essere generalmente invertita con la variazione opposta di temperatura, mentre una trasformazione chimica generalmente no. → sono reversibili.
- **Chimica** = quando una (o più sostanze) si trasforma (trasformano) in una differente sostanza (differenti sostanze). Esistono vari tipi di reazioni chimiche, ma tutte si possono esprimere formalmente con delle EQUAZIONI CHIMICHE.

STATI DI AGGREGAZIONE

Solido - liquido - gassoso

I LIQUIDI HANNO VOLUME PROPRIO, MA ASSUMONO LA FORMA DEL RECIPIENTE formando una superficie.

I GAS NON HANNO NE' FORMA NE' VOLUME PROPRI: il gas si espande nel recipiente riempiendolo completamente.

MISCELA : GRUPPO DI DUE O PIÙ SOSTANZE (ELEMENTI E/O COMPOSTI) MESCOLATE FISICAMENTE.

Diverso da un composto perché:

- I COMPONENTI DI UNA MISCELA POSSONO VARIARE NEI LORO RAPPORTI IN MASSA. UNA MISCELA, NON AVENDO UNA COMPOSIZIONE FISSA, NON È UNA SOSTANZA.
- UNA MISCELA HA PROPRIETÀ SIMILI A QUELLE DEI SUOI COMPONENTI
- LE MISCELE POSSONO ESSERE SEPARATE NEI LORO COMPONENTI CON METODI FISICI, I COMPOSTI NO!

SOSPENSIONI (ES. SABBIA IN ACQUA): dimensioni delle particelle $> 10.000 \text{ Å}$ ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)

DISPERSIONI (ES. AMIDO IN ACQUA): dimensioni approssimative delle particelle tra $10 - 10.000 \text{ Å}$

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

Miscuglio si dice

- **OMOGENEO (SOLUZIONE)** se ha una composizione **UNIFORME** (una sola fase).
- **ETEROGENEO** se ha due o più fasi nettamente separate.
Si ottiene superando il limite di solubilità di sostanze parzialmente solubili o per aver mescolato sostanze insolubili tra loro.

Def: FASE = una porzione di materia che presenta in ogni punto proprietà costanti.

Es. $\text{H}_2\text{O} + \text{zucchero} \rightarrow$ acqua zuccherata (soluzione) fino a che non diventa SATURA. A quel punto si avranno due fasi: l'acqua + "corpo di fondo" (deposito di zucchero).

NB: Fase \neq stato di aggregazione

→ se due liquidi sono miscibili allora formeranno una sola fase /sist omogeneo

→ se non sono miscibili allora daranno diverse fasi/sist eterogeneo

Solo i GAS formano tra loro SEMPRE un sist omogeneo.

Il metodo di separazione dei componenti di un sistema deve sfruttare quella particolare proprietà fisica per cui i componenti del sistema differiscono tra di loro.

→ Utilizzati diversi metodi fisici per separare le varie componenti:

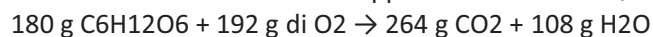
- Filtrazione (liquido e solido non miscibili)
- Cristallizzazione
- Distillazione (due liquidi con volatilità¹ diversa / un liquido e un solido in soluzione)
- Estrazione (dopo la decantazione, es. $\text{H}_2\text{O} + \text{olio}$)

Ogni modello della composizione della materia deve spiegare due OSSERVAZIONI CHIMICHE fondamentali che risalgono alla fine del '700:

A) LA LEGGE DI CONSERVAZIONE DELLA MASSA (A. LAVOISIER)

"NULLA SI CREA, NULLA SI DISTRUGGE, TUTTO SI TRASFORMA!"

Es. respirazione = reazione chimica + rappresentata da un'EQUAZIONE CHIMICA!



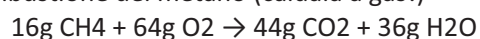
372g

372g

di REAGENTI

di PRODOTTI!

Es. combustione del metano (caldaia a gas!)



80g

80g

NB: La massa totale delle sostanze rimane invariata durante una reazione chimica. Il numero di sostanze può variare, ma la quantità totale di materia rimane costante

¹ Avere diversa volatilità = diversa T° di ebollizione

LA SCOPERTA DELL'ELETTRONE E DELLE SUE PROPRIETÀ: I RAGGI CATODICI (J.J. THOMSON)

Consideriamo un tubo di vetro in cui sia stato fatto il vuoto e in cui siano inseriti degli elettrodi metallici collegati ad un generatore di differenza di potenziale.

Quando il generatore è acceso, si genera un raggio dal catodo (-) all'anodo (+) (raggio catodico) che va ad incidere sulla superficie terminale del tubo rivestita di un materiale in grado di emettere luce se colpito dal raggio.

I raggi catodici si propagavano in modo rettilineo e potevano essere deviati (deflessi) da un campo elettrico o magnetico ed erano IDENTICI, indipendentemente dal tipo di metallo con cui era fatto il catodo.

Se si trattava di particelle:

- Neutre → non venivano deviate
- Positive → deviavano verso il campo negativo
- Negative → verso il positivo

Essi sono costituiti da particelle cariche negativamente, presenti in tutta la materia e si manifestano quando queste particelle urtano molecole di gas residue nel tubo.

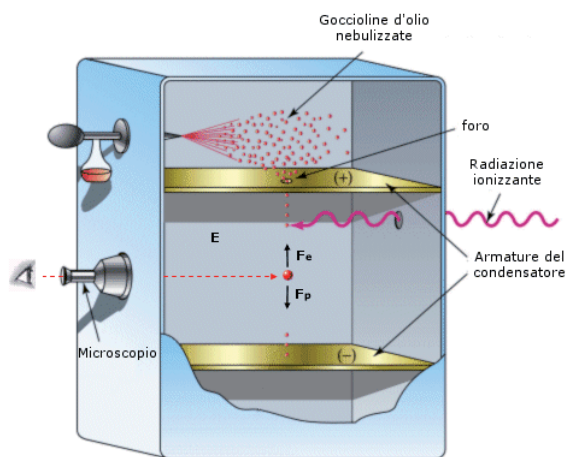
Tali particelle presero il nome di **ELETTRONI**.

J.J. Thomson misurò il rapporto massa/carica delle particelle costituenti i raggi catodici (elettroni) e trovò che era circa 1/1000 quello dell'elemento più leggero (H).

Dimostrò che non è vero che l'atomo è l'atomo indivisibile (l° postulato di Dalton).

L'ESPERIMENTO DI Robert MILLIKAN: MISURA LA CARICA DELL'ELETTRONE

- Esperimento della goccia d'olio di Milli. Per misurare la carica dell' e^- , il moto della goccia dipende dalla variazione del campo elettrico + dalla carica totale che porta (la quale dipende a sua volta dal numero di e^- catturati dalla goccia). Secondo Milli la carica tot della goccia doveva essere un multipli (n° intero) della carica dell' e^- .



Recipiente col vuoto

Microscopio ottico

Sorgente raggi X (radiazioni ionizzanti)

In assenza di campo elettrico, Millikan misurò la massa della goccia in base alla velocità di caduta. Poi variando il campo elettrico, variava la velocità di caduta della goccia. Millikan calcolava la carica totale delle gocce. Dopo averne studiate molte, giunse alla conclusione che fossero sempre un multiplo intero di una carica minima: gocce differenti catturavano differenti numeri di elettroni.

La carica minima doveva essere quella dell'elettrone.

Il valore calcolato da Millikan differisce solo per l'1% da quello

noto di $-1.602 \cdot 10^{-19}$ C (coulomb). Dal rapporto massa/carica determinato da Thomson: massa

dell'elettrone = carica * massa/carica

$$= (-1.602 \cdot 10^{-19}) \cdot (-5.686 \cdot 10^{-12} \text{ kg/C}) = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 9.109 \cdot 10^{-28} \text{ g}$$

SCOPERTA DEL NUCLEO ATOMICO: ESPERIMENTO DI RUTHERFORD

Se gli atomi contengono degli elettroni carichi negativamente, quali cariche positive li neutralizzano? La materia è elettricamente neutra. L'elettrone ha una massa estremamente piccola, mentre gli atomi hanno una massa molto maggiore.

Thomson: atomo sferico costituito da una materia diffusa carica positivamente in cui sono "immersi" gli elettroni (\approx muffin).

ISOTOPI

Def: Gli isotopi di un elemento sono atomi di un elemento che hanno diversi numeri di neutroni, quindi **DIVERSI NUMERI DI MASSA**. Es. ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C

NB: Il comportamento chimico di un elemento dipende essenzialmente dal numero degli elettroni e quindi gli isotopi di un elemento hanno un comportamento chimico praticamente identico.

MASSA ATOMICA

La massa di un atomo è misurata non in **grammi**, ma in modo molto più semplice relativamente alla massa di un campione atomico prescelto.

Il moderno campione di massa atomica è la massa dell'atomo di carbonio-12. Essa, per definizione, è pari esattamente a 12 unità di massa atomica.

L'unità di massa atomica u , detta anche **dalton (Da)** è **1/12 della massa dell'atomo del carbonio 12**.
1 u equivale ad una massa assoluta di $1.66054 \cdot 10^{-24}$ g.

Def: La massa atomica di un elemento è **la media delle masse dei suoi isotopi naturali ponderata secondo le rispettive abbondanze**.

- Spettrometria di massa

La costituzione isotopica di un elemento si determina in modo molto accurato con la spettrometria di massa che misura le masse e le abbondanze relative delle particelle su scala atomica.

La differenza tra la massa di un nucleo e dei suoi nucleoni costituenti si chiama **difetto di massa**.

L'origine del difetto di massa si capisce immediatamente se si considera che per separare un nucleo in protoni e neutroni è necessario fornirgli dell'energia:



L'aggiunta di energia ad un sistema deve essere accompagnata da un proporzionale aumento della sua massa. La variazione di massa per la conversione dell'elio-4 nei nucleoni separati è
 $\Delta m = 0,03038$ uma, come mostrato in questi calcoli.

L'energia richiesta per tale processo è: $\Delta E = c^2 \Delta m = (2,9979 \times 10^8 \text{ m/s})^2 (0,03038 \text{ uma}) (1/6 \cdot 10^{-27} \text{ kg}) (1 \text{ kg} / 1000) = 4,534 \cdot 10^{-12} \text{ J}$

In generale: **la massa del nucleo** di ogni atomo è **sempre leggermente inferiore** a quella della massa complessiva dei nucleoni che lo costituiscono. La **differenza** fra la somma delle masse dei componenti di un nucleo e la massa del nucleo stesso è **chiamata difetto di massa**.

L'ORGANIZZAZIONE DEGLI ELEMENTI: LA TAVOLA PERIODICA

116 elementi diversi

Il chimico russo Mendeleev pubblicò (fine '800) uno schema in cui gli elementi erano organizzati secondo la massa atomica crescente, disposti in modo che elementi con **proprietà chimiche simili** occupassero la **stessa colonna**.

La moderna tavola periodica si basa su quella di **Mendeleev** ed è uno strumento indispensabile per lo studio e la comprensione della chimica.

1) Gli elementi sono disposti in caselle contenenti numero atomico, simbolo e massa atomica. Le caselle sono disposte in ordine di **numero atomico crescente** da sinistra a destra.

2) Le righe orizzontali sono i **periodi**, le colonne verticali i **gruppi**. Ci **sono 7 periodi e 18 gruppi**.

NB: Gli elementi di un gruppo hanno proprietà chimiche simili, quelli di un periodo hanno proprietà chimiche differenti

MASSA MOLECOLARE E MASSA MOLARE

1 molecola di H₂O ha massa **18.02 u**, 1 mol di H₂O pesa 18.02 g

- 18.02 g di H₂O contengono $6.022 \cdot 10^{23}$ molecole di acqua.

MASSA MOLARE (M)

La massa molare di una mole di atomi, molecole o ioni è espressa in **g/mol**.

Es. Qual è la massa in grammi di 1 mol di O?

1 atomo di O ha massa 16,00 u.

1 u = 1/12 della massa del carbonio-12 =

$1.6605 \cdot 10^{-24}$ g

$6.022 \cdot 10^{23} \cdot 16 \text{ u} \cdot 1.6605 \cdot 10^{-24} \text{ g/u} = 16.00 \text{ g}$

Il modello atomico di Rutherford poneva un **problema**: la fisica classica stabilisce che una particella carica negativamente (eletttrone) che si muova in una traiettoria circolare intorno ad una particella positiva (nucleo) **deve perdere energia**, quindi **l'eletttrone dovrebbe collassare sul nucleo!**

La soluzione sta nelle scoperte della MECCANICA QUANTISTICA **DUALISMO ONDA** – PARTICELLA DELLA LUCE (FORMA DI ENERGIA) E DELLA MATERIA A LIVELLO MICROSCOPICO (ELETTRONI)

QUANTIZZAZIONE DELL'ENERGIA

Meccanica Quantistica

IL COMPORTAMENTO DELLA MATERIA A LIVELLO SUB-ATOMICO NON PUO' ESSERE SPIEGATO CON LE LEGGI DELLA MECCANICA CLASSICA, MA BISOGNA TENER CONTO DELLA NATURA PARTICELLARE DELLA MATERIA E DELLA NATURA ONDULATORIA DELL'ENERGIA: LA MAGGIOR PARTE DELLE NOSTRE CONOSCENZE SULLA STRUTTURA DEGLI ATOMI E DELLE MOLECOLE PROVIENE DA ESPERIMENTI IN CUI CI SONO INTERAZIONI TRA LA MATERIA E LA LUCE.

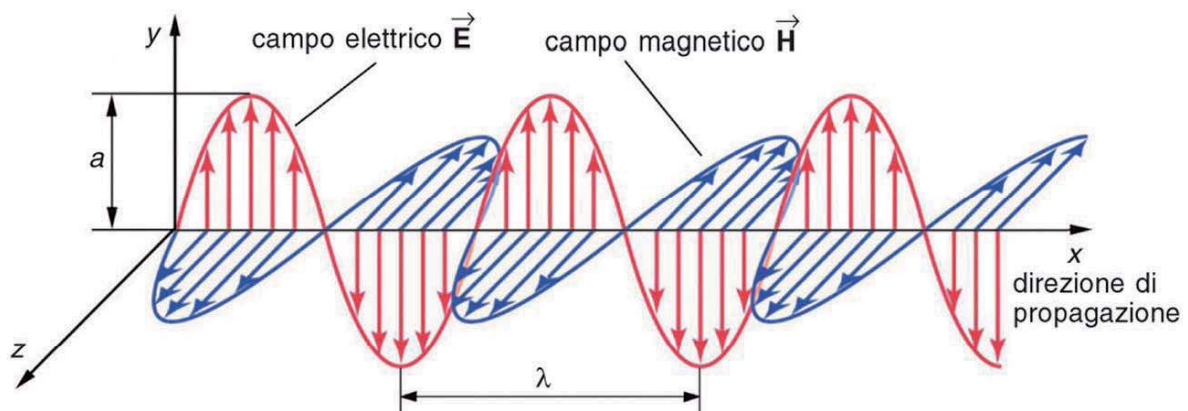
Natura ondulatoria della luce

Lunghezza d'onda λ = espressa in m, cm, nm,...

- **Frequenza ν** = numero di onde che passano per un punto in un secondo cioè il numero di vibrazioni in unità di tempo di un'onda di lunghezza, espressa in unità di tempo (s⁻¹ o Hertz, Hz).

$$\nu = v/\lambda$$

La luce è una forma di energia e può essere rappresentata da un insieme di radiazioni costituite da onde elettromagnetiche che si propagano nello spazio sotto forma di un campo magnetico e un campo elettrico oscillanti, mutuamente perpendicolari.



Se un corpo nero viene scaldato, emette delle radiazioni dovute alle vibrazioni dei suoi atomi, che si comportano come oscillatori, la cui energia dipende dalla lunghezza d'onda e dalla temperatura. Solo una piccola quantità dell'energia totale è irradiata a basse T o alte λ e tutte le curve hanno un massimo, il cui valore aumenta con T .

Tutti i tentativi di spiegare l'andamento della curva secondo la fisica classica fallirono.

→ Planck

Planck avanzò la rivoluzionaria ipotesi che **l'energia dei singoli oscillatori elementari non fosse una grandezza continua**, ma discreta e che fosse il multiplo di un certo valore elementare non divisibile, $h\nu$, dove h è la costante di Planck = $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ e ν è la frequenza (s^{-1}):

$$E = h\nu$$

La quantità elementare di energia è detta quanto e la sua teoria è la teoria dei quanti. L'energia emessa da un corpo ad elevata T è dovuta alla vibrazione dei suoi atomi. Gli atomi possono emettere solo certe quantità di energia che sono dei multipli di $h\nu$, quindi si dice che la sua energia è quantizzata.

+ pag 20 lezione 3

2) L'EFFETTO FOTOELETTRICO (EINSTEIN)

L'effetto fotoelettrico è **l'emissione di elettroni (fotoelettroni) dalla superficie di un metallo (catodo) illuminata da luce monocromatica di energia sufficiente**, con generazione di corrente (fotoelettrica) misurata dal galvanometro G , che cessa quando cessa l'irradiazione.

→ Amperometro misura la corrente fotoelettrica generata che cessa quando cessa l'irradiazione.

Se la radiazione incidente è monocromatica, si osserva passaggio di corrente solo se la frequenza della radiazione è superiore ad un valore minimo di SOGLIA ν_0 che dipende dal tipo di metallo usato. Per avere fotoemissione, non conta quindi l'intensità della radiazione, come prevederebbe la teoria classica, ma la sua frequenza, cioè la sua energia.

Gli elettroni quindi vengono fotoemessi quando ricevono dalla luce l'energia minima necessaria per strapparli alla superficie del metallo (valore di soglia).

Einstein, invece di considerare la radiazione incidente come un fascio di onde, la considerò come un fascio di particelle di energia $h\nu$, I FOTONI. Urtando il metallo, ogni fotone cede la sua energia ad un elettrone. Se l'energia è maggiore del lavoro necessario ad estrarre l'elettrone, si ha l'effetto fotoelettrico e l'elettrone viene emesso con E_n cinetica pari a $E = \frac{1}{2} m v^2 = h\nu - h\nu_0$.

Riportando le E_n cinetiche dei fotoelettroni in funzione della frequenza della radiazione, si trovano rette con la stessa pendenza che è proprio la costante di Planck.

+ pag 25 lezione 3

GLI SPETTRI ATOMICI

Quando una sostanza viene eccitata (ad esempio per riscaldamento), emette delle radiazioni che, fatte passare attraverso un prisma, vengono deviate in modo diverso a seconda della loro lunghezza d'onda (spettro di emissione).

Quando un gas rarefatto (esempio gas di atomi di H) viene eccitato (per riscaldamento, con una scarica elettrica, si ottiene uno spettro a righe, non uno spettro continuo, poiché gli atomi del gas possono emettere solo radiazioni di frequenza definita che dipendono dal tipo di elemento che le emette.

LO SPETTRO DELL'H

Lo spettro dell'H dà luogo a tre serie di righe: una nell'UV (Serie di Lyman), una nel Vis (Balmer) e una nell'IR (Paschen).

Bohr calcolò tutti i raggi e le energie delle orbite permesse e calcolò il valore di R, trovando un valore molto vicino a quello sperimentale! L'orbita ad energia più bassa è lo STATO FONDAMENTALE ($r_{BOHR} = 53 \text{ pm} = 53 \times 10^{-12} \text{ m}$).
Se l'elettrone è in un'orbita superiore alla prima è in uno stato ECCITATO. Si genera una riga spettrale quando viene emesso un fotone dall'elettrone che passa da uno stato ad energia maggiore ad uno di energia minore.

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

Forza di attrazione
nucleare

Forza centrifuga

Dove:

$Z = n^\circ$ atomico

$E =$ carica $e^- + p^+$ (presi con valore assoluto)

$\epsilon =$ costante della permeabilità nel vuoto

$R =$ raggio orbitale

NB: più l'atomo è pesante \rightarrow più si deve muovere velocemente.

- Non esistono elementi con $Z > 137$. Sarebbero troppo pesanti e dovrebbero muoversi alla v della luce.

NB2: Il momento angolare (mvr) è quantizzato!

$$mv^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

Velocità elettrone

$$v = \frac{nh}{2\pi mr}$$

$$v^2 = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2}$$

$n = n^\circ$ quantico
 $h =$ costante di Plunck
 $m =$ massa e^-

$$m \left(\frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m^2 r^2} \right) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m r^2}$$

Raggio orbita

Semplificando, si ottiene il raggio delle orbite permesse, per valori di $n = 1, 2, 3 \dots$ Dove $n = 1$, raggio dell'orbita dello stato fondamentale, $n > 1$ raggi delle orbite a più alta energia.

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m Z e^2}$$

Energia

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{cin}} + E_{\text{potenziale}}$$

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

Dall'uguaglianza tra forza elettrostatica e
forza centrifuga

$$E = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{8} \frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 r}$$

+ grande è il raggio \rightarrow - è l'E

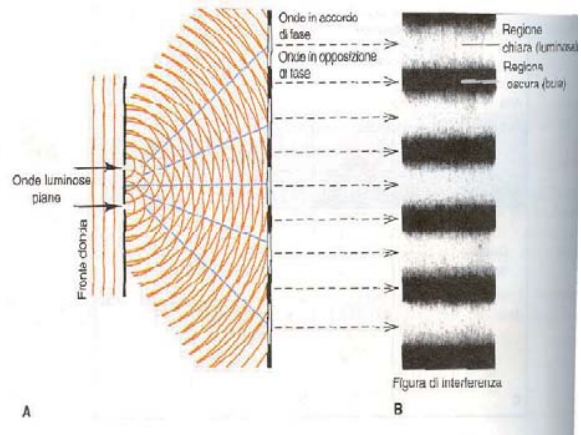
$$E = \frac{Ze^2}{8\pi\epsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{8} \frac{Ze^2}{\pi\epsilon_0 r}$$

Esperimento:

lastra di Al (→ metallica). Se è attraversata da un fascio di e^- → DIFFRAZIONE.

- Se le diverse ampiezze si sommano = impressionano la lastra
- Se si sottraggono = non impressionano nulla

Figura 7.5 La figura di diffrazione generata dalla luce che attraversa due fenditure adiacenti. **A.** Dopo che le onde luminose piane hanno attraversato due fenditure ravvicinate, le onde sferiche emergenti interferiscono l'una con l'altra, generando su una pellicola fotografica su cui incidono una figura di diffrazione (interferenza). Comparsano regioni chiare (luminose) dove le creste delle onde si sovrappongono l'una all'altra rafforzandosi reciprocamente (onde in accordo di fase) e regioni oscure (buie) dove le creste si sovrappongono alle valli e si elidono con questo (onde in opposizione di fase). **B.** La figura di interferenza formata sulla pellicola.



+ pag 8 e 9 lezione 4

IL PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG

“Non è possibile determinare contemporaneamente con sufficiente precisione la posizione e la velocità di una particella”

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

Incertezza sulla posizione Incertezza sulla velocità ($p = mv$)

Supponiamo che l'incertezza sulla posizione dell'elettrone, Δx , sia pari a 0,1 Å, cioè 10^{-9} cm. Ricordando che la massa dell'elettrone è $9 \cdot 10^{-28}$ g, possiamo calcolare l'incertezza sulla sua velocità.

Infatti, essendo $\Delta x \cdot \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi}$, si ha:

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi \cdot \Delta x \cdot m}$$

da cui:

$$\Delta v \geq \frac{6,6 \cdot 10^{-27} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{4 \cdot 3,14 \cdot 10^{-9} \text{ cm} \cdot 9 \cdot 10^{-28} \text{ g}} = 0,058 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} = 5,8 \cdot 10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

ERRORE enorme!

Consideriamo ora una palla da tennis da 30 g e supponiamo di conoscerne la posizione con una precisione di 1/1000 cm ($\Delta x = 1 \cdot 10^{-3}$ cm):

$$\Delta v \geq \frac{6,6 \cdot 10^{-27} \text{ g} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{4 \cdot 3,14 \cdot 30 \text{ g} \cdot 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}} = 1,7 \cdot 10^{-26} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

ERRORE trascurabile!

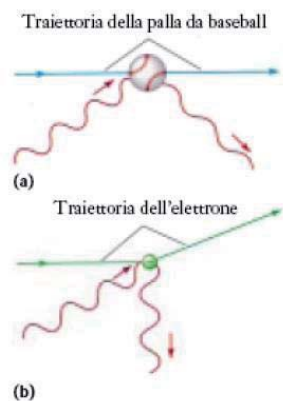


FIGURA 15.19 Un fotone, che ha un'influenza trascurabile sulla traiettoria di una palla da baseball (a), perturba in modo consistente la traiettoria di una particella molto leggera come l'elettrone (b).

Effetto Compton = è un fenomeno che si manifesta quando un fotone interagisce con un elettrone, cedendogli energia e deviando dalla sua traiettoria originale.

Se ha un movimento corpuscolare → non + solo un'orbita ma diverse.

→ ORBITALE = zona in cui è probabile trovare l' e^- .

L'equazione di SCHRÖDINGER

Moto descritto in 3 dimensioni → FUNZIONE D'ONDA (equazione d'onda).

Sono accettabili solo le soluzioni che rispettano queste condizioni:

- ❖ ψ è
 - CONTINUA
 - FINITA
 - AD UN SOLO VALORE IN OGNI PUNTO DELLO SPAZIO
 - ALL'INFINITO TENDE A ZERO.
- ❖ Condizione di normalizzazione: la probabilità di trovare l'elettrone in uno spazio attorno al nucleo deve essere unitaria.

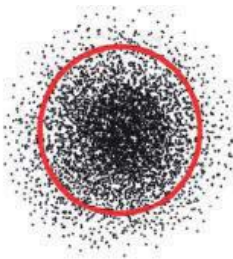
L'equazione si può scrivere anche come: $H\Psi = E\Psi$

Dove

- E è l'energia

La funzione d'onda è una descrizione matematica della materia-onda associata all'elettrone in termini di tempo e posizione. **H è l'operatore Hamiltoniano**, un insieme di operazioni matematiche che dà lo stato energetico permesso per una certa funzione d'onda.

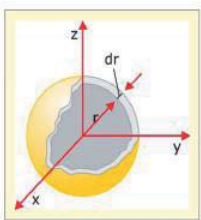
Ad ogni soluzione dell'equazione, cioè ogni stato energetico, è associata ad una data funzione d'onda, detta anche **ORBITALE ATOMICO**, diverso dalle orbite di BOHR. Per il principio di indeterminazione, non sappiamo dove si trova esattamente l'elettrone in un determinato istante, ma possiamo descrivere dove si trova **PROBABILMENTE**. Risolvendo l'equazione si ottengono coppie di valori E, Ψ caratterizzate da tre numeri quantici n, l, m! Mentre la funzione d'onda non ha significato fisico, il suo quadrato Ψ^2 esprime la probabilità che l'elettrone si trovi in quella regione di spazio nell'atomo.



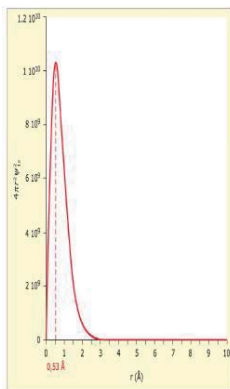
I puntini, che rappresentano la **PROBABILITA'** ψ^2 di trovare l'elettrone nello stato fondamentale dell'atomo di H, si diradano allontanandosi dal nucleo.

Densità elettronica

Se la funzione d'onda ha un valore negativo? OK, tanto la probabilità di trovare l'e è data dal quadrato



Suddividendo il volume intorno al nucleo in strati concentrici di spessore dr, si può calcolare il numero di puntini in ogni strato, ottenendo la probabilità di trovare l'elettrone in quello strato.



Distribuzione della probabilità radiale (probabilità che l'elettrone sia in uno strato) in funzione di r (distanza dal nucleo): si ottiene un massimo di probabilità per $r = 0.53 \text{ \AA}$ 0.53 (raggio della I orbita di BOHR! Con n=1!)

La superficie di contorno con probabilità costante del 90% per l'H allo stato fondamentale rappresenta la porzione di spazio (orbitale atomico) in cui si ha il 90% di probabilità di trovare l'elettrone. Perché 90% e non 100%? → principio di indeterminazione

Numeri quantici: OGNI ORBITALE ATOMICO E' DEFINITO DA 3 NUMERI QUANTICI (dall'eq. Di SCHRÖDINGER)

Gli stati energetici e gli orbitali dell'atomo sono descritti con termini specifici e associati a uno o più numeri quantici:

1. **Livello. I livelli** (o *gusci*) energetici dell'atomo sono dati dal valore di n : minore è il valore di n , più basso è il livello energetico e maggiore è la probabilità che l'elettrone sia più vicino al nucleo.

2. **Sottolivello.** I livelli dell'atomo contengono **sottolivelli** (o *sottogusci*), che designano la forma dell'orbitale. Ciascun sottolivello è designato con una lettera:

$l = 0$ è un sottolivello *s*

$l = 1$ è un sottolivello *p*

$l = 2$ è un sottolivello *d*

$l = 3$ è un sottolivello *f*

(Le lettere derivano dai nomi delle righe spettroscopiche: sottile, principale, diffusa e fondamentale). I nomi dei sottolivelli si ottengono abbinando il valore di n e la designazione letterale. Per esempio, il sottolivello con $n = 2$ e $l = 0$ è detto sottolivello *2s*.

3. **Orbitale.** Ciascuna combinazione permessa di valori di n , l e m_l specifica uno degli orbitali dell'atomo. Perciò, i tre numeri quantici che descrivono un orbitale ne esprimono la dimensione (l'energia), la forma e l'orientamento spaziale. Si possono determinare facilmente i numeri quantici degli orbitali in ogni sottolivello se si conoscono la designazione letterale del sottolivello e la gerarchia dei numeri quantici. Per esempio, la gerarchia prescrive che il sottolivello *2s* abbia un solo orbitale, e i suoi numeri quantici sono $n = 2$, $l = 0$ e $m_l = 0$. Il sottolivello *3p* ha tre orbitali: uno con $n = 3$, $l = 1$ e $m_l = -1$, un altro con $n = 3$, $l = 1$ e $m_l = 0$, e un terzo con $n = 3$, $l = 1$ e $m_l = +1$.

I LIVELLI ENERGETICI DELL'ATOMO DI H LO STATO ENERGETICO DIPENDE SOLO DAL NUMERO QUANTICO n

Pag 35 – 36 – 37

ATOMI IDROGENOIDI $Z > 1$, ma con 1 solo e- (He^+ , Li^{++})

Orbitali: forma di quelli dell'idrogeno, ma distribuzione di carica elettronica più vicina al nucleo ($Z > 1$).

ATOMI PLURIELETTRONICI → Interazioni repulsive elettrone-elettrone: si complica l'espressione dell'eq. Di SCHRÖDINGER. Non è possibile una soluzione esatta dell'equazione approssimazioni successive $\psi(n, l, m)$.

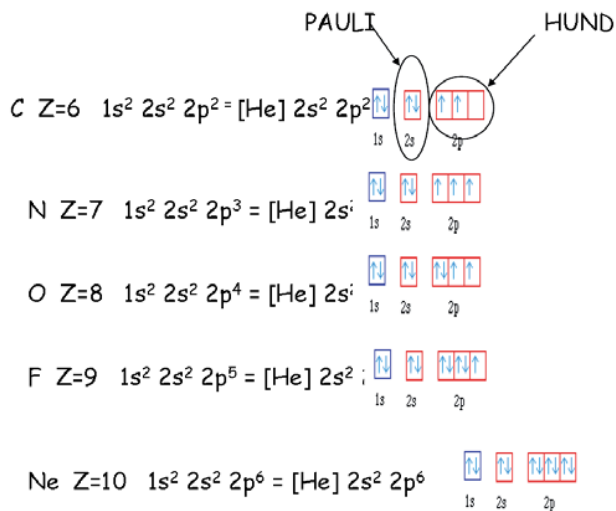
Orbitali caratterizzati dalla stessa energia (→ stessa distanza dal nucleo) = DEGENERI/isoenergetici.

ATOMI PLURIELETTRONICI

NUMERO QUANTICO DI SPIN ELETTRONICO (= DELL'ELETTRONE!)

Esiste un quarto numero quantico di **spin** (m_s) che definisce una proprietà dell'elettrone (non dell'orbitale) e può assumere due valori (+, -1/2).

CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE = COME SONO DISPOSTI GLI ELETTRONI?



nlx (n = n° quantico principale; l numero quantico secondario, x = n° elettroni nell'orbitale).

Per gli elementi successivi al B nella Tavola Periodica: quando vengono occupati orbitali degeneri, gli elettroni si dispongono in modo da occupare il massimo numero di orbitali, per minimizzare la repulsione elettrone-elettrone.

LA CONFIGURAZIONE DI MINIMA ENERGIA DI UN ATOMO E' QUELLA CHE PRESENTA IL MAGGIOR NUMERO DI ELETTRONI A SPIN PARALLELI.

CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE DI IONI MONOATOMICI

Anioni monoatomici (es. Cl^- , O^{2-}) → si utilizza il principio dell'Aufbau come per gli atomi neutri

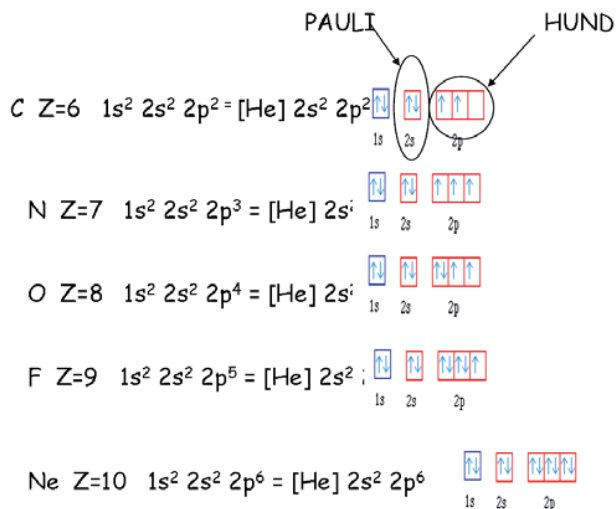
Cationi monoatomici (es. K^+ , Ca^{2+}) → non sempre l'atomo perde l'e- aggiunto per ultimo secondo l'Aufbau. Infatti a causa della differente costante di schermo dello ione rispetto all'atomo, può succedere che l'ordine energetico degli orbitali del catione non sia più uguale a quello dell'atomo neutro. Si può ricavare che:

DALLA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA FONDAMENTALE DELL'ATOMO NEUTRO SI TOLGONO GLI ELETTRONI NECESSARI, INCOMINCIANDO CON QUELLI CHE HANNO n MAGGIORE E (A PARITÀ DI n) QUELLI CHE HANNO l MAGGIORE.

+ Pag 27 lezione 5

+ da pag 29 a 32

CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE = COME SONO DISPOSTI GLI ELETTRONI?



$n l x$ ($n = n^\circ$ quantico principale; l numero quantico secondario, $x = n^\circ$ elettroni nell'orbitale).

REGOLA DI HUND (PRINCIPIO DI MASSIMA MOLTEPLICITA')

Per gli elementi successivi al B nella Tavola Periodica: quando vengono occupati orbitali degeneri, gli elettroni si dispongono in modo da occupare il massimo numero di orbitali, per minimizzare la repulsione elettrone-elettrone.

LA CONFIGURAZIONE DI MINIMA ENERGIA DI UN ATOMO E' QUELLA CHE PRESENTA IL MAGGIOR NUMERO DI ELETTRONI A SPIN PARALLELI.

CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE DI IONI MONOATOMICI

Anioni monoatomici (es. Cl^- , O^{2-}) \rightarrow si utilizza il principio dell'Aufbau come per gli atomi neutri

Cationi monoatomici (es. K^+ , Ca^{2+}) \rightarrow non sempre l'atomo perde l'e- aggiunto per ultimo secondo l'Aufbau. Infatti a causa della differente costante di schermo dello ione rispetto all'atomo, può succedere che l'ordine energetico degli orbitali del catione non sia più uguale a quello dell'atomo neutro. Si può ricavare che:

DALLA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA FONDAMENTALE DELL'ATOMO NEUTRO SI TOLGONO GLI ELETTRONI NECESSARI, INCOMINCIANDO CON QUELLI CHE HANNO n MAGGIORE E (A PARITÀ DI n) QUELLI CHE HANNO l MAGGIORE.

+ Pag 27 lezione 5

+ da pag 29 a 32

RAGGIO ATOMICO DEGLI ELEMENTI

- **Metallo / gas:** metà della distanza tra i nuclei di due atomi contigui
- **Non metalli** = raggio covalente (metà della distanza tra i nuclei di due atomi uniti da un legame).

I METALLI DI TRANSIZIONE FANNO ECCEZIONE

RAGGIO IONICO

- Quota della distanza che separa due ioni contigui in un **solido ionico**.

In pratica, si assume il raggio dello ione ossido O_2^- uguale a 140 pm e si calcola il raggio degli altri ioni in base a questo valore.

Es. MgO la distanza tra Mg_2^+ e O_2^- è 212 pm, quindi il raggio di Mg_2^+ è $212 - 140 = 72$ pm.

- ❖ CATIONI PIU' PICCOLI DEI RISPETTIVI ATOMI \rightarrow si formano per perdita di uno o più elettroni dagli atomi da cui derivano, sono più piccoli dei rispettivi atomi
- ❖ ANIONI PIU' GRANDI DEI RISPETTIVI ATOMI PROGENITORI: si aggiungono elettroni negli strati di valenza. Aumenta la repulsione tra elettroni.

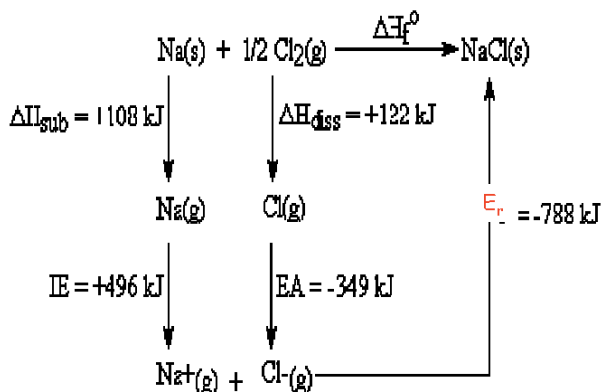
I raggi ionici variano nella tavola periodica con andamento simile a quello dei raggi atomici.

ENERGIA DI IONIZZAZIONE

- ➔ energia necessaria per staccare un elettrone da un atomo in fase gassosa (riferita ad una mol di elettroni e atomi; è **sempre positiva**: devo fornire energia al sistema).

composto ionico solido in cui ioni di carica opposta si attraggono.

CICLO DI BORN-HABER (NaCl)



➤ IL LEGAME IONICO SI FORMA GRAZIE ALLA STABILIZZAZIONE DOVUTA ALL'ENERGIA RETICOLARE (E_r)!

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{sub}} + \text{IE} + \Delta H_{\text{diss}} + \text{EA} + E_r$$

$$\Delta H_f^\circ = 108 + 496 + 122 - 349 - 788 = -411 \text{ kJ/mole}$$

Il ciclo di Born-Haber permette di confrontare il valore calcolato dall'energia reticolare con il valore ottenuto tramite quantità determinabili sperimentalmente come:

- E_s = energia di sublimazione
- E_i = energia di ionizzazione
- A_E = affinità elettronica
- E_D = energia di dissociazione
- E_f = energia liberata nella formazione del solido ionico a partire dagli elementi

$$E_f = E_s + \frac{1}{2} E_D + E_i + A_E + E_r$$

Tramite la quale si ricava:

$$E_r = E_f - (E_s + \frac{1}{2} E_D + E_i + A_E)$$

Il valore di E_r trovato differisce in genere molto poco dal valore calcolato secondo il modello elettrostatico per cui il ciclo di Born-Haber viene abitualmente impiegato per calcolare l'affinità elettronica (grandezza difficilmente misurabile per vie sperimentali).

E_r di un solido è del tipo elettrostatico. Misura la stabilità di un reticolo → L'IMPORTANZA DELL'ENERGIA RETICOLARE

Da quanti Cl^- è circondato ogni Na^+ ? 6

Da quanti Na^+ è circondato ogni Cl^- ? 6

MISURA LA STABILITA' DI UN RETICOLO CRISTALLINO. NON SI MISURA, MA SI CALCOLA. Necessario conoscere la simmetria.

➔ Calcolo dell' E_r di NaCl

Come mostrato nelle Figure 4.1 e 4.3 a e b, nei cristalli di NaCl ogni ione è circondato da sei ioni di segno opposto ad una distanza d , da dodici ioni dello stesso segno ad una distanza $\sqrt{2}d$, da otto ioni di segno opposto a distanza $\sqrt{3}d$, e così via.

Per calcolare l'energia reticolare bisogna tener conto sia dei termini di attrazione che di repulsione, in dipendenza della carica dello ione:

$$E_i = -\frac{6z^2}{4\pi\epsilon_0 d} + \frac{12z^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}d} - \frac{8z^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{3}d} + \dots = -\frac{z^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots \right)$$

Se il cristallo contiene N ioni positivi ed N ioni negativi, il valore dell'energia reticolare sarà dato dalla somma dei contributi di tutti gli ioni all'energia potenziale:

$$E_c = -\frac{Nz^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots \right)$$

(occorre moltiplicare per N e non per $2N$ per evitare di contare due volte l'interazione di ogni singola coppia di ioni)

$$E_r = -M \frac{Nz^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

La somma tra parentesi è stata posta uguale ad M e prende il nome di **costante di Madelung**. Il suo valore è maggiore di 1 e dipende soltanto dal tipo di struttura cristallina e dal **numero di coordinazione** dei singoli ioni (numero di ioni di segno opposto che circondano uno ione). Nella

+ pag 30 a 36, lezione 6

ORDINE DI LEGAME = NUMERO DI DOPPIETTI ELETTRONICI CONDIVISI TRA 2 ATOMI LEGATI

A. LEGAME SINGOLO; ORDINE DI LEGAME = 1 (H:H H:F F:F)

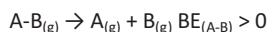
B. LEGAME DOPPIO; ORDINE DI LEGAME = 2 $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} + \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \rightarrow \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}$ oppure $\text{O}=\text{O}$

C. LEGAME TRIPLO; ORDINE DI LEGAME = 3

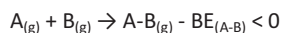
NB: a volte la condivisione di una sola coppia di e- non è sufficiente per raggiungere l'ottetto

Es. O₂ per completarlo mette in compartecipazione 2 coppie di e- (nel caso di N₂ sono necessarie 3 coppie).**ENERGIA (FORZA) DI LEGAME**

➔ Energia necessaria per vincere le forze attrattive tra nuclei legati ed elettroni condivisi. E' sempre **positiva** (processo endotermico); è definita per una mole di molecole in fase gassosa (kJ mol⁻¹; kcal mol⁻¹); è la differenza di energia potenziale tra gli atomi isolati e quelli legati, nel diagramma dell'energia potenziale.



La formazione di un legame è invece un processo esotermico (-BE < 0)



Le energie di legame dipendono dal tipo di atomi legati (nuclei, elettroni, config. elettroniche), inoltre variano leggermente da una molecola all'altra, quindi si riportano delle energie medie.

LA FORZA DEL LEGAME AUMENTA CON LA MOLTEPLICITA', DIMINUISCE CON IL NUMERO DELLE COPPIE SOLITARIE SU ATOMI CONTIGUI (F₂) E DIMINUISCE ALL'AUMENTARE DEL RAGGIO ATOMICO (HF > H-Cl > H-Br > H-I).**LUNGHEZZA DI LEGAME**

Distanza tra i nuclei dei due atomi legati; si riportano lunghezze di legami (in pm) medie. La maggior parte dei raggi atomici viene calcolata in base alla lunghezza del legame covalente. Per la stessa coppia di atomi, un legame multiplo è più corto del legame singolo; l'energia di legame per un legame multiplo è maggiore che per un legame singolo. Un legame doppio non è comunque lungo la metà del legame singolo, perchè la seconda coppia di elettroni condivisi in seguito alla repulsione elettronica indebolisce il secondo legame. Per una data coppia di atomi, se il legame è più forte è anche più corto e viceversa. Consideriamo i legami singoli C-I > C-Br > C-Cl (raggio atomico I > Br > Cl), mentre l'energia di legame varia in modo inverso C-Cl > C-Br > C-I.

ELETTRONEGATIVITA' (χ)

Il legame ionico e il legame covalente sono due modelli limite del legame chimico. In realtà, certi legami possono essere considerati parzialmente ionici e parzialmente covalenti. L'elettronegatività (χ) è la capacità relativa di un atomo legato di attirare verso di sé gli elettroni di legame. **IMPORTANTE:** Si riferisce sempre ad un atomo legato. L'elemento più elettronegativo è il F, seguito da O; il più elettropositivo è il Fr (instabile), seguito dal Cs.

Dipende dalla configurazione elettronica e dalle dimensioni atomiche dell'elemento. Maggiore è la densità elettronica (carica negativa/volume atomico), maggiore è l'elettronegatività dell'elemento.

N.B. l'affinità elettronica invece è l'energia che si libera quando un atomo isolato in fase gassosa forma un anione.

Proprietà periodica: diminuisce lungo i gruppi e aumenta lungo i periodi, in modo inversamente proporzionale ai raggi atomici (raggio piccolo: il nucleo attrae maggiormente gli elettroni di legame).

E' una grandezza che non può essere misurata sperimentalmente, ma può essere calcolata sulla base della definizione operativa che ne viene data.

a) Mulliken $\chi_A \propto \frac{1}{2}(EI + AE)$ Limite: molte AE sono difficili da determinare sperimentalmente!

b) L. PAULING costruì una scala relativa di elettronegatività, attribuendo il valore di elettronegatività massima al F (4,0).

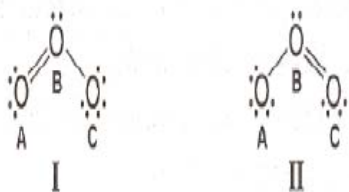
Le due scale presentano comunque lo stesso andamento.

Secondo Pauling, se un legame A-B è apolare, l'energia di legame (EAB) è la media tra le energie dei legami A-A (EAA) e B-B (EBB).

Se invece il legame è POLARE, l'energia di legame è maggiore in seguito all'attrazione elettrostatica dovuta alla disposizione asimmetrica degli elettroni di legame. L'eccesso di energia del legame A-B rispetto alla media tra le energie dei legami A-A e B-B è una misura della differenza di elettronegatività tra A e B e secondo l'equazione

$$(\chi_A - \chi_B)^2 = c (E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB})/2)$$

Posso scrivere due strutture di Lewis per la stessa molecola:



a) OZONO: misure sperimentali ossigeno sono identici, con proprietà semplice e un legame doppio. Quindi, la IBRIDO DI RISONANZA DI DUE RISONANZA). STRUTTURE DI RISONANZA: GLI ATOMI HANNO LA STESSA POSIZIONE RELATIVA, MA DIVERSE POSIZIONI DI COPPIE DI ELETTRONI DI LEGAME E DI ELETTRONI NON CONDIVISI.

mostrano che i due legami ossigeno-intermedie tra quelle di un legame molecola è rappresentata come un STRUTTURE LIMITE (FORME DI

*Le strutture di risonanza non sono reali rappresentazioni di legame: O_3 non varia avanti e indietro dalla struttura I in questo istante alla struttura II nell'istante successivo. La molecola reale è un **ibrido di risonanza**, una media delle forme di risonanza.*

La necessità di più di una struttura di Lewis per rappresentare la molecola di ozono è dovuta alla **delocalizzazione di coppie di elettroni**. In un legame singolo, doppio o triplo, ciascuna coppia di elettroni è attratta dai nuclei dei due atomi legati, e la densità elettronica è massima nella regione tra i nuclei: ciascuna coppia di elettroni è *localizzata*. Ma nell'ibrido di risonanza per O_3 , due delle coppie di elettroni (una coppia di legame e una coppia di non legame) sono *delocalizzate*: la loro densità elettronica è "distribuita" sull'intera molecola.* Ciò dà origine a due legami identici, ciascuno costituito da un legame singolo (la coppia di elettroni localizzata) e un *legame parziale* (il

+ pag 11-12 + da
(lezione 8)

pag 14 in poi!!!

GEOMETRIA DELLE MOLECOLE TEORIA VSEPR

(Valence Shell Electron-pair Repulsion)

La forma tridimensionale delle molecole è importante, ad esempio l'effetto di un farmaco o l'odore di una sostanza dipendono dall'adattamento fisico totale o parziale di una molecola ad un'altra, quindi è importante per capire la reattività delle molecole stesse oltre alla possibilità di determinarne la polarità.

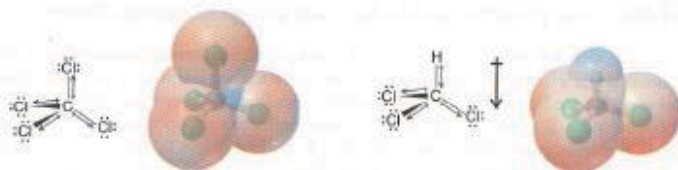
NB: le strutture di Lewis sono solo bidimensionali e ci dicono a quali e quanti atomi, con quanti legami e/o coppie solitarie ogni atomo è legato in una molecola, non dicono nulla sulla disposizione spaziale degli atomi.

- ➔ La teoria VSEPR permette di predire la forma di una molecola basandosi sul fatto che esiste una repulsione elettrostatica tra gruppi di elettroni (legami singoli o doppi o tripli, coppie di elettroni o elettroni singoli), tale per cui ogni gruppo di elettroni in una molecola si sistema nello spazio in modo da minimizzare tale repulsione, cioè più lontano possibile dagli altri (i legami doppi o tripli sono considerati come gruppi di elettroni).

Le previsioni della teoria VSEPR sono in genere in accordo con i dati sperimentali spettroscopici. Quando due, tre, quattro, cinque o sei atomi si legano all'atomo centrale, allora si possono avere **5 geometrie possibili**, in cui le zone ad elevata densità elettronica occupano più spazio possibile: lineare; **piramide trigonale**; **tetraedrica**; **bipiramide trigonale**; **ottaedrica**.

Gli angoli di legame sperimentali talvolta sono un po' diversi da quelli teorici che sono "IDEALI" poiché si basano sull'assunzione che i gruppi di elettroni intorno all'atomo centrale siano tutti equivalenti, mentre spesso non è così, quindi nelle molecole "reali" si ha talvolta deviazione dall'angolo ideale.

PREVISIONE DELLA POLARITA' DELLE MOLECOLE



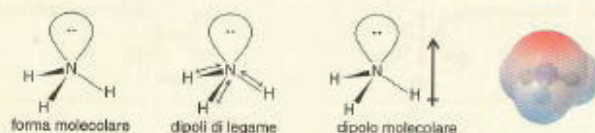
PROBLEMA DI VERIFICA 10.10 Previsione della polarità delle molecole

Problema In base ai valori dell'elettronegatività (χ) e alle loro tendenze periodiche (vedi Figura 9.16), si preveda se ciascuna delle seguenti molecole sia polare e si indichi l'orientamento del dipolo di legame e del dipolo molecolare complessivo quando applicabile:

- (a) Ammoniaca, NH_3 (b) Trifluoruro di boro, BF_3
(c) Solfuro di carbonile, COS (sequenza degli atomi SCO)

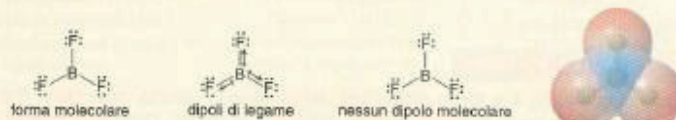
Piano In primo luogo, disegniamo e denominiamo la forma molecolare. Poi, usando i valori relativi dell'elettronegatività, decidiamo sull'orientamento di ciascun dipolo di legame. Infine, vediamo se i dipoli di legame si bilanciano o si rafforzano nell'intera molecola.

Risoluzione (a) Per NH_3 . La forma molecolare è piramidale trigonale. Dalla Figura 9.16 vediamo che N ($\chi = 3,0$) è più elettronegativo di H ($\chi = 2,1$), e quindi i dipoli di legame sono orientati verso N. I dipoli di legame si rafforzano parzialmente e quindi il dipolo molecolare è orientato verso N:



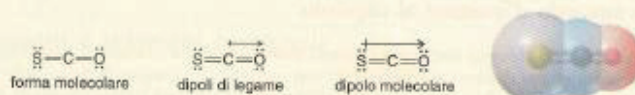
Perciò, l'ammoniaca è polare.

(b) Per BF_3 . La forma molecolare è planare trigonale. F ($\chi = 4,0$), essendo più lontano a destra rispetto a B ($\chi = 2,0$) nel Periodo 2, è più elettronegativo; perciò, ciascun dipolo di legame è orientato verso F. Però, l'angolo di legame è 120° e quindi i tre dipoli di legame si controbilanciano e BF_3 non ha un dipolo molecolare:



Perciò, il trifluoruro di boro è apolare.

(c) Per COS . La forma molecolare è lineare. Con C e S aventi la stessa elettronegatività, il legame $\text{C}=\text{S}$ è apolare, mentre il legame $\text{C}=\text{O}$ è piuttosto polare ($\Delta\chi = 1,0$); quindi è presente un dipolo molecolare netto orientato verso l'atomo di O:



Perciò, il solfuro di carbonile è polare.

PROBLEMA DI APPROFONDIMENTO 10.10 Si indichino i dipoli di legame e il dipolo molecolare, ammesso che esistano, per i seguenti composti: (a) diclorometano (CH_2Cl_2); (b) ossopentafluoruro di iodio (IOF_5); (c) tribromuro di azoto (NBr_3).

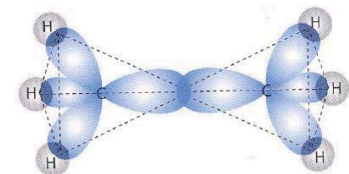
L'energia CHE SI LIBERA quando avviene tale processo si dice ENERGIA DI IBRIDIZZAZIONE. Gli orbitali che si formano si chiamano sp^3 perché derivano da 1 orbitale s e 3 orbitali p e ciascuno di loro ha un carattere $\frac{3}{4}$ p e $\frac{1}{4}$ s. Sono rappresentati ciascuno come costituiti da un lobo piccolo e uno grande e sono orientati a $109^\circ 28'$ tra loro (ibridi tetraedrici).

Altre molecole ibride sp^3 sono NH_3 e H_2O

- SI FORMANO TANTI ORBITALI IBRIDI QUANTI SONO GLI ORBITALI ATOMICI DI PARTENZA.
 - E' possibile l'ibridizzazione di orbitali con energia simile.
 - Il tipo di orbitali ibridi ottenuti dipende dagli orbitali di partenza.
 - sp^3 geometria tetraedrica
 - sp^2 geometria planare con angoli di legame di 120°
 - sp geometria lineare (180°)
- Ad esempio, BF_3 è una molecola triangolare planare con tre legami B-F equivalenti e angoli di legame di 120° . Come nel caso del CH_4 , anche nel caso del B ($[He] 2s^2 2p^1$), un elettrone viene promosso da un orbitale 2s a un orbitale 2p e poi un orbitale s e due orbitali p formano 3 orbitali ibridi equivalenti sp^2 (ciascuno con $\frac{2}{3}$ di carattere p e $\frac{1}{3}$ di carattere s) complanari orientati a 120° tra di loro.
 - Ad esempio, $BeCl_2$ è una molecola lineare con due legami Be-Cl a 180° tra di loro. La configurazione elettronica esterna di Be è $2s^2$, quindi un elettrone viene promosso in un orbitale p e si formano 2 orbitali ibridi sp , con energie equivalenti.
 - Quando si abbia a che fare con elementi appartenenti al 3 periodo, diventa possibile l'ibridizzazione a cui partecipano anche gli orbitali d: vediamo due casi il P (in PCl_5 , bipiramide trigonale) e S (in SF_6 ,ottaedrico).
 - Il C può dare legami singoli (sp^3), legami doppi (sp^2) e legami tripli (sp), quindi può ibridizzarsi sp^3 , sp^2 e sp . Se l'atomo di C è ibrido sp^3 allora forma 4 legami σ utilizzando i 4 orbitali sp^3 ; se è ibrido sp^2 , forma 3 legami σ utilizzando i tre orbitali ibridi sp^2 e un legame π (sovrapposizione laterale) utilizzando l'orbitale 2p non ibridizzato; se è ibrido sp , forma due legami σ utilizzando i due orbitali sp e 2 legami π utilizzando i 2 orbitali 2p non ibridizzati (sempre per un totale di 4 legami).

VEDIAMO ALCUNI ESEMPLI: ETANO, ETENE (ETILENE) E ETINO (ACETILENE).

- ❖ ETANO: C tetraedrico ibridizzato sp^3 : 1 legame σ con il C e 3 legami σ con 1s di H. E' possibile la rotazione intorno al legame σ



- ❖ ETENE (C_2H_4): C ibridizzato sp^2 : i tre orbitali ibridi sp^2 stanno sul piano ad angoli di legame di 120° . Con questi tre orbitali forma un legame σ con l'altro sp^2 dell'altro C, due legami σ con gli orbitali 1s dei due atomi di H. A ogni atomo di C rimane un orbitale 2p perpendicolare al piano: la sovrapposizione laterale dei due orbitali 2p dà origine ad un legame π perpendicolare al piano della molecola. La presenza del legame doppio impedisce la rotazione intorno al legame $C=C$. Tutti gli atomi direttamente legati ad un atomo ibridizzato sp^2 giacciono sullo stesso piano.

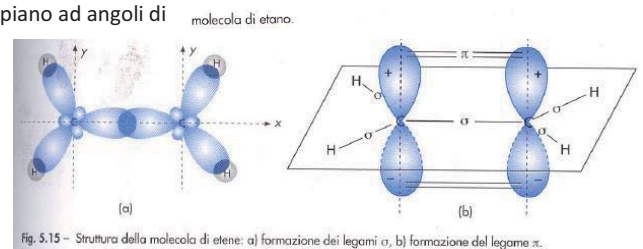


Fig. 5.15 - Struttura della molecola di etene: a) formazione dei legami σ , b) formazione del legame π .

- ❖ ETINO (C_2H_2): C ibridizzato sp : i DUE orbitali ibridi sp stanno SU UNA RETTA (angolo di legame di 180°). Con questi DUE orbitali sp , ogni atomo di C forma UN legame σ con l'altro sp dell'altro C, UN legame σ con l'orbitale 1s di H. A ogni atomo di C rimangono DUE orbitali 2p perpendicolari al piano su cui c'è il legame C-C: la sovrapposizione laterale dei quattro orbitali 2p dà origine DUE legami π perpendicolari al legame C-C. La presenza del legame triplo impedisce la rotazione intorno al legame $C\equiv C$. Tutti gli atomi direttamente legati ad un atomo ibridizzato sp giacciono sulla stessa retta.

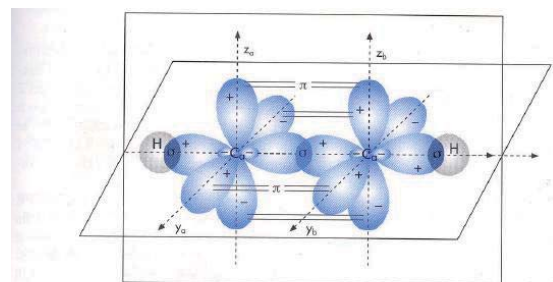
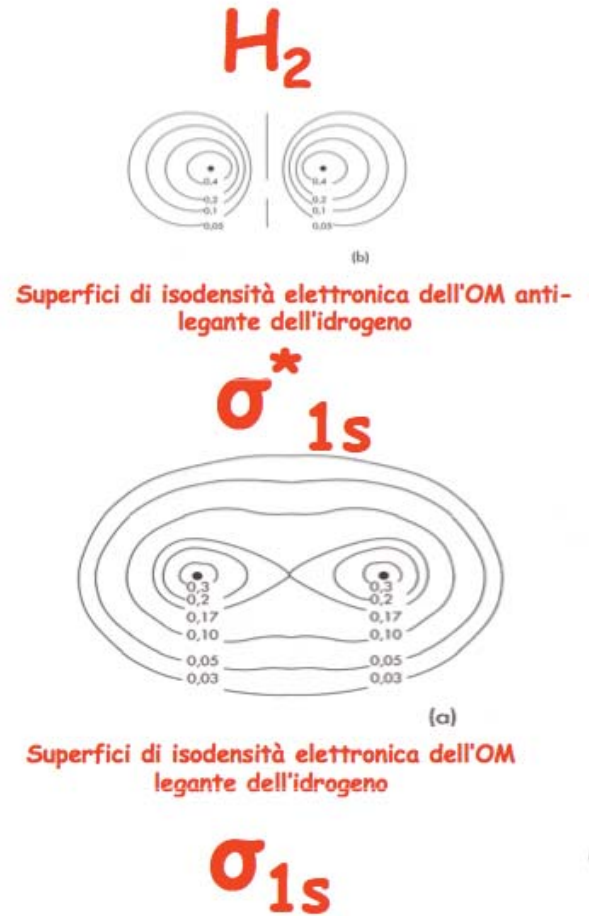
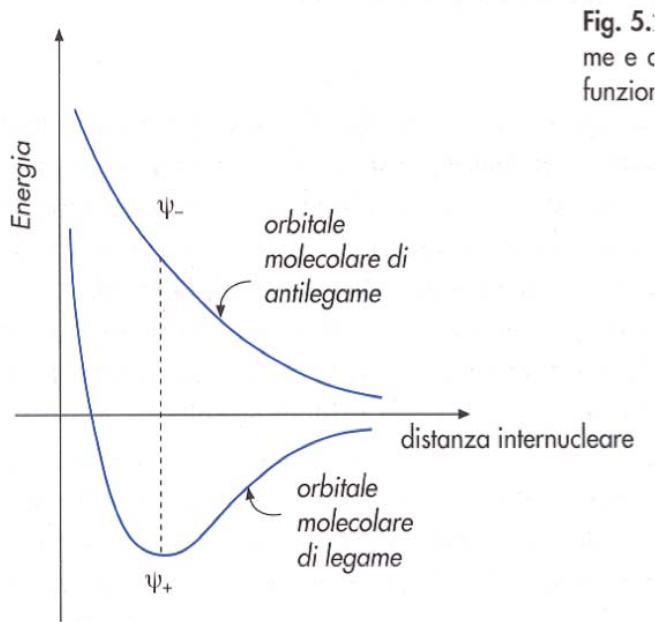


Fig. 5.16 - Struttura della molecola di etino.

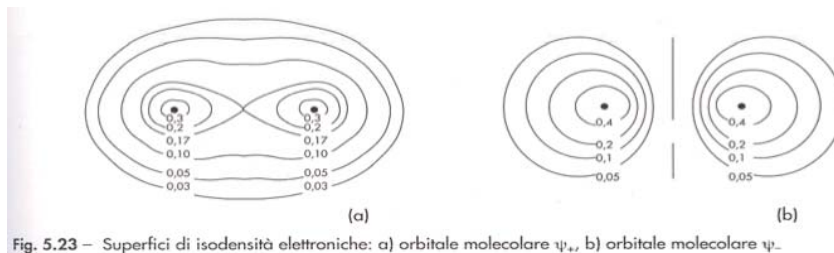
CO₂: C ibrido sp . (pag 30 lezione 9)



FONDAMENTI DELLA TEORIA M.O.

- La combinazione lineare in cui le funzioni d'onda si **sommano** dà origine ad un **ORBITALE MOLECOLARE LEGANTE**, con una regione di elevata densità tra i nuclei, quindi la sovrapposizione tra le onde elettroniche aumenta la probabilità di trovare l'elettrone tra i due nuclei.
- Se, invece, le funzioni d'onda si **sottraggono**, la combinazione lineare dà origine ad un **ORBITALE MOLECOLARE ANTILEGANTE**, che ha un nodo (cioè una zona in cui la probabilità di trovare gli elettroni è nulla) tra i nuclei.

IL NUMERO DI ORBITALI MOLECOLARI CHE SI FORMANO DALLA COMBINAZIONE LINEARE DEGLI ORBITALI ATOMICI E' UGUALE AL NUMERO DEGLI ORBITALI ATOMICI.



H_2

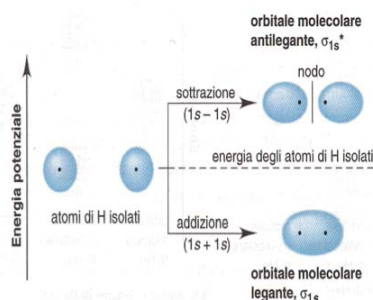
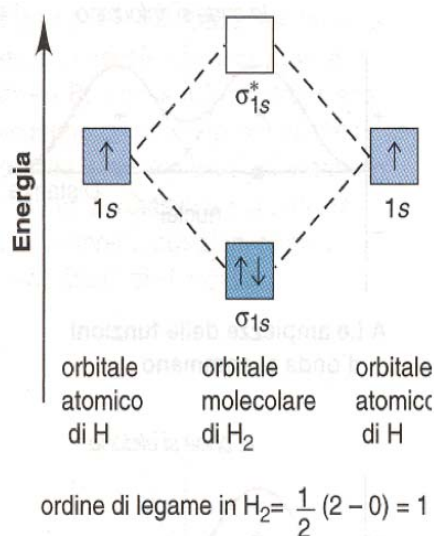
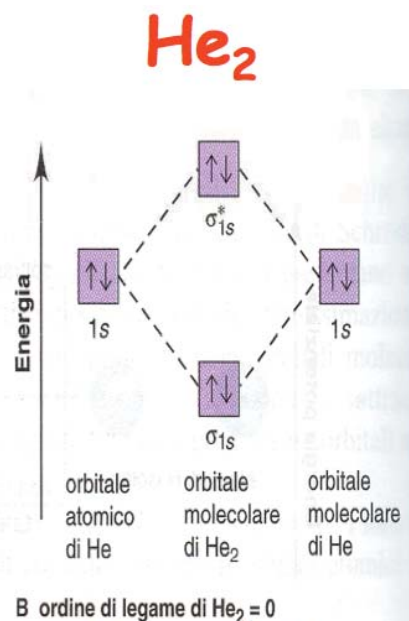


Figura 11.14 Superfici di contorno ed energie degli orbitali molecolari leganti e antileganti in H_2 . Quando due orbitali atomici $1s$ di H si combinano, essi formano due orbitali molecolari di H_2 . L'orbitale molecolare legante (σ_{1s}) si forma dall'addizione degli orbitali atomici e ha un'energia inferiore a quella degli orbitali atomici perché la maggior parte della sua densità elettronica risiede tra i nuclei (rappresentati come punti). L'orbitale molecolare antilegame (σ^*_{1s}) si forma dalla sottrazione degli orbitali atomici e ha un'energia superiore perché esiste un nodo tra i nuclei e la maggior parte della densità elettronica risiede all'esterno della regione internucleare.



1:



17

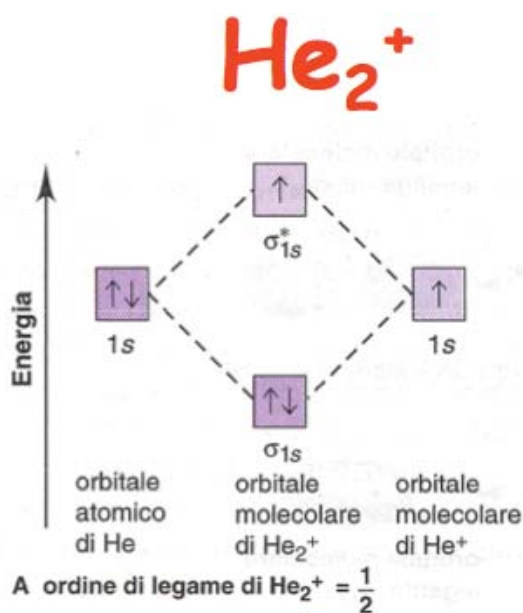
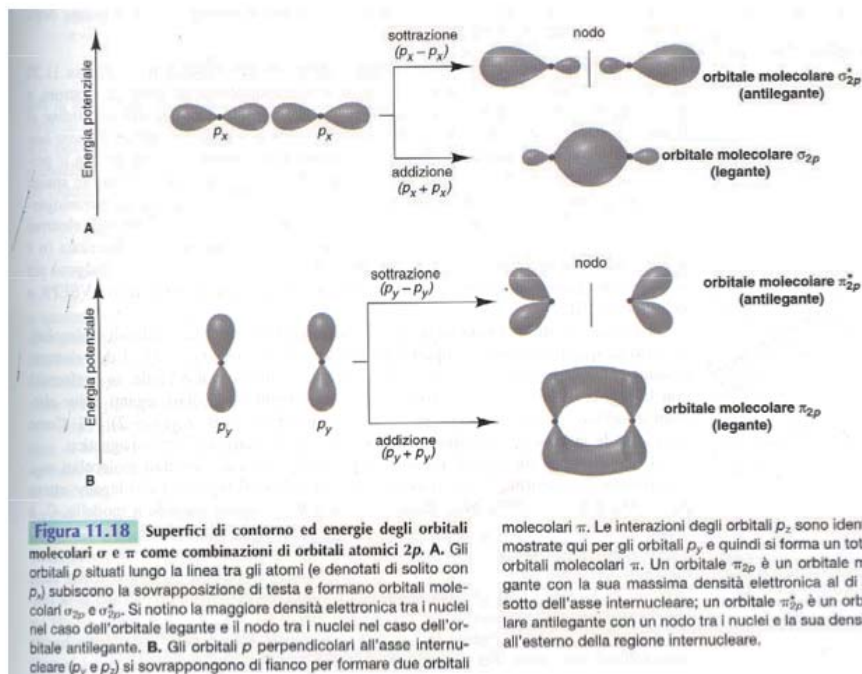


Figura 11.16 Diagrammi degli orbitali molecolari per He₂⁺ e He₂. **A.** In He₂⁺, tre elettroni entrano in orbitali molecolari in ordine di energia crescente per dare un orbitale molecolare σ_{1s} pieno e un orbitale molecolare σ^*_{1s} semipieno. L'ordine di legame pari a $\frac{1}{2}$ implica che He₂⁺ esiste. **B.** In He₂, i quattro elettroni di valenza riempiono sia l'orbitale molecolare σ_{1s} sia l'orbitale molecolare σ^*_{1s} , quindi non c'è stabilizzazione netta (ordine di legame = 0).

16

MOLECOLE BIATOMICHE OMONUCLEARI (X_2) DI ELEMENTI DEL II PERIODO (blocco p).

Quando intervengano alla formazione del legame anche degli orbitali p, allora si può avere la formazione di legami π ; inoltre, ci sono due casi limite: gli orbitali 2s e 2p hanno energie abbastanza diverse, quindi non si mescolano (O_2 , F_2 , Ne_2); gli orbitali 2s e 2p hanno energie vicine (si mescolano, cioè ci può essere una inversione dei livelli energetici molecolari: N_2 , C_2), questo può accadere quando ci sono meno elettroni (nell'atomo di C ci sono 4 elettroni esterni, l'O ne ha 6) per cui essi risentono meno delle repulsioni elettroniche.



molecolari π . Le interazioni degli orbitali p_z sono identiche a quelle mostrate qui per gli orbitali p_y e quindi si forma un totale di quattro orbitali molecolari π . Un orbitale π_{2p} è un orbitale molecolare legante con la sua massima densità elettronica al di sopra e al di sotto dell'asse internucleare; un orbitale π_{2p}^* è un orbitale molecolare antilegante con un nodo tra i nuclei e la sua densità elettronica all'esterno della regione internucleare.

MOLECOLE BIATOMICHE OMONUCLEARI (X_2) DI ELEMENTI DEL II PERIODO (blocco p).

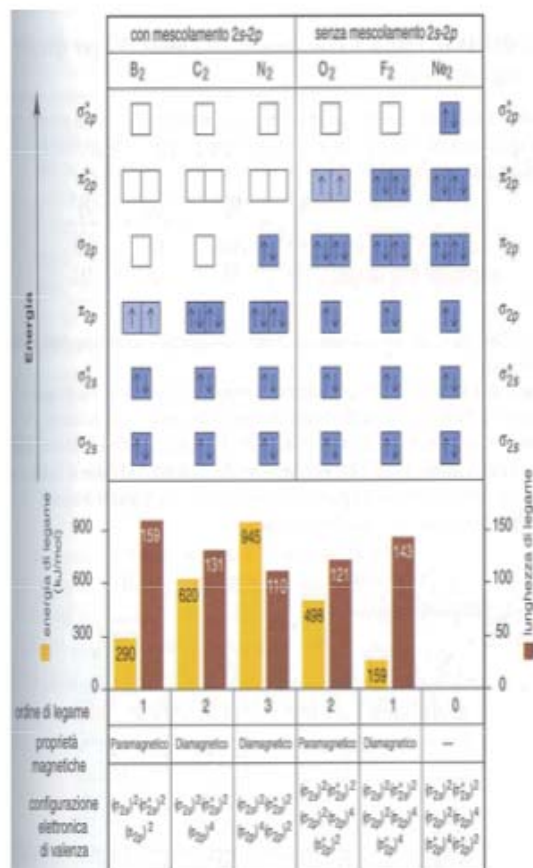


Figura 11.20 Occupazione degli orbitali molecolari e proprietà molecolari per B_2 e Ne_2 . Sono mostrate la sequenza di orbitali molecolari e le loro popolazioni elettroniche per le molecole biatomiche omonucleari degli elementi del blocco p del Periodo 2 (Gruppi 3A(13)–8A(18)). L'energia di legame, la lunghezza di legame, l'ordine di legame, le proprietà magnetiche e la configurazione elettronica di valenza sono indicati sotto i diagrammi degli orbitali. Si noti la correlazione tra ordine di legame ed energia di legame, entrambi in relazione inversa con la lunghezza di legame.

B_2 e F_2 hanno ordine di legame uguale a 1, ma l'energia di legame di F_2 è minore.

PERCHE'?

MOLECOLE CON DELOCALIZZAZIONE ELETTRONICA

Nel caso di molecole con più di due atomi, la forma degli orbitali molecolari si complica e non può essere rappresentata facilmente in modo figurativo, però la teoria M.O. spiega bene la delocalizzazione elettronica. Infatti, presuppone che si formino degli orbitali molecolari che appartengono a tutta la molecola e quindi automaticamente gli elettroni sono delocalizzati su tutta la molecola.

Quando avevamo parlato della teoria VB, avevamo fatto ricorso alle strutture di risonanza. (O₃, C₆H₆, CO₃²⁻...)

MOLECOLE CON DELOCALIZZAZIONE ELETTRONICA

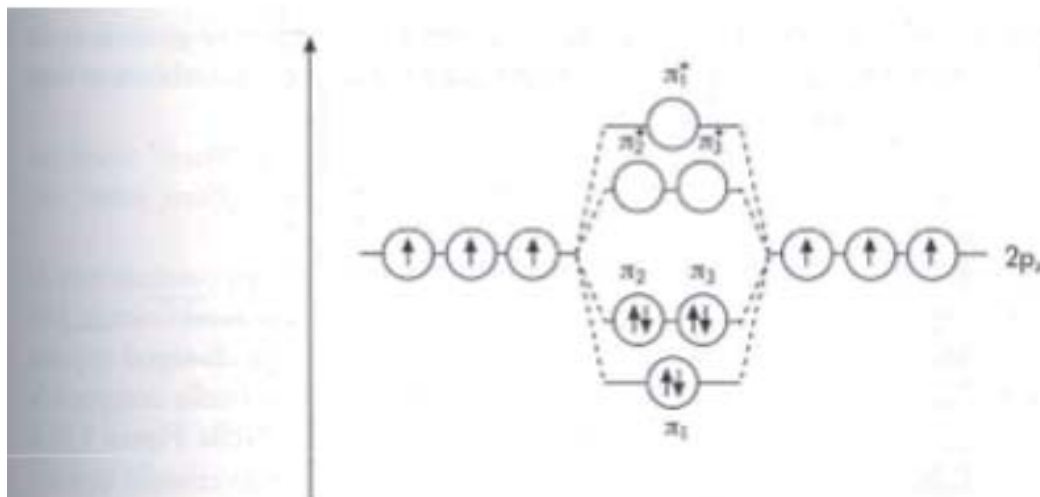


Fig. 5.36 - Livelli energetici degli orbitali molecolari π del benzene.

La Figura 5.37 mostra le superfici limite dei tre orbitali molecolari π di legame. Soltanto l'orbitale di legame a più bassa energia, π_1 , abbraccia tutti e sei gli atomi di carbonio.

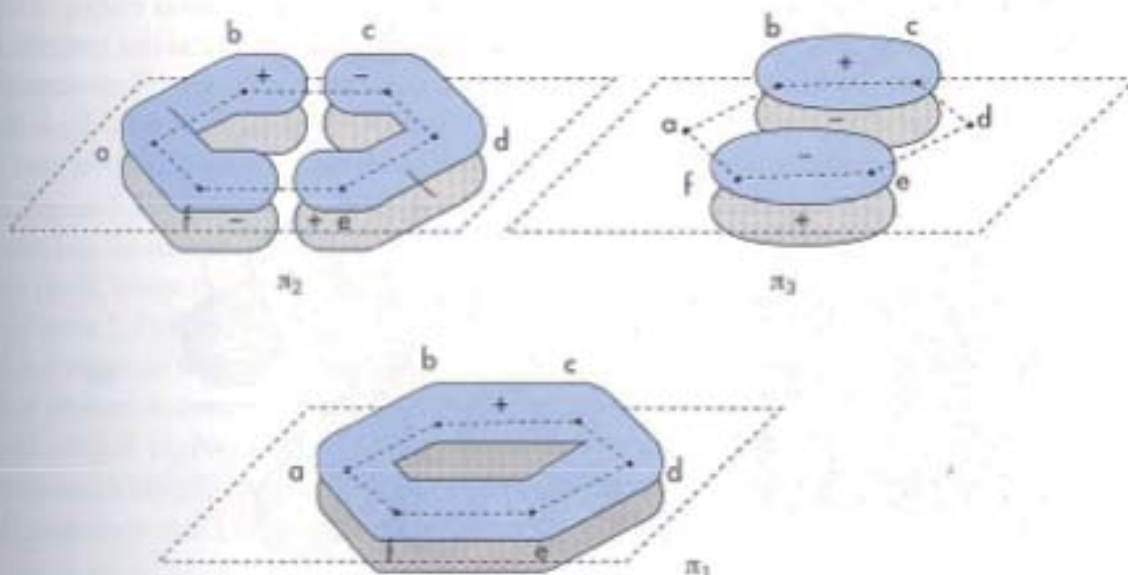
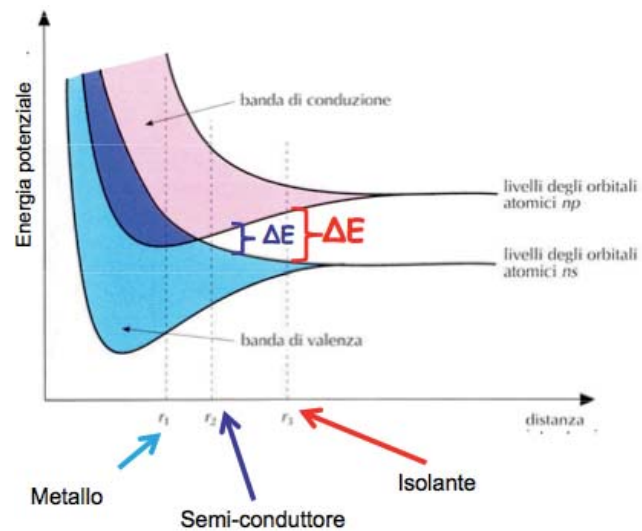


Fig. 5.37 - Orbitali molecolari π di legame del benzene.

L'ENERGIA POTENZIALE DELLE
BANDE DIPENDE DALLA DISTANZA
INTERATOMICA



Dalla sovrapposizione di orbitali s, p, d si formano bande s, p, d. Poiché le bande hanno un'estensione finita, tra le varie bande vi possono essere delle zone di separazione in cui non cade alcun orbitale, si tratta di LACUNE DI ENERGIA; in altri casi vi può essere la sovrapposizione tra bande.

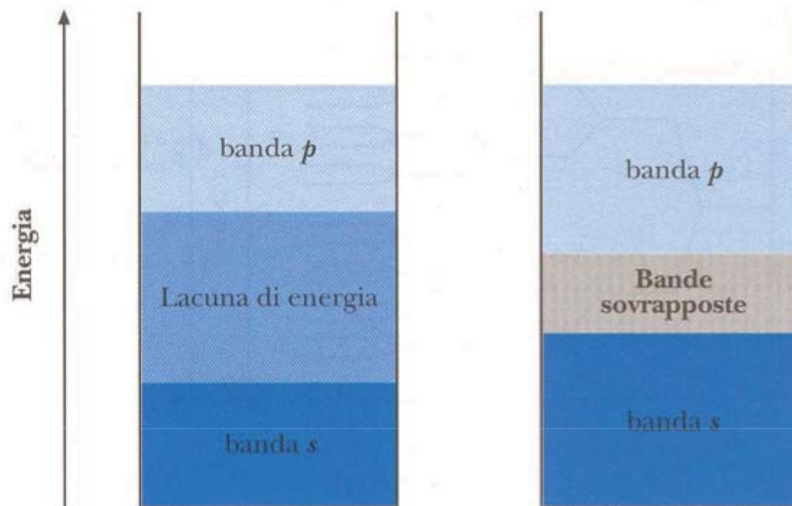


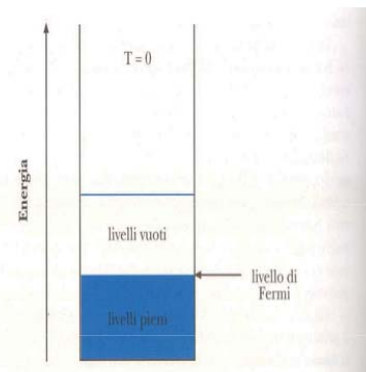
FIGURA 17-3

A seconda della estensione che compete alle singole bande, queste ultime possono essere separate da delle lacune di energia, oppure vi può essere sovrapposizione tra loro.

Non tutti i livelli energetici disponibili sono occupati nei metalli: allo zero assoluto (0 K) è completamente occupata la metà inferiore dei livelli disponibili, quindi il più alto livello energetico occupato si trova a metà della banda e si chiama livello di Fermi. C'è una distribuzione degli elettroni intorno al livello di Fermi, che indica che la popolazione degli elettroni è nulla per energie molto maggiori del livello di Fermi.

FIGURA 17-4

Una banda parzialmente occupata. Allo zero assoluto, solo la metà inferiore dei livelli (orbitali) disponibili è occupata dagli elettroni. Il livello occupato a più elevata energia prende il nome di livello di Fermi.



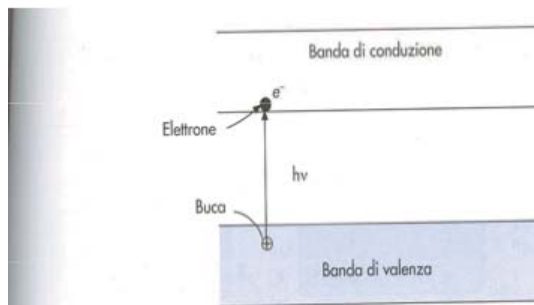
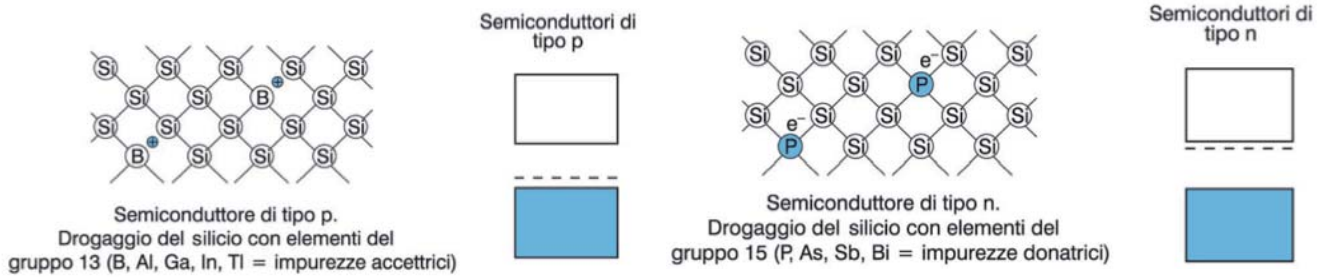


Fig. 5.45 - Creazione della coppia buca-elettrone in un semiconduttore.

La conducibilità elettrica di un semiconduttore intrinseco è dovuta quindi al contributo di due diversi portatori di carica, gli elettroni nella banda di conduzione e le buche nella banda di valenza. Sotto l'effetto di un campo elettrico buche ed elettroni migreranno in direzioni opposte, sebbene il movimento delle buche sia apparente poiché in realtà le loro posizioni vengono continuamente occupate dagli elettroni vicini che lasciano a loro volta una carica positiva, come mostrato nella Figura 5.46.

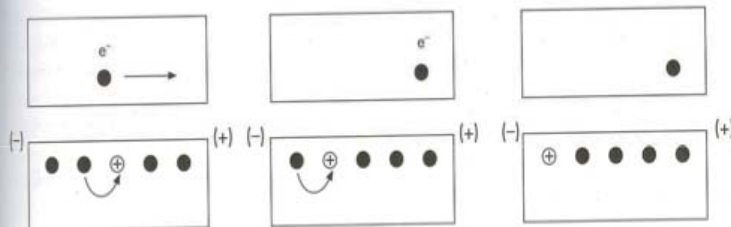
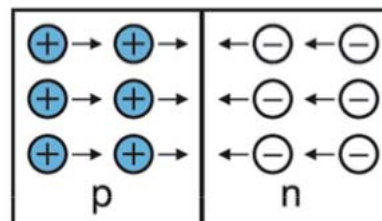


Fig. 5.46 - Movimento di cariche in un semiconduttore.

IMPORTANZA TECNOLOGICA DEI SEMICONDUTTORI

I semiconduttori n e p sono importanti nell'elettronica. Molti dispositivi elettronici funzionano in base alle proprietà elettroniche di una giunzione p-n, che è la ZONA DI CONTATTO TRA UN SEMICONDUTTORE DI TIPO p ED UN SEMICONDUTTORE DI TIPO n. Le proprietà di tale giunzione vengono sfruttate per favorire in passaggio di corrente in una sola direzione.

1. In una giunzione p-n (sopra), sono elettricamente neutri sia l'intero sistema, sia ciascun semiconduttore. In essa, si verifica LA DIFFUSIONE SPONTANEA di elettroni dal semiconduttore n al p e viceversa, le lacune elettroniche diffondono dal p all'n.
2. A causa della diffusione, si crea nella giunzione un eccesso di carica positiva nel semiconduttore n ed un eccesso di carica negativa nel p: il sistema è complessivamente neutro, mentre ciascun semiconduttore non lo è più.



LO STATO GASSOSO

Le sostanze allo stato gassoso non hanno né forma né volume proprio, ma occupano tutto lo spazio disponibile.

L'aria ha una composizione approssimata: O₂ (20%) N₂ (80%)

O₃: protegge dalle radiazioni solari (buco nell'ozono); a livello della terra è un inquinante atmosferico; NO_x: prodotti dai motori a combustione, inquinanti CO: velenoso; incolore, inodore.

CO₂: prodotta dai processi di combustione; assorbe radiazione IR: riscaldamento terrestre. Respirazione: $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 12H_2O$ Fotosintesi: $6CO_2 + 12H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$

Gas industriali importanti: CH₄ (giacimenti naturali, combustibile per usi domestici):

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

NH₃ si ottiene per sintesi dalla reazione

$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$; utilizzata per la sintesi di fertilizzanti ed esplosivi.

Cl₂: si ottiene per elettrolisi dell'acqua di mare; usato come sbiancante e disinfettante; è un gas tossico.

O₂: si ottiene per distillazione frazionata dell'aria liquefatta.

C₂H₄ (etilene) si ottiene dal petrolio; usato nella sintesi delle materie plastiche (PE: polietilene, buste di plastica).

Mentre dal punto di vista chimico (reattività) i gas si comportano in modo diverso, il loro comportamento fisico è molto simile.

- **VOLUME:** le molecole di gas che sono in costante moto termico occupano tutto il volume disponibile. Il loro volume dipende fortemente dalla pressione e dalla T.
- **VISCOSITA'** molto bassa: i gas fluiscono facilmente attraverso i tubi ed effluiscono attraverso i fori: pericolo di perdite di gas.
- **DENSITA'** bassa: O₂ 1.3 g/L; H₂O(l) 1 g/mL; NaCl 2.2 g/mL. Al diminuire della T, la densità aumenta, perché il volume diminuisce.
- **MISCIBILITA' COMPLETA:** i gas si possono mescolare in ogni proporzione, mentre liquidi e solidi no.

LE MOLECOLE GASSOSE SONO MOLTO PIU' DISTANTI L'UNA DALL'ALTRA E PIU' LIBERE DI MUOVERSI CHE IN UN LIQUIDO O UN SOLIDO.

PRESSIONE è data dagli urti delle particelle di gas su una superficie: $\text{forza/superficie} = \text{massa} \times \text{accelerazione} / \text{superficie}$

1 Pa = 1 N/m²

1 bar = 10⁵ Pa

1 atm = 101,325 Pa = 1,01325 × 10⁵ Pa 1 atm = 760 mmHg

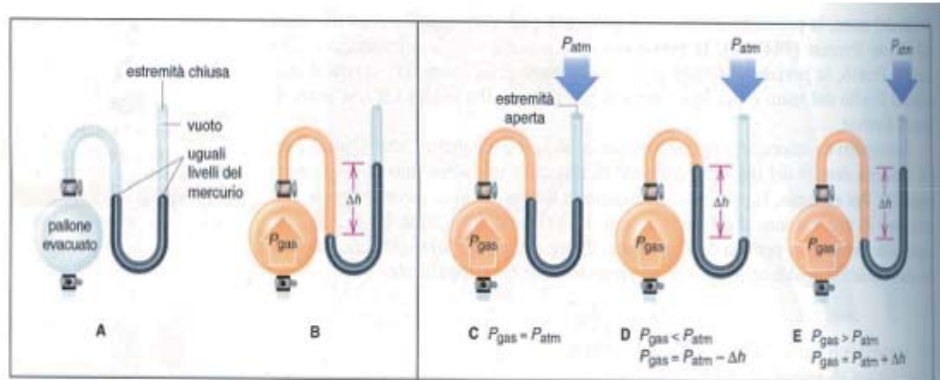


Figura 5.4 Due tipi di manometro. **A.** In un manometro a tubo chiuso collegato a un recipiente in cui è stato fatto il vuoto i livelli del mercurio nei due rami sono uguali. **B.** Un gas esercita una pressione sul mercurio nel braccio collegato al recipiente, il dislivello del mercurio tra i due rami (Δh) è assunto come misura della

pressione del gas. **C-E.** Un manometro a tubo aperto (o ad aria libera) in cui la pressione del gas è uguale alla pressione atmosferica (**C**), la pressione del gas è minore della pressione atmosferica (**D**), e la pressione del gas è maggiore della pressione atmosferica (**E**).

Tabella 5.2 Unità di misura della pressione di uso comune

Unità	Pressione atmosferica	Campo scientifico
pascal (Pa); kilopascal (kPa) atmosfera (atm)	1,01325 × 10 ⁵ Pa; 101,325 kPa 1 atm*	unità SI; fisica, chimica unità di uso vietato nei Paesi dell'Unione Europea, ma ancora ampiamente usata; chimica
millimetro di mercurio (mmHg)	760 mmHg*	unità ammessa tra le unità fuori SI; chimica, medicina, biologia
bar	1,01325 bar	unità ammessa tra le unità fuori SI; meteorologia, chimica, fisica

* Questo valore è esatto; nei calcoli si usano tante cifre significative quante sono necessarie.

$$1 \text{ mmHg} = \frac{1}{760} \text{ atm} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ atm} = \frac{101,325}{760} \text{ kPa} = 133,322 \text{ Pa}$$

2) LEGGE DI CHARLES O LEGGE ISOBARA (o prima legge di Gay- Lussac)

A pressione costante, il volume occupato da una quantità fissa di gas è proporzionale alla T assoluta (K)

$$[P,n=\text{cost.}] V \propto T \quad V/T = \text{costante}$$

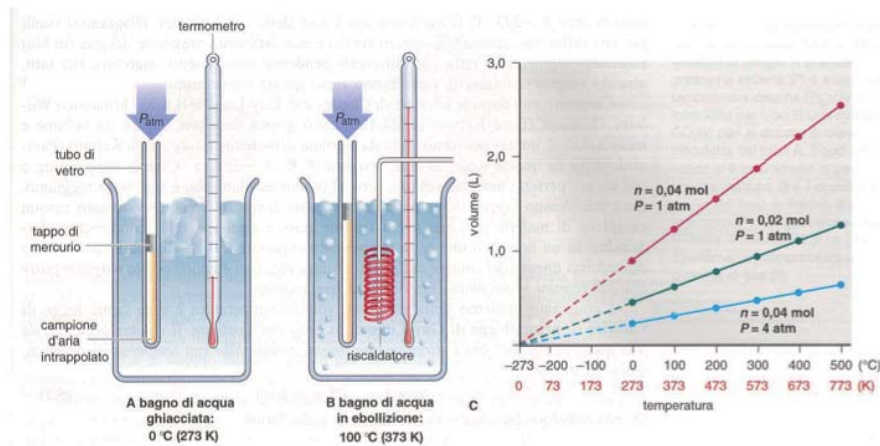


Figura 5.6 La relazione tra volume e temperatura di un gas. A pressione costante, il volume di una data quantità di gas è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta. Una quantità fissa di gas (aria) è intrappolata sotto un piccolo tappo di mercurio a pressione fissa. Il campione viene immerso in un bagno di acqua ghiacciata (A) e in un bagno di acqua in ebollizione (B). All'aumentare della temperatura, il volume del gas aumenta (C). Le tre linee (seg-

menti di retta) rappresentano l'effetto della quantità (n) di gas (si confrontino la linea rossa e la linea verde) e della pressione (P) del gas (si confrontino la linea rossa e la linea blu). Le linee tratteggiate estrapolano i dati a temperature inferiori. Per qualsiasi quantità di un gas perfetto a qualsiasi pressione, il volume, in teoria, è zero alla temperatura di $-273,15^\circ\text{C}$ (0 K).

Allo zero assoluto (0 K = $-273,15^\circ\text{C}$, il volume del gas si annullerebbe, ma è impossibile che la materia abbia un volume nullo!

Non è possibile raggiungere lo zero assoluto, ma solo avvicinarvisi il più possibile ($1 \cdot 10^{-9}$ K).

NEI CALCOLI SULLE LEGGI DEI GAS BISOGNA UTILIZZARE LA T IN K. $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

3) Il legge di Gay - Lussac o LEGGE ISOCORA (a $V = \text{cost.}$)

$$[V,n=\text{cost.}]$$

$$P/T = \text{costante}$$

$$P \propto T$$

LE LEGGI DEI GAS: il principio di Avogadro.

Ad una certa T e P, il volume occupato da un gas è proporzionale alle moli di gas: [P e T fisse] $V \propto n$

$$V/n = \text{costante}$$

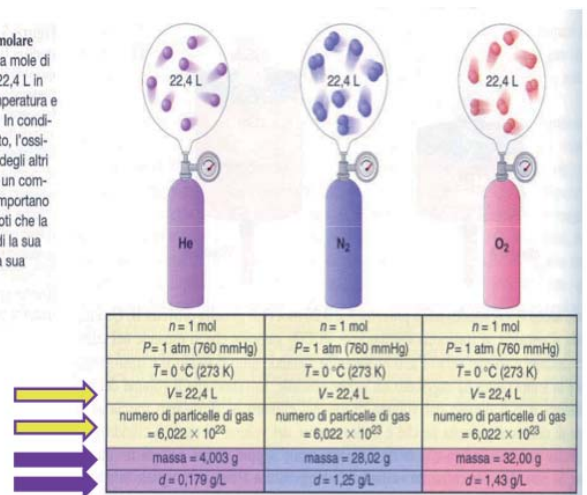
La costante è la stessa per tutti i gas ad una data T e P: quindi, volumi uguali di ogni gas perfetto contengono lo stesso numero di moli, ad una certa T e P.

In condizioni normali [NTP, Normal Temperature and Pressure]: 0°C (273,15 K), 1 atm (760 mmHg), una mole di gas perfetto occupa un volume di 22,414 L (volume molare normale).



Figura 5.7 Un esperimento per studiare la relazione tra volume e quantità di un gas. A una data pressione esterna (P) e a una data temperatura esterna (T), viene introdotta nel tubo B una massa di $\text{CO}_2(\text{s})$ pari al doppio di quella introdotta nel tubo A. Dopo che il solido si è trasformato in gas, il volume del tubo B è il doppio di quello del tubo A. Perciò, a una pressione (P) e a una temperatura (T) fisse, il volume (V) di un gas è direttamente proporzionale alla quantità di gas (n).

Figura 5.8 Volume molare normale (o standard). Una mole di un gas perfetto occupa 22,4 L in condizioni normali di temperatura e pressione (0°C e 1 atm). In condizioni normali, l'elio, l'azoto, l'ossigeno e la maggior parte degli altri gas semplici presentano un comportamento ideale (si comportano come i gas perfetti). Si noti che la massa di un gas, e quindi la sua densità (d), dipende dalla sua massa molare.



Si definisce frazione molare $\chi_i = n_i/n_{\text{tot}}$ ($\%i = \chi_i \cdot 100$). La somma delle frazioni molari è uguale a 1.

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{\text{totale}}} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{H_2}}$$

Poiché la pressione totale è dovuta al numero totale di moli, la pressione parziale del gas A è data dalla pressione totale moltiplicata per la frazione molare di A, X_A :

$$P_A = X_A \times P_{\text{totale}} \quad (5.12)$$

L'Equazione 5.12 è un risultato molto importante. Per vedere che è valida per la miscela di N_2 e H_2 , teniamo presente che $X_{N_2} + X_{H_2} = 1$ per ottenere

$$\begin{aligned} P_{\text{totale}} &= P_{N_2} + P_{H_2} \\ &= (X_{N_2} \times P_{\text{totale}}) + (X_{H_2} \times P_{\text{totale}}) = (X_{N_2} + X_{H_2}) P_{\text{totale}} = 1 \times P_{\text{totale}} \end{aligned}$$

Le leggi dei gas e il tempo atmosferico

Uno degli spettacoli di volo più leggiadri è la danza dei pellicani bianchi mentre si innalzano in frotte, sempre più alti, senza compiere sforzo apparente. Come i piloti d'aliante, gli uccelli sfruttano un «termico», una *particella* (regione tridimensionale) di aria calda che di per sé tende a innalzarsi. Composizione, temperatura e densità dell'atmosfera non sono uniformi, e queste differenze fanno circolare l'aria, creano il vento e disperdono gli inquinanti, rendendo difficile contenere l'inquinamento. L'atmosfera è così grande che le singole particelle di aria possono mantenere al proprio interno condizioni di uniformità. Queste immense masse d'aria sono influenzate solo lentamente dal loro contesto.

Le regioni d'aria più calde di quelle circostanti sono meno dense e si innalzano attraverso il resto dell'atmosfera con il processo che chiamiamo *convezione*. Il movimento verso l'alto raffredda l'aria che lo compie, e da ciò possono scaturire la formazione di nubi e, alla fine, le precipitazioni. D'altra parte il raffreddamento abbassa la pres-

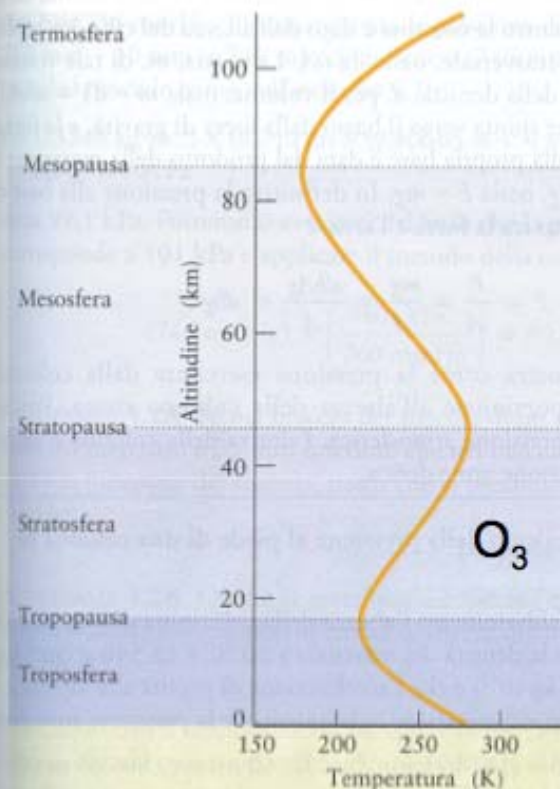
sione, sicché spesso le precipitazioni risultano associate a regioni di bassa pressione atmosferica. La minore pressione fa sì, peraltro, che le masse adiacenti a pressione maggiore fluiscano sotto forma di venti dentro le regioni più rarefatte.

L'atmosfera si considera suddivisa in più regioni, come illustra il diagramma. La regione più bassa prende il nome di *troposfera*, ed è qui che la temperatura diminuisce con l'aumentare dell'altitudine. Tra gli 11 e i 16 km di altitudine si colloca la *tropopausa*, nell'ambito della quale la temperatura si mantiene costante intorno ai -55°C . Oltre i 16 km ha inizio la *stratosfera*, entro la quale la temperatura progressivamente si eleva fino a raggiungere gli 0°C nella *stratopausa*, la regione che si colloca a circa 45 km sul livello del mare. Oltre questa altitudine, nella *mesosfera*, la temperatura ritorna a declinare fino a raggiungere la *mesopausa*. Alla mesopausa segue la *termosfera*, e la temperatura si innalza; alle quote altissime, essa può raggiungere i 1000°C .

Si noti il modo in cui la temperatura viene modificandosi con l'altitudine. In prossimità della superficie terrestre essa si aggira intorno ai 20°C , per poi cadere a -55°C a 15 km di quota e tornare a innalzarsi alle quote superiori. Una delle ragioni per cui la stratosfera è più calda delle regioni inferiori dell'atmosfera risiede nel fatto che la radiazione solare causa alle varie quote reazioni chimiche diverse. Ad esempio, nella stratosfera queste reazioni sfociano in una concentrazione di ozono relativamente stabile che definisce il cosiddetto «strato dell'ozono». Le reazioni che generano l'ozono liberano nel contempo energia e, di conseguenza, la temperatura si innalza con l'altitudine.

Il fatto che la stratosfera sia più calda delle altre regioni comporta che il mescolamento tra l'aria della stratosfera stessa e quella della troposfera avvenga lentamente. L'impulso al mescolamento è infatti piccolo, perché gli strati superiori sono meno densi, e la temperatura più elevata implica una scarsa probabilità che si formino regioni di densità maggiore atte a promuovere il mescolamento. Un'implicazione importante di questa scarsa propensione al mescolamento è che le sostanze chimiche prendono molto tempo per diffondere nella stratosfera, ma poi, quando l'abbiano raggiunta, vi rimangono a lungo, sicché gli inquinanti che minacciano lo strato dell'ozono possono agire per molti anni.

* Sullo strato dell'ozono è possibile saperne di più leggendo il Box 13.3.



Il diagramma della temperatura in funzione dell'altitudine.

1. La pressione è dovuta agli urti delle particelle sulle pareti del recipiente. Maggiore è n , maggiore è la pressione, perché aumentando il numero di particelle, aumenta anche la frequenza degli urti.

2. **Legge di Boyle** ($V \propto 1/P$). Le molecole gassose sono masse puntiformi (punti materiali) separate da spazio vuoto (postulato 1), e quindi, quando la pressione esercitata sul campione di gas aumenta a temperatura costante, la distanza reciproca delle molecole diminuisce, e il volume del campione diminuisce. La pressione esercitata dal gas aumenta simultaneamente perché, al diminuire del volume del gas, diminuiscono le distanze tra le molecole gassose e le pareti del recipiente e tra le pareti stesse; perciò, gli urti diventano più frequenti (Figura 5.14). Il fatto che i liquidi e i solidi siano pressoché incompressibili significa che è piccolissimo lo spazio libero tra le molecole dei liquidi o dei solidi.

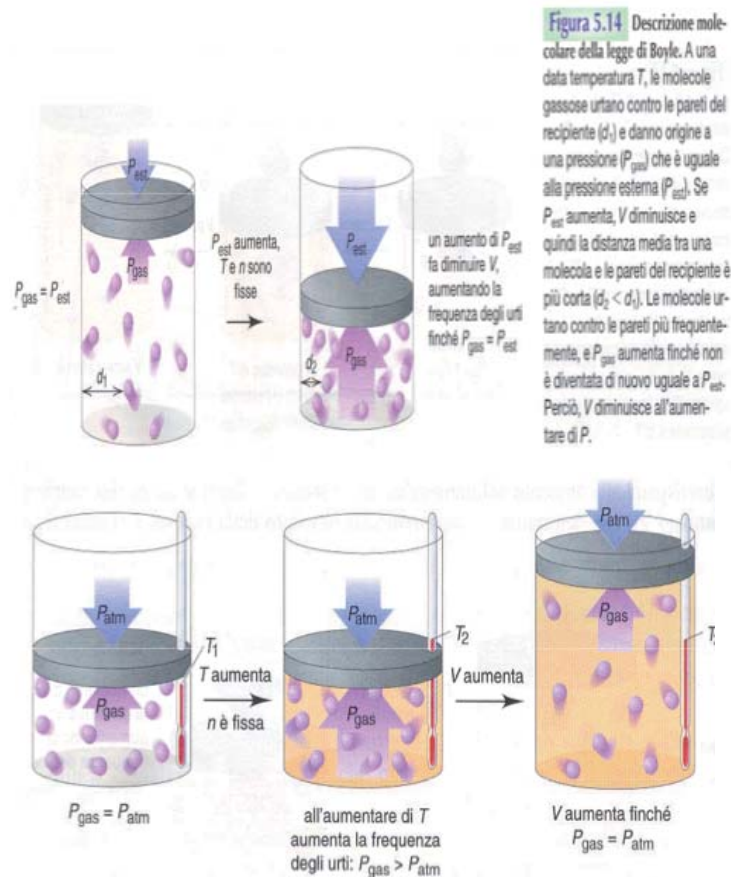


Figura 5.15 Descrizione molecolare della legge di Dalton delle pressioni parziali. Un sistema stantuffo-cilindro contenente 0,30 mol di gas A alla pressione di 0,50 atm è collegato a un recipiente di volume fisso contenente 0,60 mol di gas B alla pressione di 1,0 atm. Quando lo stantuffo viene abbassato a temperatura fissa, il gas A è spinto nel recipiente del gas B, i due gas si mescolano, e la nuova pressione totale, 1,5 atm, è uguale alla somma delle pressioni parziali, che è in relazione con la nuova quantità totale di gas, 0,90 mol. Perciò, ciascun gas subisce una frazione del totale degli urti in relazione con la sua frazione del numero totale di molecole (mol), che è uguale alla sua frazione molare.

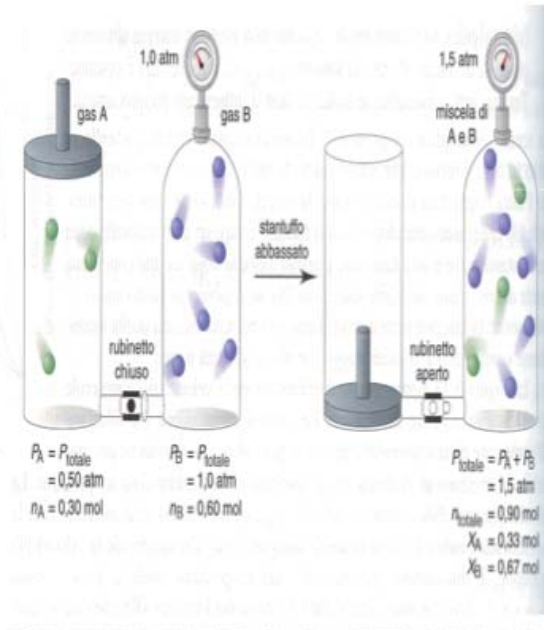


Figura 5.16 Descrizione molecolare della legge di Charles. A una data temperatura (T_1), $P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}}$. Quando la temperatura del gas viene innalzata a T_2 , le molecole si muovono più velocemente e urtano contro le pareti del recipiente più frequentemente, con un conseguente aumento di P_{gas} . Ciò fa aumentare V e quindi le molecole urtano meno frequentemente, finché P_{gas} non è ritornata uguale a P_{atm} . Perciò, V aumenta all'aumentare di T .

25

Figura 5.17 Descrizione molecolare della legge di Avogadro. A una data temperatura (T), una certa quantità (n) di gas dà origine a una pressione (P_{gas}) uguale a P_{atm} . Quando si aggiunge altro gas, n aumenta, e quindi gli urti contro le pareti diventano più frequenti e P_{gas} aumenta. Ciò determina un aumento di V finché non si ristabilisce la condizione $P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}}$. Perciò, V aumenta all'aumentare di n .

26

L'energia cinetica è proporzionale alla T, quindi si può scrivere che $\bar{E}_k = \text{costante} \times T$.

In particolare, $\bar{E}_k = 1/2 \text{ massa} \times \bar{u}^2$ e $\bar{u} = \sqrt{3RT/M}$ quindi:

$$\bar{E}_k = 1/2 \text{ massa} \times 3 (R/M)T = 3/2 (R/N_A) \times T$$

dove R = cost. dei gas perfetti, $N_A = n^\circ$ di Avogadro.

Quindi la T è in relazione con l'energia media del moto molecolare.

Es. quando riscaldiamo un campione misurando la T con un termometro, osserviamo che la T aumenta: tale osservazione MACROSCOPICA è la conseguenza dell'effetto MICROSCOPICO della T sulle particelle che aumentano la propria energia cinetica media.

Velocità cinetica media di 1 mole di gas perfetto $\bar{E}_k = 3/2 \times R \times T$

Velocità cinetica media di 1 molecola di gas perfetto $\bar{E}_k = 3/2 \times R/N_A \times T = 3/2 \times k_B \times T$

$k_B = \text{cost. di Boltzmann} = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} / 6.022 \times 10^{23} \text{ mol} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

La temperatura di un gas (grandezza macroscopica) è quindi collegata alla velocità delle particelle microscopiche: a maggiore T si ha una maggiore \bar{E}_k .

EFFUSIONE E DIFFUSIONE (Legge di Graham)

L'effusione è il processo per cui un gas fuoriesce dal recipiente attraverso un piccolo orifizio, trasferendosi in uno spazio in cui è stato fatto il vuoto (o comunque è presente una minore pressione).

→ Thomas Graham scoprì che la velocità di effusione è inversamente proporzionale alla radice quadrata della densità del gas. La velocità di effusione è il numero di molecole (moli) che effondono nell'unità di tempo.

velocità di effusione $\propto \frac{1}{\sqrt{M}}$ molecole di ossigeno, che sono più pesantemente più lente.

L'argon (Ar) ha una massa molare minore di quella del cripton (Kr) e quindi la sua velocità di effusione è maggiore di quella del cripton. Perciò, il rapporto delle velocità è

$$\frac{\text{velocità}_{Ar}}{\text{velocità}_{Kr}} = \frac{\sqrt{M_{Kr}}}{\sqrt{M_{Ar}}} \quad \text{ossia, in generale,} \quad \frac{\text{velocità}_A}{\text{velocità}_B} = \frac{\sqrt{M_B}}{\sqrt{M_A}} \quad (5.14)$$

Poiché la densità del gas è proporzionale alla massa molare:

LA VELOCITA' DI EFFUSIONE DI UN GAS E' INVERSAMENTE PROPORZIONALE ALLA RADICE QUADRATA DELLA SUA MASSA MOLARE. AD UNA DATA T E P, IL GAS PIU' LEGGERO EFFONDE PIU' VELOCEMENTE PERCHE' LA VELOCITA' PIU' PROBABILE DELLE SUE MOLECOLE E' MAGGIORE, QUINDI FUGGE UN MAGGIOR NUMERO DI MOLECOLE PER UNITA' DI TEMPO.

La **diffusione** è il movimento di un gas attraverso un altro gas. Anche la velocità di diffusione segue la legge di Graham ($v \propto 1/\sqrt{M}$). Il principio è lo stesso dell'effusione: le molecole più leggere hanno velocità quadratiche medie maggiori e quindi percorrono un cammino maggiore in un certo intervallo di tempo.

La legge di Graham è usata anche per determinare la massa molare di un gas sconosciuto, X, confrontando la sua velocità di effusione con quella di un gas noto, quale He:

$$\frac{\text{velocità}_X}{\text{velocità}_{He}} = \frac{\sqrt{M_{He}}}{\sqrt{M_X}}$$

Elevando al quadrato entrambi i membri e risolvendo rispetto alla massa molare di X, otteniamo

$$M_X = M_{He} \times \left(\frac{\text{velocità}_{He}}{\text{velocità}_X} \right)^2$$

Nel caso di due gas a uguali pressioni, quali NH_3 e HCl , che si muovono l'uno attraverso l'altro o attraverso una miscela di gas, quale l'aria, si trova

$$\frac{\text{velocità}_{NH_3}}{\text{velocità}_{HCl}} = \sqrt{\frac{M_{HCl}}{M_{NH_3}}}$$

GAS REALI: EQUAZIONE DI STATO DI VAN DER WAALS (CORREZIONE DELL'EQ. DEI GAS PERFETTI)

Corregge in AUMENTO la pressione misurata, tenendo conto delle attrazioni intermolecolari.

Corregge in DIMINUIZIONE il volume misurato, tenendo conto del volume non più trascurabile delle molecole.

J. van der Waals trovò tale equazione:

1. a e b sono numeri positivi determinati sperimentalmente, tipici di ogni gas: **COSTANTI DI VAN DER WAALS**.
2. 2.a dipende dalla struttura elettronica delle particelle di gas, che quindi determina il tipo di attrazioni intermolecolari. Per un gas perfetto: $a = 0$
3. b è in relazione con il volume molecolare. Per un gas perfetto: $b = 0$
4. In condizioni ordinarie (bassa P), l'equazione di van der Waals diventa quella dei gas perfetti!

LA LIQUEFAZIONE DEI GAS

- ❖ Quando un gas si trova a basse T e P elevate, non si possono trascurare le forze intermolecolari, quindi si può avere la LIQUEFAZIONE, un passaggio di stato da gas a liquido.
- ❖ Ogni sistema gassoso è caratterizzato da una temperatura critica T_c : a $T > T_c$ il gas non può essere liquefatto aumentando la P.
- ❖ VAPORE: è un aeriforme che si trova al di sotto della sua T_c (può essere liquefatto a quella T aumentando la pressione: ad esempio, vapor acqueo).
- ❖ GAS: è un aeriforme che si trova al di sopra della sua T_c (non può essere liquefatto a quella T: esempio O_2 dell'aria.)

LA LIQUEFAZIONE DEI GAS: DIAGRAMMA (ISOTERME) DI ANDREWS

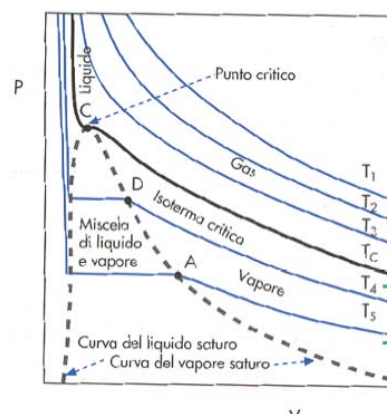


Fig. 7.11 - Diagramma di Andrews: rappresentazione della variazione P-V a varie temperature per il diossido di carbonio.

PV = cost. (Isoterme di Boyle: si comporta da gas non va vapore $T > T_c$)

$T = T_c$ Isoterma critica: esiste un punto critico (P_c e V_c) a cui il vapore inizia a liquefare.

$T < T_c$: liquefazione per compressione

Concludendo, il diagramma presenta quattro comportamenti diversi:

- a) al di sopra della isoterma critica si nota un comportamento da gas (isoterme a T_1 , T_2 e a T_3);
- b) al di sotto della isoterma critica e a destra della campana (isoterme a T_4 e a T_5), si ha un comportamento tipico da vapore e nei punti A e D inizia la sua liquefazione;
- c) all'interno della campana tratteggiata, che presenta un massimo in C, esiste la miscela vapore-liquido;
- d) al di fuori della campana e al di sotto del ramo di sinistra dell'isoterma critica, si osserva un andamento delle curve che è tipico di un liquido.

Energia potenziale: aumenta
Energia cinetica: diminuisce

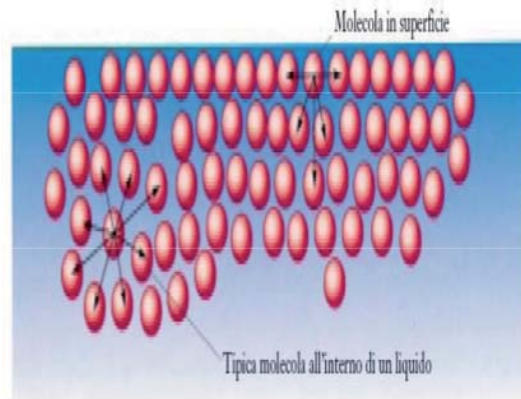
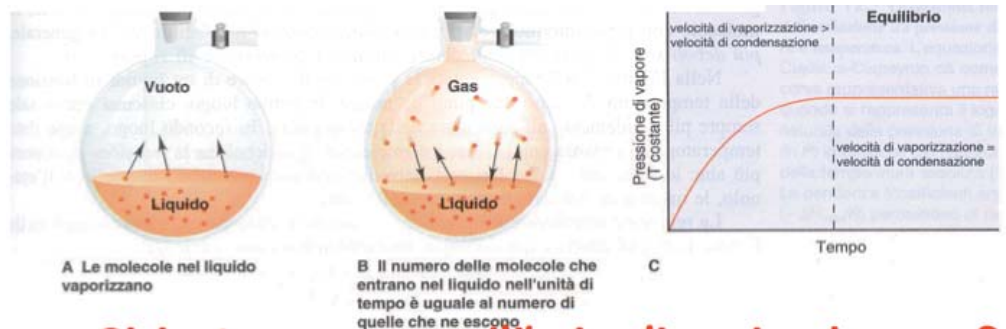


FIGURA 5.4 Le attrazioni intermolecolari che agiscono su di una molecola che si trova sulla superficie di un liquido la attirano verso il basso e verso i lati ma non verso l'alto. All'interno, una molecola è attratta più o meno ugualmente in tutte le direzioni.

LE TRANSIZIONI DI FASE COME PROCESSI DI EQUILIBRIO (FISICO) DINAMICO: SISTEMI CHIUSI

SE IL PALLONE FOSSE APERTO, LE PARTICELLE IN

Figura 12.4 Equilibrio liquido-gas. **A.** In un pallone chiuso a temperatura costante, dal quale è stata estratta l'aria, la pressione iniziale è zero. Via via che molecole abbandonano la superficie libera ed entrano nello spazio sopra il liquido, la pressione del vapore aumenta. **B.** All'equilibrio, il numero delle molecole che abbandonano il liquido in un dato intervallo di tempo è uguale a quello delle molecole che vi entrano, quindi la pressione del vapore raggiunge un valore costante. **C.** Un diagramma della pressione in funzione del tempo mostra che la pressione del vapore aumenta finché la velocità di vaporizzazione è maggiore della velocità di condensazione. All'equilibrio, la pressione è costante perché le due velocità sono uguali. La pressione in questo punto è la *pressione di vapore* del liquido a quella temperatura.



FASE GASSOSA EVAPOREREBBERO E SAREBBERO SOSTITuite DA ALTRE PARTICELLE DELLA FASE LIQUIDA FINO ALL'EVAPORAZIONE DI TUTTO IL LIQUIDO.

Si instaura un equilibrio dinamico $L \leftrightarrow G$

La pressione esercitata dalla fase vapore sulla fase liquida ad una certa T è detta **pressione di vapore** ed è costante ad una certa T . Se si perturba l'equilibrio, ad esempio introducendo altro vapore o estraendolo, il sistema reagisce a questa perturbazione re-istaurando la pressione di vapore (alcune molecole condensano o evaporano)

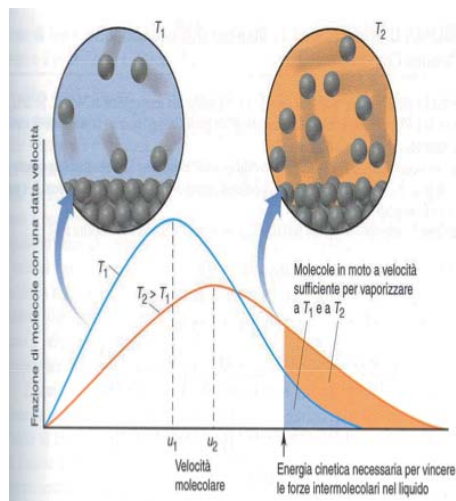


Figura 12.5 Effetto della temperatura sulla distribuzione delle velocità molecolari in un liquido. Quando la temperatura T_1 è inferiore a T_2 , la velocità molecolare più probabile u_1 è inferiore a u_2 . (Si noti la somiglianza con la Figura 5.14). La frazione di molecole con energia sufficiente per fuggire dal liquido (area ombreggiata) è maggiore alla temperatura più alta. Le visualizzazioni molecolari mostrano che, alla temperatura T più alta, l'equilibrio viene raggiunto con un maggior numero di molecole di gas nello stesso volume e quindi a una pressione di vapore più alta.

Aumentando la T , aumenta la velocità cinetica media delle molecole, quindi aumenta la pressione di vapore del liquido, perché aumenta la frazione di molecole che passano in fase vapore rispetto a quella delle molecole che ricondensano.

Le molecole con forze intermolecolari più deboli evaporano più velocemente, quindi hanno pressione di vapore più elevata.

Tabella 12.2 Confronto delle forze di legame e delle forze di non legame (intermolecolari)				
Forza	Modello	Base dell'attrazione	Energia (kJ/mol)	Esempio
Forze di legame				
Forze di legame ionico		Catione-anione	400-4000	NaCl
Forze di legame covalente		Nuclei-coppia di e ⁻ condivisa	150-1100	H—H
Forze di legame metallico		Cationi-elettroni delocalizzati	75-1000	Fe
Forze di non legame (intermolecolari)				
Forze ione-dipolo		Carica dello ione-carica del dipolo	40-600	Na ⁺ ...O—H
Forze di legame idrogeno		Legame polare con carica H-dipolo (alta elettronegatività di N, O, F)	10-40	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H}\cdots\text{:}\ddot{\text{O}}\text{—H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$
Forze dipolo-dipolo		Cariche dei dipoli	5-25	I—Cl...I—Cl
Forze ione-dipolo indotto		Carica dello ione-nuvola elettronica polarizzabile	3-15	Fe ²⁺ ...O ₂
Forze dipolo-dipolo indotto		Carica del dipolo-nuvola elettronica polarizzabile	2-10	H—Cl...Cl—Cl
Forze di dispersione (forze di London)		Nuvole elettroniche polarizzabili	0,05-40	F—F...F—F

INTERAZIONI (FORZE) INTERMOLECOLARI :
FORZE IONE-DIPOLO (40-600 kJ/mol)

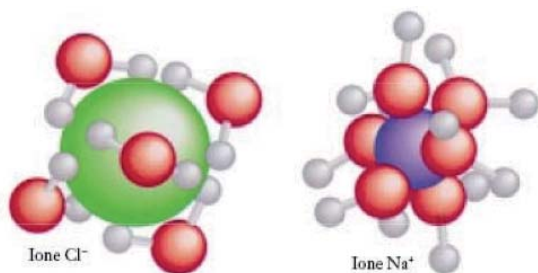


FIGURA 5.6 Sia gli ioni positivi che quelli negativi vengono attratti dalle molecole circostanti di acqua in soluzione acquosa attraverso le forze ione-dipolo. Le orientazioni delle molecole di acqua sono comunque invertite nei due casi. Gli atomi di ossigeno nelle molecole di acqua portano piccole cariche negative; quelli di idrogeno portano piccole cariche positive.

INTERAZIONI (FORZE) INTERMOLECOLARI
TRA DIPOLI PERMANENTI:
FORZE DIPOLO-DIPOLO (5-25 kJ/mol)

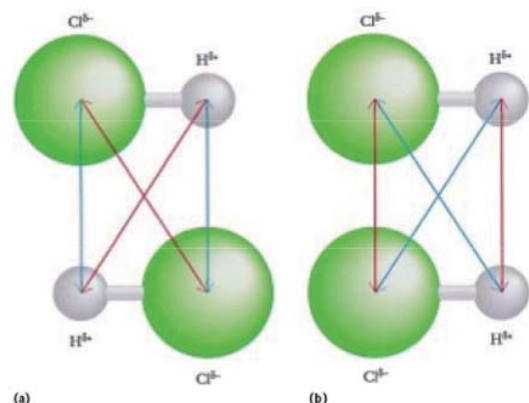


FIGURA 5.5 Una molecola di HCl si può rappresentare come avente una piccola carica netta negativa sull'estremità Cl, bilanciata da una piccola carica netta positiva sull'estremità H. Le forze tra due molecole di HCl dipendono dalla loro orientazione. In (a), le estremità di carica opposta (freccie blu) sono più vicine alle estremità della stessa carica (freccie rosse). Ciò determina una forza di attrazione netta. In (b), è vero il contrario, e la forza netta è di repulsione.

INTERAZIONI (FORZE) INTERMOLECOLARI : IONE-DIPOLO INDOTTO (3-15 kJ/mol)

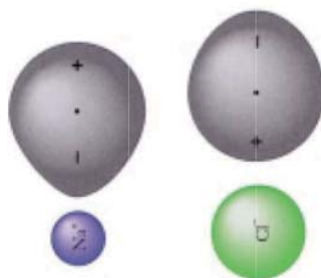


FIGURA 5.7 Quando uno ione si avvicina ad un atomo o ad una molecola, il suo campo elettrostatico distorce la distribuzione degli elettroni più esterni. Nella figura le densità elettroniche medie sono mostrate dall'ombreggiatura. La conseguenza di questa distorsione è di creare un momento dipolare che esercita una forza attrattiva di ritorno verso lo ione.

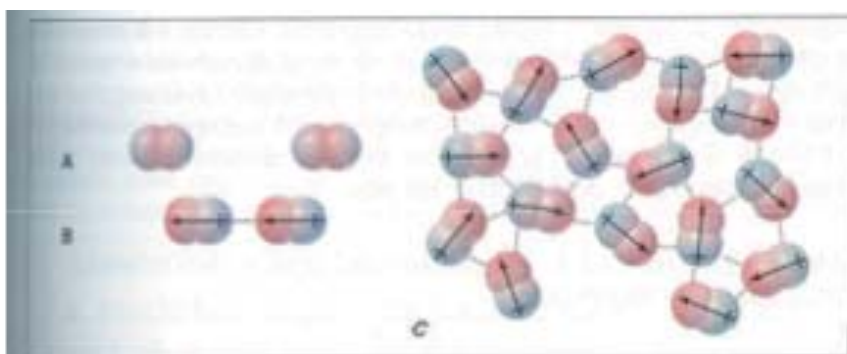


Figura 12.16 Forze di dispersione tra molecole apolari. La forza di dispersione è responsabile degli stati condensati dei gas nobili e delle molecole apolari. **A.** Le molecole di Cl_2 separate sono apolari. **B.** Un dipolo istantaneo in ciascuna molecola induce un dipolo nella molecola vicina. Queste cariche parziali attraggono le molecole l'una verso l'altra. **C.** Questo processo ha luogo tra molecole in tutto il campione.

Le forze di dispersione sono causate da oscillazioni momentanee della carica elettronica. Nel tempo, la carica elettronica in un atomo è distribuita uniformemente attorno al nucleo, e l'atomo è apolare. Ma in ogni istante la carica può non essere distribuita uniformemente, e l'atomo ha un dipolo istantaneo capace di influenzare gli atomi vicini. Quando sono lontani l'uno dall'altro, gli atomi non si influenzano reciprocamente. Però, quando sono vicini l'uno all'altro, il dipolo istantaneo presente in ciascun atomo induce un dipolo nell'atomo vicino. Il risultato è un moto sincronizzato degli elettroni nei due atomi, moto che dà origine a un'attrazione tra i due atomi. Questo processo avviene con altri atomi vicini e, quindi, in tutto il campione. A temperature abbastanza basse, le attrazioni tra i dipoli mantengono uniti tutti gli atomi. Perciò, le forze di dispersione sono forze istantanee dipolo-dipolo indotto. La Figura 12.16 illustra le forze di dispersione tra molecole apolari.

Le forze di dispersione sono deboli, ma si esercitano tra qualsiasi tipo di particelle. Perciò, eccettuate le molecole polari piccole con momenti di dipolo grandi, o quelle capaci di formare legami idrogeno, la forza di dispersione è la forza intermolecolare dominante tra molecole identiche. L'intensità relativa della forza di dispersione dipende dalla polarizzabilità della particella, la quale, a sua volta, dipende dalla sua dimensione. In generale, perciò, le forze di dispersione aumentano all'aumentare del numero di elettroni, il quale è strettamente correlato con la massa molare perché le particelle con massa maggiore hanno più atomi e/o atomi più grandi (più "pesanti") e quindi hanno più elettroni. Per esempio, la Figura 12.17 mostra che, mentre la massa molare aumenta dall'alto al basso lungo gli alogeni o i gas nobili, le forze di dispersione aumentano, un fatto che si riflette nell'aumento delle temperature di ebollizione.

Nel caso delle sostanze apolari con la stessa massa molare, l'intensità delle forze di dispersione può essere influenzata dalla forma molecolare. Le forme molecolari che permettono un maggior numero di punti di contatto hanno una maggiore area su cui le nuvole elettroniche possono essere distorte e quindi ne conseguono attrazioni più forti. Consideriamo gli idrocarburi n-pentano e neopentano, che hanno la stessa formula (C_5H_{12}) ma differenti forme. Come è mostrato nella Figura 12.18, l'n-pentano è una

7A (17)	8A (18)
Sostanza modello	He
massa molare	4,003
Temperatura di ebollizione (K)	4,22
F_2 38,00 85,0	Ne 20,18 27,4
Cl_2 70,91 239	Ar 39,95 87,3
Br_2 159,8 333	Kr 83,80 120
I_2 253,8 458	Xe 131,3 165

Intensità crescente delle forze di dispersione

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.

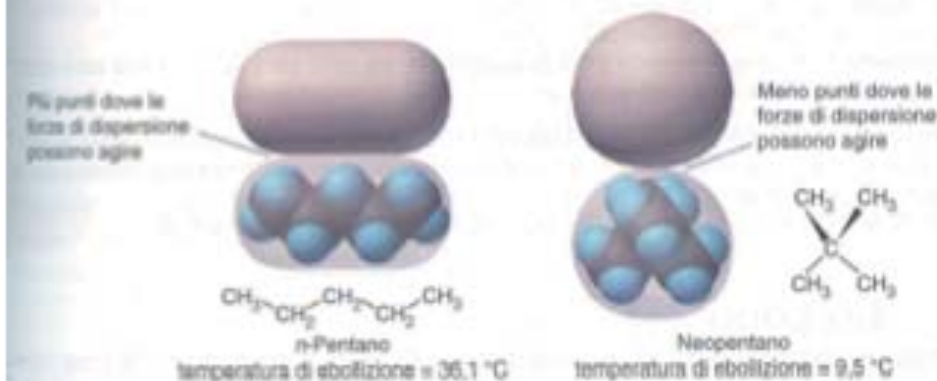


Figura 12.18 Forma molecolare e temperatura di ebollizione. Tra le molecole steriche del neopentano c'è meno contatto rispetto alle molecole cilindriche dell'n-pentano, quindi il neopentano ha una temperatura di ebollizione più bassa.

DIAGRAMMI DI FASE: EFFETTO DI P E T SULLO STATO FISICO

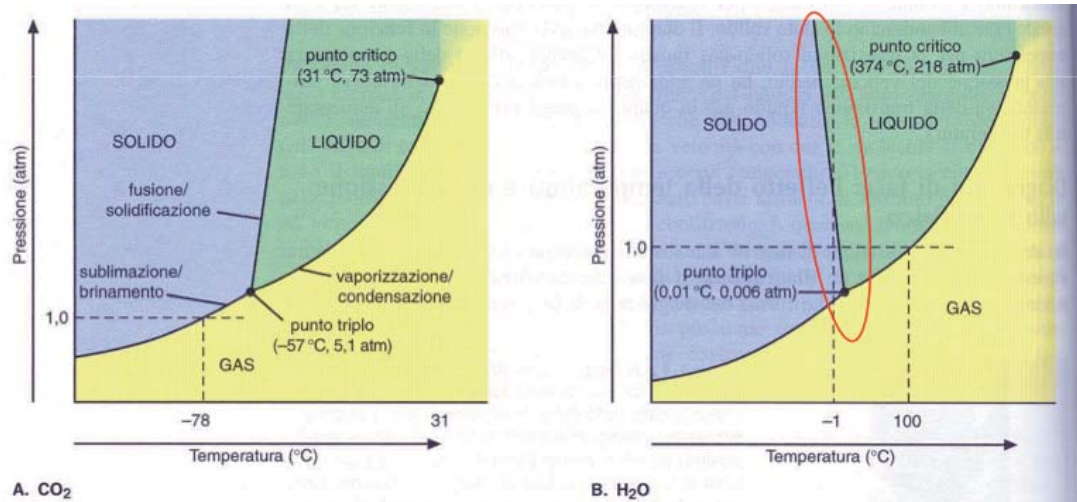


Figura 12.9 Diagrammi di fase per CO₂ e H₂O. Ciascuna regione visualizza le temperature e le pressioni a cui la fase è stabile. Le linee di separazione tra due regioni qualsiasi indicano le condizioni in cui le due fasi coesistono in equilibrio. Il punto critico indica le condizioni oltre le quali non esistono più la fase liquida e la fase gassosa separate. Al di sopra del punto critico, la fase liquida non può esistere, indipendentemente dalla pressione. Nel punto triplo, le tre fasi coesistono in equilibrio. (Le scale sugli assi non sono li-

neari). **A.** Il diagramma di fase per il CO₂ è tipico della maggior parte delle sostanze in quanto la curva solido-liquido si inclina verso destra al crescere della pressione: il solido è *più* denso del liquido. **B.** L'acqua è una delle poche sostanze la cui curva solido-liquido si inclina verso sinistra al crescere della pressione: il solido è *meno* denso del liquido. (Le pendenze delle curve solido-liquido in entrambi i diagrammi sono esagerate).

1. Curve: 2 fasi in equilibrio
2. Punto triplo: tre fasi in equilibrio
3. Punto critico: al di sopra del punto critico non si può trasformare il vapore in liquido
4. CO₂: punto triplo a $p > p_{atm}$: a r.t. sublima! (Anche antitarmici e deodoranti per ambiente!)
5. Curva solido-liquido: retta con elevata pendenza (dP/dT) perché la pressione influenza poco il numero di particelle che esce dalla fase solida per andare in fase liquida. I liquidi e i solidi sono praticamente incompressibili).
6. Nel caso dell'H₂O, la curva di equilibrio S-L ha pendenza negativa! Tale pendenza è data da $dP/dT = \Delta H_{fus}/\Delta V$.
7. Ma $\Delta H > 0$ (endotermico), mentre per l'H₂O, $\Delta V < 0$ perché l'acqua aumenta di volume allo stato solido!! (Legame H)

PROPRIETÀ DELL'ACQUA (pag 32→35 slide 12)

SOLUZIONI

→ Una soluzione è una miscela omogenea di più composti chimici

- SOLUZIONI **GASSOSE**: le miscele gassose sono sempre omogenee e quindi formano sempre una soluzione: i gas sono miscibili in tutte le proporzioni. (Gas perfetti; legge di Dalton delle pressioni parziali)
- SOLUZIONI **LIQUIDE**: si possono formare sciogliendo in un liquido, il solvente, uno o più gas, solidi o altri liquidi. Ad esempio: O₂ disciolto in H₂O (processi biologici); CO₂ disciolta in H₂O; NaCl in H₂O; alcool in H₂O.
- SOLUZIONI **SOLIDE**: sono abbastanza comuni: per esempio le leghe metalliche sono una miscela omogenea solida di più metalli (OTTONE: lega Zn/Cu; acciai al C: lega Fe/C); acciaio inox: lega Fe/Cr.

SOLUZIONI SOLIDE: LEGHE

Esempi di leghe:

- Lega SOSTITUZIONALE, es. OTTONE in cui lo Zn sostituisce facilmente il Cu nel reticolo cristallino (hanno un raggio simile).
- Lega INTERSTIZIALE, es ACCIAIO al carbonio, in cui il C va negli spazi tra gli atomi di Fe (C < Fe).

IL COMPONENTE PRESENTE IN **QUANTITA' PREVALENTE** E' IL **SOLVENTE**
IL/I COMPONENTE/I PRESENTE IN **MINOR QUANTITA'** E' IL **SOLUTO**.

La quantità di soluto che si trova solubilizzata in una data quantità di solvente si chiama **concentrazione**. In una soluzione non è possibile raggiungere valori della concentrazione arbitrariamente alti. Per un dato soluto in un dato solvente ad una certa temperatura esiste una concentrazione **limite** oltre la quale non è possibile solubilizzare in modo permanente ulteriore soluto. Questa concentrazione si indica con il termine di **solubilità**. La soluzione in cui la concentrazione del soluto ha raggiunto il valore della solubilità si dice **satura**.

In condizioni particolari è possibile ottenere concentrazioni superiori a quelle della soluzione satura. Si parla allora di soluzione **sovrasatura**. Le soluzioni sovrasature sono sistemi **instabili**. Se vengono perturbati, meccanicamente o chimicamente, il soluto solubilizzato in eccesso si **separa** dalla soluzione e **precipita** al fondo del recipiente (Figure 21-8 e 21-9).

Vi sono diversi modi per misurare la concentrazione di una soluzione. Essi possono essere distinti in due gruppi:

- (1) misure di concentrazione che **non dipendono** dalla temperatura
- (2) misure di concentrazione che **dipendono** dalla temperatura

Le misure di concentrazione che **dipendono** dalla temperatura sono quelle espresse in funzione del **volume**. Questo perché il volume di una soluzione varia con la temperatura, e di conseguenza varia il valore della concentrazione. Le misure di concentrazione che non dipendono dalla temperatura sono la **percentuale in massa**, la **frazione molare** e la **molalità**. Le misure che dipendono dalla temperatura sono la **percentuale massa/volume**, la **percentuale in volume** e la **molarità**.

- **Frazione molare:**

$$\chi_i = n_i / n_{\text{tot}}$$

→ La somma delle frazioni molari è uguale a 1. Per i gas:

$$P_i = P_{\text{tot}} * \chi_i$$

- **Percentuale molare:**

$$\chi_i * 100$$

→ La somma delle percentuali molari è uguale a 100.

- **Molarità =**

$$n_{\text{so}} / (\text{L di soluzione})$$

- **Molalità =**

$$n_{\text{so}} / \text{kg di solvente}$$

- **Normalità =**

$$\text{equivalenti di soluto} / (\text{L di soluzione})$$

- **Percentuali in massa:**

$$\text{massa soluto(solvente)} / \text{massa soluzione} * 100$$

- **Percentuali in volume:**

$$\text{volume soluto (solvente)} / \text{volume soluzione} * 100$$

→ LE MASSE SONO SEMPRE ADDITIVE; I VOLUMI A VOLTE NO (forze intermolecolari)!

SOLIDI IONICI IN ACQUA

Quando si scioglie un composto ionico in acqua, gli ioni sono solvatati e portati in soluzione circondati da molecole di H_2O . In questo caso, è difficile misurare separatamente $\Delta H_{solvente}$ e ΔH_{mesc} , si parla invece di entalpia di idratazione ΔH_{idr} . Inoltre, se il solido è ionico, $\Delta H_{soluti} = \Delta H_{reticolare}$. Quindi, l'espressione diventa

$$\Delta H_{soluz} = \Delta H_{soluti} + \Delta H_{solvente} + \Delta H_{mesc} \quad \Delta H_{soluz} = \Delta H_{reticolare} + \Delta H_{idr}$$

VARIAZIONE DI ENTROPIA (TENDENZA VERSO IL DISORDINE)

→ L'entropia è una misura del disordine del sistema: la maggior parte dei sistemi tendono a diventare più disordinati. Anche in un processo di dissoluzione l'entropia aumenta.

- Un processo è spontaneo quando $\Delta G < 0$

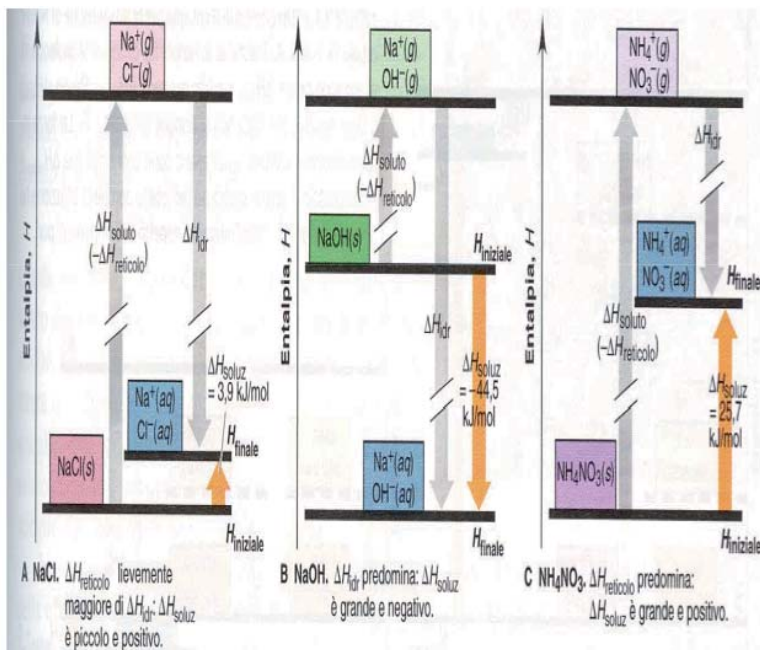
Nel caso della dissoluzione, si ha sempre un aumento di entropia: $\Delta S > 0$ e quindi $T\Delta S > 0$.

- Se il processo è esotermico, anche $\Delta H < 0$, quindi $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ **PROCESSO SPONTANEO**

- Se il processo è endotermico, allora $\Delta H > 0$, affinché $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ sia < 0 è necessario che $\Delta H < T\Delta S$, altrimenti bisogna aumentare la T.

Quindi la solubilità di una sostanza in un determinato solvente dipende da diversi fattori, tra cui il tipo di forze intermolecolari presenti prima e dopo la formazione della soluzione e la tendenza verso il disordine.

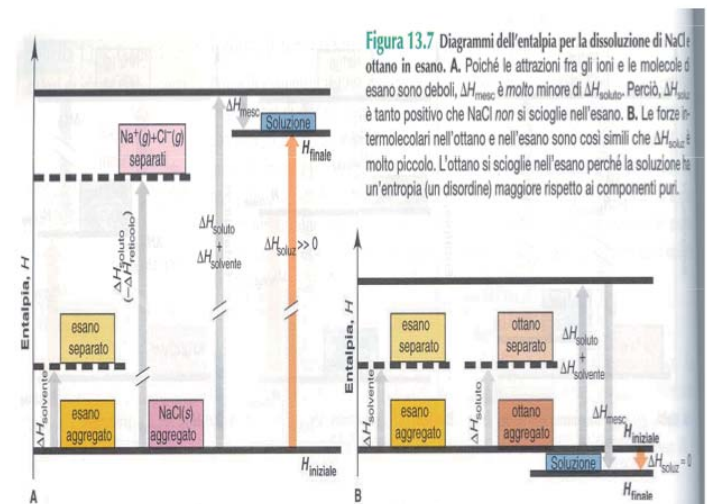
a) IMPORTANZA DELL'ENERGIA RETICOLARE!



b) IMPORTANZA DELL'ENTROPIA NELLA

$$\Delta H_{soluz} = \Delta H_{reticolare} + \Delta H_{idr}$$

SPONTANEITA' DI UN PROCESSO



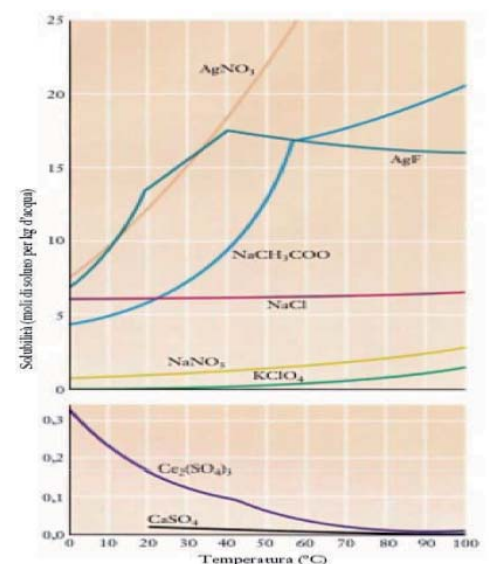
SIMILIA A SIMILIBUS SOLVUNTUR (IL SIMILE SCIOLGIE IL SIMILE)

Solubilità degli ALCOLI in H_2O e nell'esano

All'aumentare della lunghezza della catena idrocarburica, gli alcoli sono meno solubili in acqua e più solubili in solventi apolari.

EFFETTO DELLA T SULLA SOLUBILITA'

La solubilità di un solido in H_2O in genere aumenta con la T (ci sono delle eccezioni, esempio il CALCARE che si deposita ad alte T).



SOLUZIONI IDEALI:

$A + B \rightarrow$ soluzione di A e B

$\Delta H = 0$ (soluzione ideale)

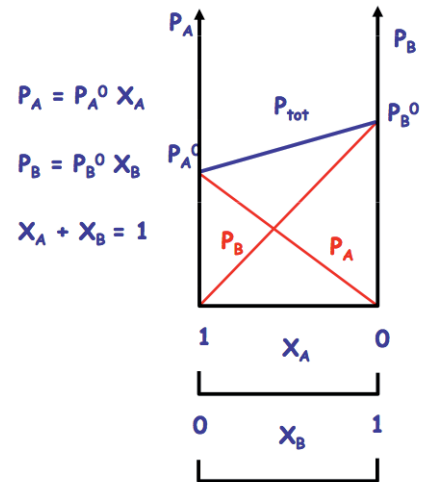
$\Delta G < 0$ (sempre)

Legge di Raoult:

La pressione di vapore di un componente è proporzionale alla frazione delle sue molecole.

$$P_A = P_A^0 X_A$$

$$P_B = P_B^0 X_B$$

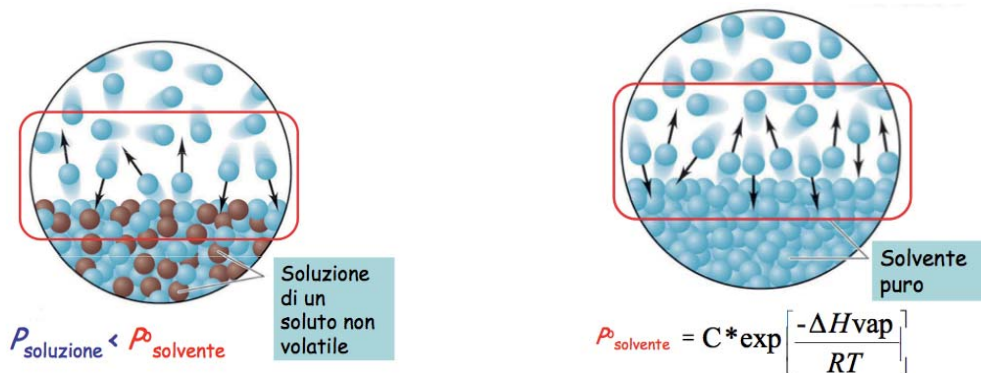


La pressione di vapore della soluzione di un soluto non volatile è determinata soltanto dalla pressione di vapore del solvente a quella temperatura. La presenza di molecole di soluto in una soluzione riduce il numero di molecole di solvente che si trovano in prossimità della superficie del liquido e che possono evaporare. Pertanto, la pressione di vapore di una soluzione varia in funzione della concentrazione del soluto.

Trascuro la pressione di vapore del soluto che è un composto non volatile, per cui la pressione di vapore della soluzione dipende solo dal solvente.

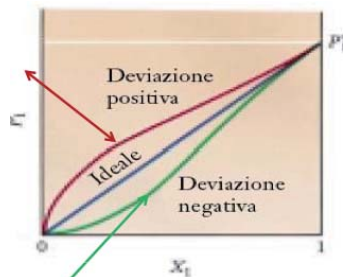
$$P_{sz} = P_{sv}^0 X_{sv}$$

LEGGE LIMITE (COME MODELLO DEI GAS PERFETTI) CHE VALE SOLO PER LE SOLUZIONI IDEALI O SOLUZIONI REALI ASSAI DILUITE



SOLUZIONI IDEALI VS SOLUZIONI NON IDEALI

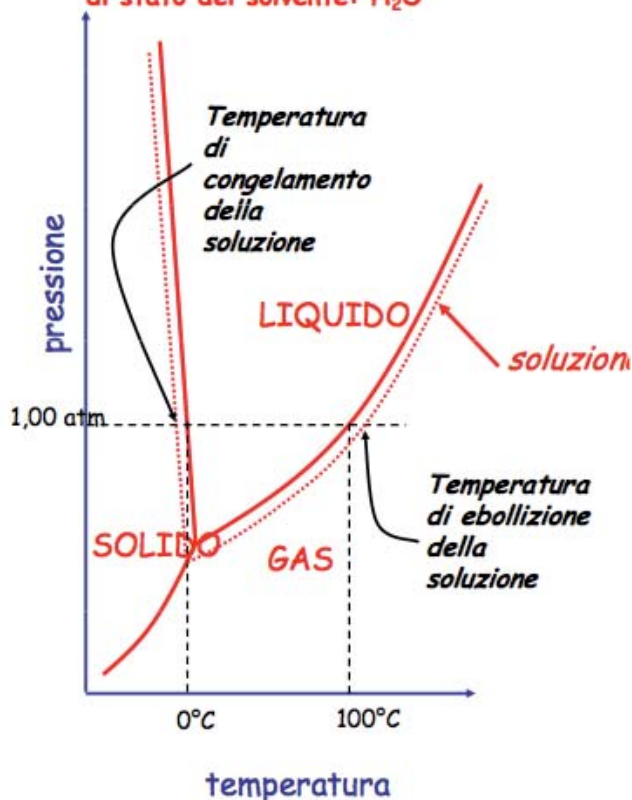
Deviazione positiva: le interazioni soluto-solvente sono molto deboli: il soluto porta all'indebolimento delle interazioni tra molecole di solvente per cui si ha una maggiore evaporazione.



Deviazione negativa: le interazioni soluto-solvente sono forti: minore evaporazione del solvente

in una soluzione ideale, il grafico della tensione di vapore del solvente P_1 contro la frazione molare del solvente X_1 è una retta. Le soluzioni non ideali deviano da questo comportamento lineare; in figura si vedono esempi di deviazioni positive e negative ideali. La tensione di vapore del solvente puro è P_1^* .

Dedurre alcune proprietà colligative dal diagramma di stato del solvente: H₂O



3) ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

Una soluzione congela a una temperatura diversa da quella del solvente puro.

- Quando una soluzione inizia a congelare, parte del solvente (e solo questo) passa allo stato solido.

Alla temperatura di congelamento esiste un equilibrio dinamico tra le molecole che dal liquido passano al solido e viceversa.

- In una soluzione, il passaggio dal liquido al solido è ostacolato dalla presenza del soluto, quello inverso no.

Questa circostanza altera l'equilibrio a favore dello stato liquido nel caso di soluzioni.

Un nuovo equilibrio si può realizzare solo ad una temperatura più bassa. Pertanto una soluzione congela a una temperatura più bassa del solvente.

- Abbassando la temperatura diminuisce sia la tensione di vapore in equilibrio con il solido che la tensione di vapore in equilibrio con la soluzione. La prima, però, diminuisce più rapidamente e per tanto sarà subito possibile trovare una nuova T alla quale la diminuzione di tensione di vapore del solido eguaglia la diminuzione di tensione di vapore del liquido, conseguente sia alla formazione della soluzione che alla diminuzione di T.

Questo spiega perché l'acqua di mare non gela a 0°C, come invece accade per l'acqua dolce. L'abbassamento della temperatura di congelamento di una soluzione è noto come abbassamento CRIOSCOPICO.

Anche l'abbassamento crioscopico è proporzionale alla concentrazione del soluto. La relazione che descrive l'abbassamento crioscopico è analoga a quella che descrive l'innalzamento ebullioscopico:

$$T^0 - T = K_{cr} \times m, \quad \text{ovvero} \quad \Delta T_{cr} = K_{cr} \times m$$

T è la temperatura di congelamento della soluzione, T^0 la temperatura di congelamento del solvente, in Kelvin. Si noti che in questo caso è T che si sottrae a T^0 , perché il valore più alto è T^0 . K_{cr} è la **costante crioscopica molale**, ed ha le stesse dimensioni di K_{eb} ($K \text{ kg mol}^{-1}$) (Per una trattazione più rigorosa dell'abbassamento crioscopico, si veda l'Approfondimento 1).

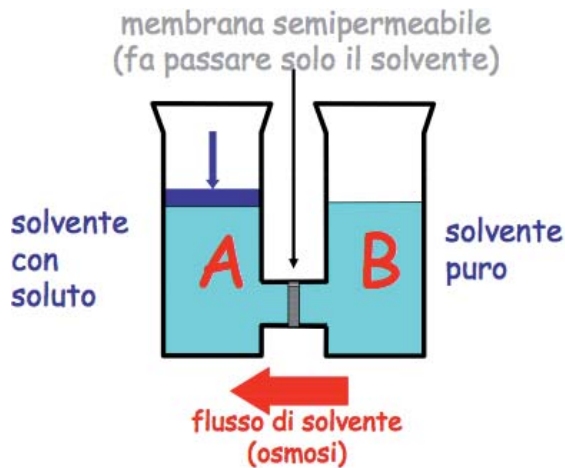
I valori di K_{cr} sono in generale maggiori di quelli di K_{eb} , e così pure quelli di ΔT_{cr} . Questi ultimi sono dunque più facilmente misurabili di quelli di ΔT_{eb} . Di conseguenza, la determinazione della massa molare di un soluto è più precisa (Tabella 22-2). Un uso pratico di questa relazione consiste nel calcolare la quantità di soluto necessaria a portare il punto di congelamento di una soluzione ad un valore desiderato.

TABELLA 22-2 Valori della costante crioscopica molale

Solvente	K_{cr} ($K \text{ kg mol}^{-1}$)
Acqua	1.86
Benzene	4.9
Naftalene	6.8
Tetracloruro di carbonio	32
Canfora	40

Costante crioscopica molale di solventi diversi

4) PRESSIONE OSMOTICA



Pressione osmotica = pressione che occorre esercitare su A affinché cessi il flusso osmotico.

OSMOSI

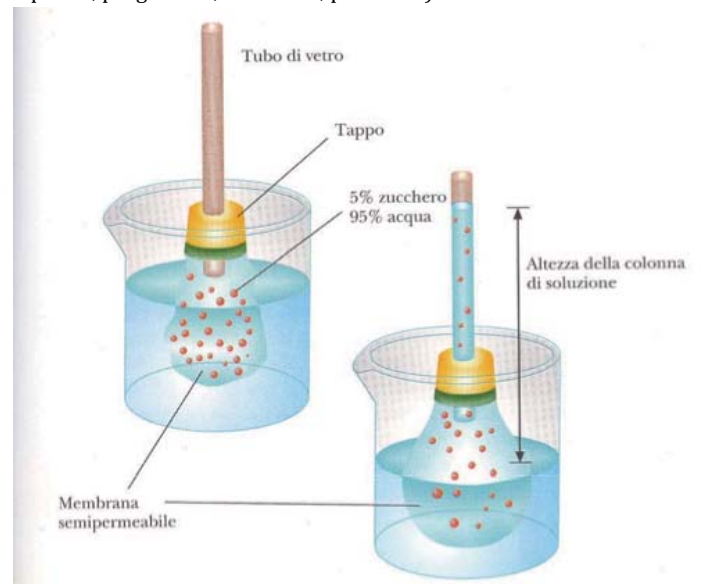
Le sz sono importanti per gli organismi, in cui l'unità basilare è costituita dalla cellula. All'interno delle cellule si svolge una serie di processi chimici. Stretto controllo su ciò che entra ed esce da esse. La membrana cellulare separa la cellula dall'ambiente esterno. Questa garantisce che venga mantenuta costante la composizione dei liquidi intracellulari. Ciò è possibile grazie al fatto che la parete lascia passare soltanto poche sostanze di massa molare molto piccola → composti come proteine e zuccheri rimangono all'interno della cellula, mentre l'acqua entra ed esce. Si parla di strutture SEMIPERMEABILI.

Comportamento visto anche in altri materiali, anche sintetici (es. cellophane, pergamena, celluloidi, polietilene).

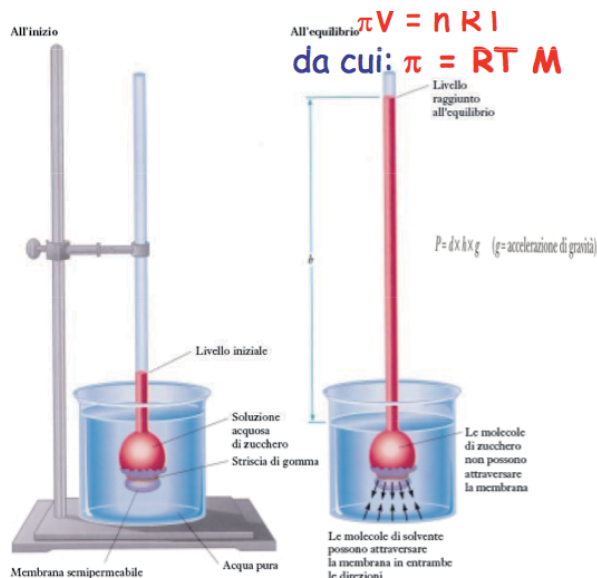
Si può predisporre un semplice esperimento (Figura 23-2). In un recipiente riempito di acqua pura viene introdotto un tubo di vetro, la cui estremità immersa è chiusa da una membrana semipermeabile. All'interno del tubo di vetro viene versata una soluzione concentrata di zucchero, ed il sistema viene lasciato a riposo per qualche ora. Con il passare del tempo si notano alcuni fenomeni. La membrana tende a diventare sempre più gonfia; il livello della soluzione nel tubo cresce; il livello dell'acqua nel recipiente cala. Questo vuol dire che l'acqua contenuta nel recipiente è andata a diluire la soluzione di zucchero. Il fenomeno si chiama **osmosi**.

L'osmosi è il passaggio di molecole di solvente che avviene tra due soluzioni a diversa concentrazione se esse sono separate da una membrana semipermeabile. La soluzione più diluita può essere costituita anche solo dal solvente puro. Il passaggio del solvente attraverso la membrana avviene in **entrambe** le direzioni. Tuttavia, almeno inizialmente, il passaggio dalla soluzione più diluita a quella più concentrata prevale. Ciò avviene non fosse altro perché vi è una più alta probabilità che il passaggio di molecole di solvente avvenga dallo scomparto in cui ci sono meno molecole di soluto ad ostacolare il passaggio delle molecole di solvente attraverso la membrana, ovvero dalla parte della soluzione più **diluita**. Nel nostro caso, dopo qualche tempo, il livello della soluzione nel tubo cessa di aumentare. A questo punto, il numero di molecole di solvente che attraversano la membrana nelle due direzioni è lo **stesso**.

La variazione del livello dei liquidi nei due recipienti dipende solo dal movimento del **solvente**. Infatti, il soluto – qui lo zucchero – non può abbandonare il tubo perché la membrana glielo impedisce. All'inizio, il movimento del solvente avviene **prevalentemente** in una direzione perché il numero di



Legge di van't Hoff della pressione osmotica



$$\pi V = nRT$$

$$\pi = RT M$$

← Apparecchiatura per la misura della pressione osmotica. La membrana semipermeabile può essere attraversata dalle molecole di solvente (acqua) ma non da quelle di soluto (zucchero). Ciò determina un passaggio netto di solvente dalla sezione occupata dall'acqua pura a quella della soluzione. Il passaggio prosegue finché l'innalzamento del livello del liquido nel tubicino raggiunge un certo valore h provocando una pressione idrostatica nella soluzione che si oppone ad ogni ulteriore passaggio. A questo punto il sistema è in equilibrio e le molecole di solvente passano attraverso la membrana in entrambe le direzioni con la stessa velocità.

PROPRIETA' COLLIGATIVE NELL'INDUSTRIA

❖ Applicazioni dell'abbassamento crioscopico

- **Schiaccianti per aeroplani e anticongelanti:** il $C_2H_6O_2$ (glicole etilenico) è miscibile con l'acqua mediante estesi legami H e ha una T_{eb} abbastanza alta per essere essenzialmente non volatile a $100^\circ C$. Principale componente degli schiacciati per aeroplani. Negli anticongelanti di tipo "tutto l'anno" per autoveicoli abbassa la temperatura di solidificazione dell'acqua nel radiatore in inverno, innalza la sua T_{eb} in estate.
- **Anticongelante biologico:** per sopravvivere negli inverni artici e settentrionali, molti pesci e insetti (anche la mosca domestica) producono grandi quantità di GLICEROLO ($C_3H_8O_3$) - sostanza con una struttura simile a quella del glicole etilenico e anch'essa miscibile con l'acqua - che abbassa la temperatura di congelamento del loro sangue.
- **Sali antighiaccio per pavimentazioni stradali:** gli addetti alla viabilità impiegano sali, quali miscele di $NaCl$ e $CaCl_2$, per fondere il ghiaccio sulle strade. Una piccola quantità di sale si scioglie nel ghiaccio abbassandone la temperatura di solidificazione e fondendolo. Si scioglie altro sale, si fonde altro ghiaccio e così via. Un vantaggio di $CaCl_2$ sta nel fatto che un ΔH_{soluz} altamente negativo e quindi rilascia calore quando si scioglie, con conseguente fusione di altro ghiaccio.
- **Raffinazione a zone:** la fabbricazione di microprocessori (chip) per computer richiede materiali di partenza estremamente puri. Nel processo di purificazione noto come raffinazione a zone, una barra di silicio (o di un altro metallo o metalloide) impuro viene fatto passare lentamente attraverso una spirale riscaldante in un'atmosfera inerte, e la prima zona sottile di solido impuro si fonde. Quando si fonde la zona successiva, le impurezze disciolte provenienti dalla prima zona abbassano la temperatura di solidificazione della soluzione, mentre il solvente più puro risolidifica. Il processo prosegue lungo l'intera barra. Dopo parecchi passaggi attraverso la spirale, nei quali le impurità di ciascuna zona si combinano con quelle delle altre zone, il silicio risolidificato diventa estremamente puro: raggiunge una purezza superiore al 99,999999%. Il silicio ultrapure viene poi tagliato in wafer per la produzione di chip.

❖ Applicazioni della pressione osmotica

- **Regolazione della forma della cellula:** una soluzione isotonica ha la stessa concentrazione di particelle che è presente nel liquido cellulare, quindi la quantità di acqua che entra nella cellula nell'unità di tempo è uguale alla quantità di acqua che ne esce e viene così mantenuta la forma normale della cellula. Per studiare il contenuto cellulare, i biochimici rompono le membrane collocando le cellule in una soluzione ipotonica, una soluzione che ha una concentrazione di particelle di soluto inferiore a quella del liquido cellulare. Di conseguenza, la quantità di acqua che entra nella cellula è maggiore di quella che esce, facendo sì che la cellula si dilati e scoppi. In una soluzione ipertonica una soluzione in cui la concentrazione di particelle di soluto è maggiore di quella nel liquido cellulare, la cellula si contrae per effetto dell'efflusso netto di acqua.
- **Soluzioni isotoniche per impieghi sanitari:** i liquidi di lavaggio delle lenti a contatto sono costituiti da una soluzione salina isotonica (soluzione 0,15 M di $NaCl$) per impedire eventuali variazioni del Vol delle cellule corneali. Sono sempre isotoniche le soluzioni per la somministrazione endovenosa di nutrienti e farmaci.
- **Approvvigionamento idrico ipotonico degli alberi:** le sostanze disciolte nella linfa degli alberi creano una soluzione più concentrata dell'acqua sotterranea circostante. L'acqua entra attraverso le membrane delle cellule radicali e sale nell'albero, creando una pressione osmotica che può superare 20 atm negli alberi più alti.
- **Lo ione sodio** (osmoregolatore extracellulare): dei quattro cationi biologici (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) Na^+ è essenziale a tutti gli animali. Più del 90% in moli di tutti i cationi all'esterno di una cellula è costituito da ioni Na^+ . Un'altra concentrazione di Na^+ fa effluire acqua dalla cellula per osmosi; una bassa concentrazione di Na^+ lascia più acqua all'interno della cellula. Il ruolo primario dello ione Na^+ è quello di regolare il vol dell'acqua corporea e la funzione primaria dei reni è quello di regolare la concentrazione di Na^+ . Le variazioni della pressione sanguigna (del volume ematico) attivano nervi e ormoni per regolare il flusso sanguigno e modificare la funzione renale.
- **Conservazione ipertonica degli alimenti:** prima che la refrigerazione fosse di impiego comune, il sale veniva utilizzato come conservante per gli alimenti. L' $NaCl$ fa sì che i microrganismi presenti sulla superficie dell'alimenti si contraggano e muoiano per perdita d'acqua [i legionari romani venivano retribuiti con una certa quantità di sale → salario]. Nel 1772 James Cook (navigatore) imbarcò saggiamente sulla sua nave quando quantità di cavoli come riserve alimentari e le conservò con il sale, convertendo così le verdure deperibili in crauti durevoli. L'altro contenuto di vitamina C dei cavoli in salamoia era in grado di prevenire gli effetti debilitanti dello scorbuto e permise all'equipaggio di Cook di proseguire le esplorazioni e di partecipare a esperimenti che avrebbero rivoluzionato la misurazione della longitudine e quindi la navigazione oceanica.

Esistono 7 sistemi cristallini:

1. CUBICO (NaCl, Cu)
2. Tetragonale
3. Rombico
4. Trigonale
5. ESAGONALE (grafite, quarzo)
6. Monoclino
7. Triclino

Ad essi, corrispondono 14 celle elementari

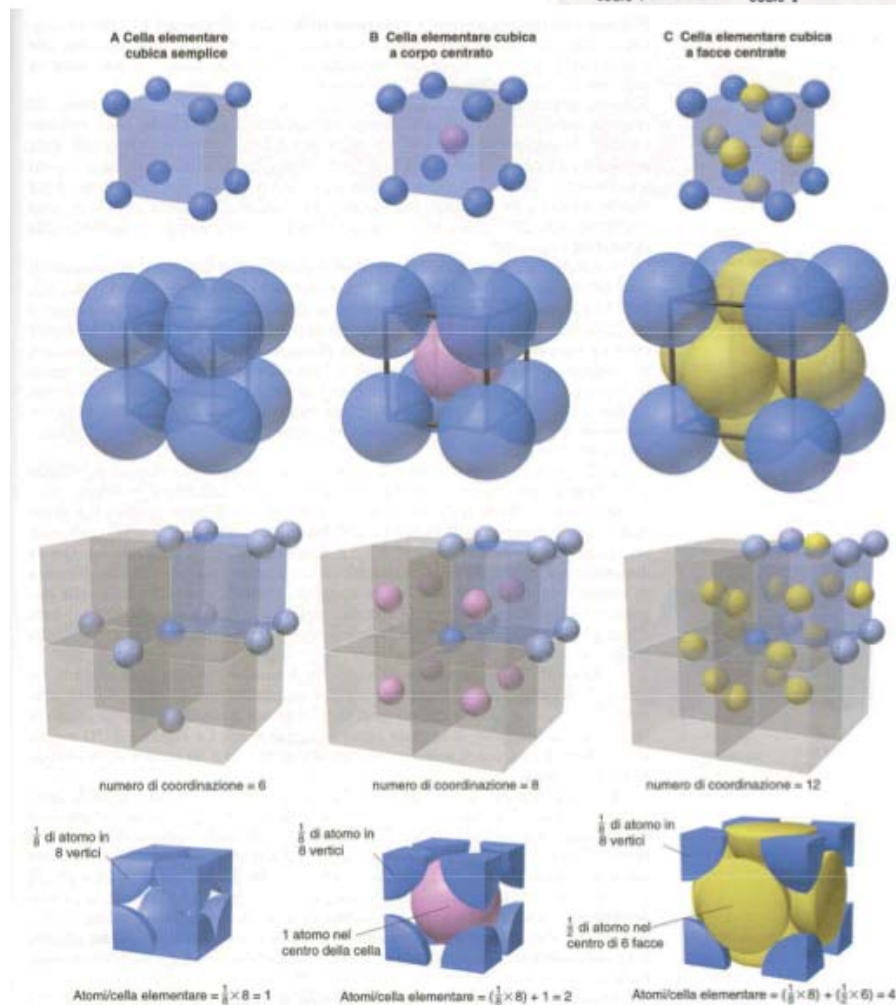
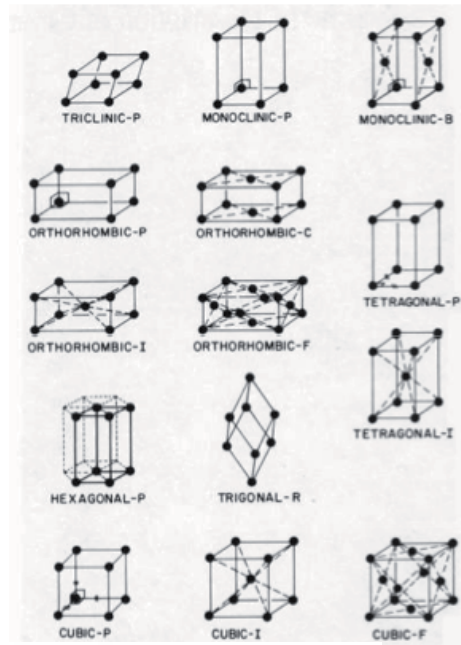
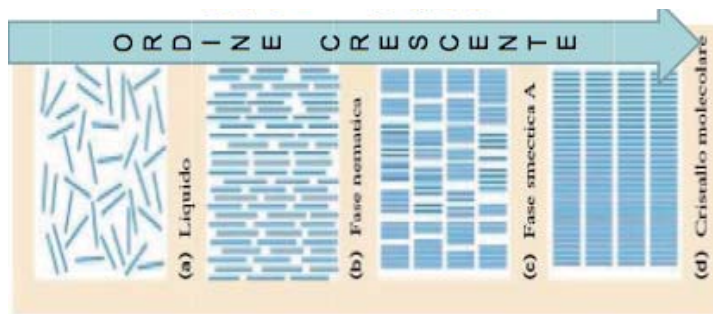
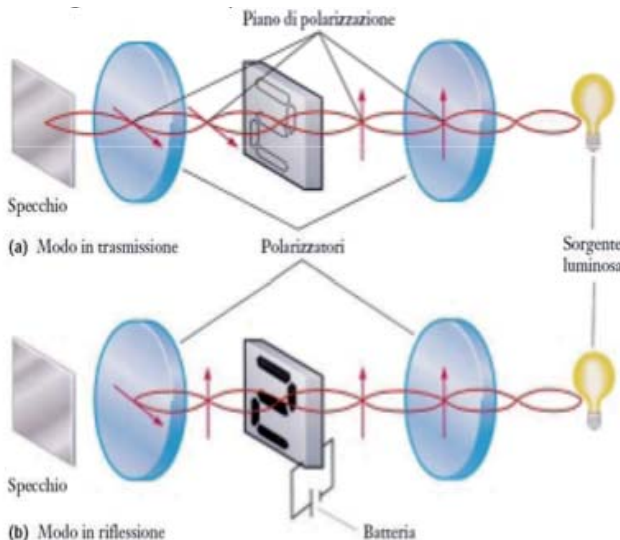


Figura 12.26 Le tre celle elementari cubiche. **A.** Cella elementare cubica semplice. **B.** Cella elementare cubica a corpo centrato. **C.** Cella elementare cubica a facce centrate. *Prima riga:* Disposizioni cubiche di atomi in vista espansa. *Seconda riga:* Visualizzazione space-filling di queste disposizioni cubiche. Per chiarezza, gli atomi nei vertici sono rappresentati in blu, gli atomi nel centro del corpo della cella in rosa e gli atomi nel centro delle facce in giallo.

Terza riga: Una cella elementare (ombreggiatura blu, in alto a destra dietro) in una porzione del cristallo. Una particella (blu scuro in centro) circondata dal numero dato di primi vicini indica il numero di coordinazione. *Riga inferiore:* Numeri totali di atomi nelle celle elementari effettive. La cella elementare cubica semplice ha un solo atomo, la cella elementare cubica a corpo centrato ne ha due, e la cella elementare cubica a facce centrate ne ha quattro.



L'orientazione delle molecole nei cristalli liquidi è molto sensibile alla posizione, alla natura delle superfici con cui vengono a contatto e a campi elettrici e magnetici, anche poco intensi.



Modo di operare di un dispositivo a cristalli liquidi.

a) La luce possiede un piano di polarizzazione tale che le permette di passare attraverso il secondo filtro polarizzatore e colpire così lo specchio rendendo il quadrante luminoso.

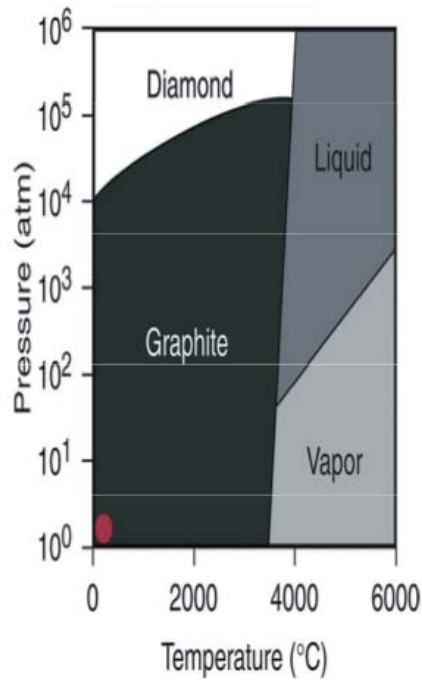
b) Applicando una differenza di potenziale ad alcune parti del quadrante, le molecole del cristallo liquido ruotano polarizzando così in maniera diversa la luce. Poiché la luce ruotata è bloccata dal secondo filtro essa non può raggiungere lo specchio così che quella parte dello schermo apparirà scura.

Classificazione dei solidi in base al tipo di legame

- **METALLICI:** nei solidi metallici, si può pensare ad una struttura costituita da cationi metallici circondati da un mare di elettroni. Proprietà dei metalli (vedere lezione sul legame metallico).
- **IONICI:** nei solidi ionici, vi sono forze elettrostatiche attrattive tra ioni di carica opposta e repulsive tra ioni con la stessa carica (ex. NaCl). Si tratta di attrazioni di tipo Coulombiano (inversamente proporzionali al quadrato della distanza). Il numero di coordinazione di uno ione in un cristallo è dato dal numero di ioni vicini (ex. Na⁺ è circondato da 6 ioni Cl⁻ e viceversa). Allo stato solido sono isolanti (vedere lezione sul legame ionico).
- **RETICOLARI:** gli atomi sono congiunti a quelli adiacenti da legami covalenti (ex. Diamante C sp³ e grafite C sp²). Questi solidi sono caratterizzati da durezza e rigidità ed hanno elevati punti di fusione ed ebollizione.
- **MOLECOLARI:** aggregati di molecole tenute insieme da forze intermolecolari (ex. Ghiaccio). Minor durezza; punti di fusione più bassi.

	Particelle	Forze interparticellari	Comportamento fisico	Esempi [temperatura di fusione, °C]
Solidi atomici	Atomi	Forze di dispersione	Teneri, temperatura di fusione molto bassa, cattivi conduttori termici ed elettrici	Gruppo 8A(18) [Ne -249 a Rn -71]
Solidi molecolari	Molecole	Forze di dispersione, forze dipolo-dipolo, legami idrogeno	Piuttosto teneri, temperature di fusione da basse a moderate, cattivi conduttori termici ed elettrici	<i>Non polare*</i> O ₂ [-219], C ₄ H ₁₀ [-138] Cl ₂ [-101], C ₆ H ₁₄ [-95] P ₄ [44,1] <i>Polare</i> SO ₂ [-73], CHCl ₃ [-64] HNO ₃ [-42], H ₂ O [0,0] CH ₃ COOH [17]
Solidi ionici	Ioni positivi e negativi	Attrazione ione-ione	Duri e fragili, temperatura di fusione alta, buoni conduttori termici ed elettrici quando nello stato fuso	NaCl [801] CaF ₂ [1423] MgO [2852]
Solidi metallici	Atomi	Legame metallico	Da teneri a duri, temperatura di fusione da bassa a molto alta, eccellenti conduttori termici ed elettrici, malleabili e duttili	Na [97,8] Zn [420] Fe [1535]
Solidi covalenti	Atomi	Legame covalente	Molto duri, temperatura di fusione molto alta, di solito cattivi conduttori	SiO ₂ (quarzo) [1610]

Diagramma di fase del CARBONIO



I FULLERENI



(a)



(b)

FIGURA 16.38 (a) Geometria del C_{60} buckminsterfullerene. Osservate la struttura formata da esagoni e pentagoni. (b) Il disegno sulla superficie di un pallone ha la stessa forma della struttura del C_{60} . (b, George Simple)

I NANOTUBI di Carbonio

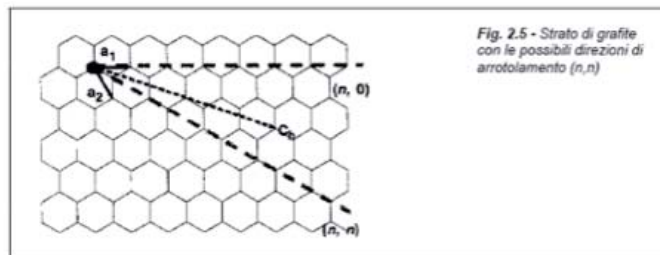


Fig. 2.5 - Strato di grafite con le possibili direzioni di arrotolamento (n,n)

I SWNT $(10,10)$ e $(9,0)$ prendono i nomi di "armchair" e "zig-zag" (Fig. 2.6 e 1.7).

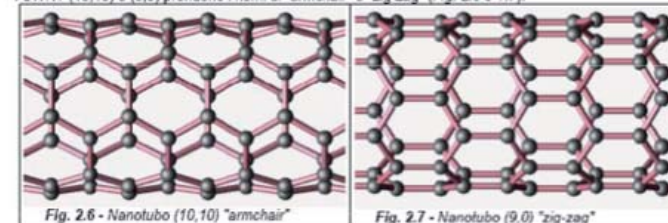


Fig. 2.6 - Nanotubo $(10,10)$ "armchair"

Fig. 2.7 - Nanotubo $(9,0)$ "zig-zag"

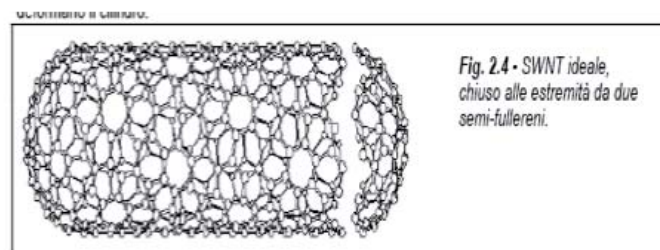
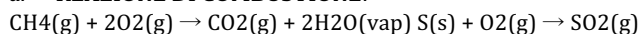


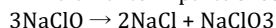
Fig. 2.4 - SWNT ideale, chiuso alle estremità da due semi-fullereni.

b) REAZIONI DI OSSIDO RIDUZIONE (REDOX): TRASFERIMENTO DI ELETTRONI DA UNA O PIU' SPECIE CHE PERDONO ELETTRONI (RIDUCENTE SI OSSIDA) A UNA O PIU' SPECIE CHE ACQUISTANO ELETTRONI (OSSIDANTE SI RIDUCE). Variano i numeri di ossidazione.

a. REAZIONE DI COMBUSTIONE:



b. DISMUTAZIONE (DISPROPORZIONAMENTO): Uno stesso elemento in parte si ossida e in parte si riduce:



Processi di ossido-riduzione

Ossidazione (perdita di elettroni = aumento del n.o.)
Riduzione (acquisto di elettroni = diminuzione del n.o.)

(perde elettroni = aumenta il n.o.)
Riducete \longrightarrow Forma ossidata
Forma ridotta \longleftarrow Ossidante
(acquista elettroni = diminuisce il n.o.)

In genere, le reazioni chimiche sono dei processi endotermici ($\Delta H > 0$) oppure esotermici ($\Delta H < 0$), cioè una reazione chimica è accompagnata dall'assorbimento (endo) o dalla cessione di calore (a P costante, poichè l'entalpia è il calore misurato a P costante). L'entalpia è una funzione di stato, quindi la sua variazione durante una trasformazione dipende solo dai valori H_i e H_f .

→ La **TERMOCHIMICA** si occupa delle variazioni di entalpia che accompagnano una reazione chimica.

Come si misura il calore sviluppato o richiesto da una reazione? Utilizzando degli strumenti che si chiamano calorimetri (bombe calorimetriche se la reazione è la combustione)...

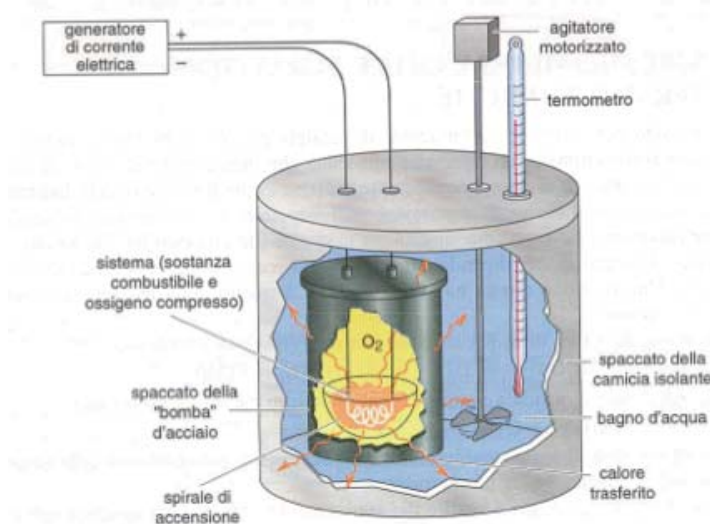


Figura 6.11 Bomba calorimetrica. Questo apparecchio (non disegnato in scala) è usato per misurare il calore di combustione a volume costante (q_v). Mentre si agita continuamente il bagno d'acqua la cui massa è già stata determinata, se ne determina la temperatura iniziale. La spirale riscaldata elettricamente accende il sistema (sostanza combustibile in O_2) racchiuso nella "bomba" d'acciaio. Il calore rilasciato dalla reazione di combustione si trasferisce al resto del calorimetro, e si misura la temperatura massima raggiunta.

Conosco la massa in g del campione; il suo calore specifico (quantità di calore necessaria per aumentare di 1 K la temperatura di 1 g di sostanza); misuro ΔT e posso determinare la variazione di calore che c'è in quel processo ($q_v = \Delta U$ a $P = \Delta H$). C'è una relazione matematica tra variazione di energia interna (U) e di entalpia (H), quindi si possono convertire l'una nell'altra)

Il calore specifico di una sostanza è la quantità di calore necessaria per aumentare di 1 K la temperatura di 1 g di sostanza; oppure se si parla di calore specifico molare, è la quantità di calore necessaria per aumentare di 1 K la T di 1 mole di sostanza. I calori specifici delle sostanze dipendono dallo stato di aggregazione.

Poiché il calore può essere scambiato a volume costante o a pressione costante, si hanno calori specifici a V o P costante (C_v e C_p).

$$C_v = \delta q_v / dT \quad \text{e} \quad C_p = \delta q_p / dT$$

L'energia interna (U) è una funzione di stato data dalla somma del lavoro (W) e del calore (Q) che non sono funzioni di stato:
 $\Delta U = Q - W$

$$\Delta U = Q - W$$

Consideriamo un lavoro di espansione

I. A Volume costante

$$\Delta U_v = -P\Delta V + Q_v = Q_v$$

Cioè, il calore acquistato o ceduto in una trasformazione che avvenga a V costante è uguale alla variazione dell'Energia interna del sistema.

ENTALPIA MOLARE STANDARD

Assumiamo per convenzione che sia NULLA l'entalpia standard di formazione di tutti gli elementi, nella loro forma più stabile.

Per la reazione:



$$\Delta H^\circ_f(\text{SO}_2) = H^\circ(\text{SO}_2) - [H^\circ(\text{O}_2) + H^\circ(\text{S})]$$

$$\text{ma } H^\circ(\text{O}_2) = H^\circ(\text{S})$$

$$\rightarrow \Delta H^\circ_f(\text{SO}_2) = H^\circ(\text{SO}_2)$$

Entalpia molare standard di formazione del diamante è: +1,9 kJ.

LEGGE DI HESS

L'entalpia è una funzione di stato.

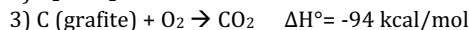
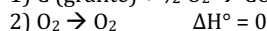
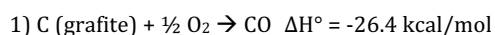
Le legge di Hess rappresenta un'applicazione di ciò e afferma che:

"L'entalpia complessiva di reazione è la somma delle entalpie dei vari stadi in cui la reazione può essere scomposta, anche se questa divisione è solo teorica".

In una reazione chimica l'effetto termico a pressione costante è indipendente dagli stati intermedi attraverso i quali la reazione passa (o si immagina che passi), ma dipende solo dagli stati iniziali e da quelli finali.

CONSEGUENZA DELLA LEGGE DI HESS: il calore ΔH di una qualunque reazione è uguale alla somma dei calori di formazione dei prodotti meno la somma dei calori di formazione dei reagenti.

→ reazione di formazione di un composto: è il processo di formazione di una sostanza a partire dagli elementi che la costituiscono.



$$2 \times 3) - 2 \times 1) = 2 \times (-94) - 2 \times (-26.4) = -135.2 \text{ kcal}$$

La legge di Hess e i calori di formazione delle sostanze dagli elementi

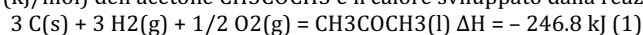
- I valori di entalpia sono stati misurati sperimentalmente per numerose reazioni e tali valori possono essere utilizzati per calcolare variazioni di entalpia ΔH di altre reazioni in cui siano presenti le stesse sostanze. Ciò è possibile poiché l'entalpia H è una funzione di stato pertanto la variazione di entalpia $\Delta H = H_{\text{fin}} - H_{\text{in}}$ dipende esclusivamente dallo stato iniziale e finale e non dal percorso fatto per passare da uno all'altro.
 - Esistono due metodi principali per calcolare i valori di ΔH di reazione, entrambi basati sul principio che il ΔH di reazione è indipendente dal percorso utilizzato per andare dai reattivi ai prodotti.
 - Il primo usa la legge di Hess, mentre il secondo usa i calori standard tabulati di formazione delle sostanze (in kJ/mol o kcal/mol; 1 cal = 4.184 J).
- 1) Calcolo del ΔH secondo la legge di Hess
- La legge di Hess afferma che il ΔH per una reazione può essere trovato indirettamente sommando i valori di ΔH delle reazioni in cui la reazione voluta può essere "scomposta".
 - Solitamente prima di sommare le reazioni, alcune devono essere invertite e/o moltiplicate per un fattore n affinché si sommino dando la reazione voluta.

In questo processo:

- Ogni volta che moltiplicate una reazione per n , anche il ΔH è moltiplicato per n .
- Se invertite una reazione, ΔH cambia il segno. Il problema sotto è un esempio di come questa procedura è seguita.

2) Calcolo del ΔH dai calori di formazione standard

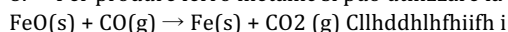
- Il calore di formazione standard (kJ/mol) di un composto è il calore assorbito (o rilasciato) quando una mole di composto si forma a partire dagli elementi nei loro stati standard a 1 atm) e ad una certa temperatura (in genere 25°C). Ad esempio il (kJ/mol) dell'acetone CH_3COCH_3 è il calore sviluppato dalla reazione



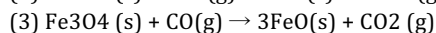
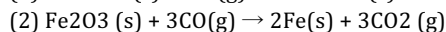
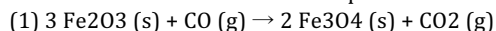
E cioè $\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{(l)}) = -246.8 \text{ kJ/mol}$.

- Per convenzione, (kJ/mol) = 0 per ogni elemento nel suo stato standard a 25°C e 1 atm.

8. Per produrre ferro metallico si può utilizzare la seguente reazione.



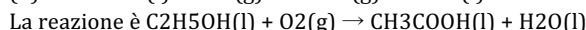
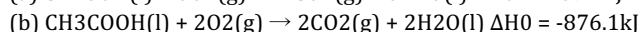
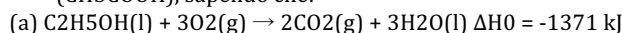
Determinare la variazione di entalpia standard della reazione conoscendo quelle delle seguenti reazioni:



$$\Delta H^\circ = -47 \text{ kJ} \quad \Delta H^\circ = -25 \text{ kJ} \quad \Delta H^\circ = 19 \text{ kJ}$$

Risposta: $\Delta H^\circ = -11 \text{ kJ}$.

9. Calcolare il calore sviluppato nella combustione di 2.43 mL di etanolo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $d = 0.7893 \text{ g/mL}$) ad acido acetico (CH_3COOH), sapendo che:



Risposta: $\Delta H^\circ = -20.6 \text{ kJ}$.

SPONTANEITA' DI UNA REAZIONE CHIMICA

Per determinare la spontaneità di una reazione (cioè: può avvenire una reazione? In quali condizioni di T e P può avvenire?

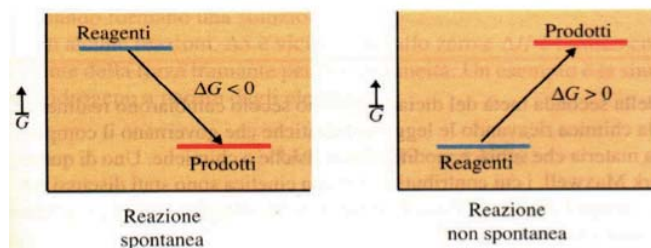
La reazione è un processo reversibile (di equilibrio) o irreversibile (spontanea)? si considera una funzione di stato che tenga conto sia del contenuto entalpico di una reazione, sia della variazione di ordine (entropia).

Questa funzione è l'energia libera di Gibbs: **$G = H - TS$** .

Se il processo avviene a T e P costanti, la variazione di energia libera dallo stato iniziale allo stato finale sarà: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (equazione di Gibbs-Helmholtz).

Trasformazione reversibile (all'equilibrio)

$\Delta G = 0$ poiché $\Delta H = T\Delta S$ Trasformazione irreversibile (spontanea) $\Delta G < 0$ $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$



Spesso le reazioni chimiche non giungono a completamento ma raggiungono uno stato di equilibrio. L'EQUILIBRIO CHIMICO, COME QUELLO FISICO (TRANSIZIONI DI FASE), E' UN EQUILIBRIO DINAMICO!!

→ Equilibrio: Stato costituito da una miscela di prodotti e reagenti non consumati in quantità, relative, fisse.

- ❖ Stato iniziale: Le concentrazioni dei reagenti sono elevate e questi cominciano a formare i prodotti.
 - ❖ Stato finale: Le concentrazioni dei prodotti sono tali che essi cominciano a reagire tra loro per rigenerare i reagenti.
- Si raggiunge una situazione in cui il processo diretto e quello inverso hanno la stessa velocità.

L'equilibrio chimico non è una condizione statica ma è piuttosto un processo dinamico, a livello molecolare.

Nonostante ciò, una volta che si è raggiunto l'equilibrio le proprietà macroscopiche (concentrazioni, etc.) rimangono inalterate.

CINETICA CHIMICA

La termodinamica permette di valutare se una reazione è spontanea o meno e di considerare le variazioni entalpiche e entropiche durante la trasformazione chimica.

Tuttavia, ci possono essere delle reazioni che dal punto di vista termodinamico sono spontanee ($\Delta G < 0$), ma che avvengono molto lentamente.

Quindi, bisogna anche considerare la VELOCITA' di reazione.

La cinetica chimica si occupa dello studio della velocità di una reazione e considera non solo lo stato iniziale e finale (reagenti e prodotti), ma anche gli stadi intermedi (intermedi di reazione).

Affinché una reazione avvenga è necessario che i reagenti si urtino. Un urto tra due particelle è probabile, mentre uno tra tre o più particelle molto meno. Quindi le reazioni in cui compaiono più di tre reagenti devono potersi "scomporre" in una sequenza di stadi elementari, in cui al massimo sono coinvolte tre particelle. Infatti, dobbiamo pensare alla formazione di prodotti intermedi che hanno vita molto breve e si trasformano immediatamente in altri prodotti.

DETERMINAZIONE SPERIMENTALE DELLA LEGGE CINETICA:

Si determinano le velocità istantanee iniziali mantenendo costanti le concentrazioni di tutti i reagenti tranne uno. Nell'esempio riportato, prima si mantiene costante $[\text{NO}]$ e si varia $[\text{H}_2]$ e si misura la velocità con cui varia la p nel reattore. Poi si mantiene costante $[\text{H}_2]$ e si varia $[\text{NO}]$ e si misura di nuovo la velocità con cui varia la pressione.

$$2\text{H}_2 + 2\text{NO} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$$

Poiché da 4 moli di gas se ne formano 3, nel corso della reazione la pressione gassosa diminuisce: dalla rapidità con cui essa diminuisce possiamo studiare la velocità della reazione. In Tabella 14.1 sono riportati i risultati di alcune prove sperimentali condotte a 800°C cambiando le concentrazioni iniziali dei reagenti: nelle prime due colonne abbiamo la concentrazione molare dei reagenti all'inizio della reazione, nella terza la velocità iniziale di variazione della pressione (in $\text{torr} \cdot \text{min}^{-1}$).

Nelle prime tre esperienze la concentrazione iniziale di NO viene mantenuta costante, mentre viene variata quella di H_2 . Osservando i dati in tabella si nota che, aumentando di 2 o 3 volte la concentrazione iniziale di H_2 , la velocità iniziale di reazione risulta anch'essa aumentata di 2 o 3 volte, rispettivamente. Ciò significa che la velocità di reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione di H_2 . Analogamente, i risultati ottenuti nelle altre tre esperienze indicano che, tenendo fissa la concentrazione iniziale di H_2 , aumentando di 2 o 3 volte la concentrazione di NO , la velocità di reazione aumenta di 4 o 9 volte, rispettivamente. La velocità di reazione in questo caso risulta direttamente proporzionale al quadrato della concentrazione di NO . Si può quindi concludere che la velocità iniziale di reazione è proporzionale alla concentrazione di H_2 e al quadrato della concentrazione iniziale di NO e si può scrivere la legge cinetica della reazione studiata come:

$$v = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$$

Si può notare che la reazione è del terzo ordine; essa è di primo ordine rispetto all'idrogeno e di secondo ordine rispetto al monossido di azoto.

LEGGE CINETICA INTEGRATA: reazioni del primo ordine

$$v_A = d[A]/dt$$

Ma A reagisce, quindi $d[A]/dt < 0$

$$v = -v_A$$

Ipotizziamo una legge cinetica in cui la velocità istantanea dipenda linearmente dalla $[A]$, $v = k[A]$, allora $-d[A]/dt = k[A]$ $d[A]/[A] = -k dt$

Integrando tra la concentrazione $[A]_0$ al tempo $t = 0$, e la concentrazione $[A]$ al generico istante t , si ha:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

L'ultima espressione indica che la concentrazione della specie reagente diminuisce esponenzialmente con il tempo.

Se si riporta in un diagramma cartesiano (Figura 14.2) il logaritmo naturale della concentrazione del reagente in ordinata ed il tempo in ascissa, si ottiene una retta di pendenza $-k$ ed intercetta $\ln[A]_0$ sull'asse delle ordinate.

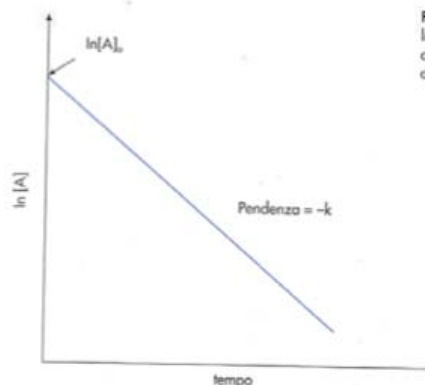


Fig. 14.2 - Grafico che rappresenta il logaritmo naturale della concentrazione di A in funzione del tempo nella reazione di primo ordine.

TEMPO DI DIMEZZAMENTO

(reazioni del primo ordine)

Consideriamo adesso un particolare valore del tempo di reazione tale che la concentrazione iniziale di A si dimezzi, diventi cioè eguale ad $[A]_0/2$. Il tempo necessario perché ciò avvenga viene detto **tempo di dimezzamento**, $t_{1/2}$.

Per una reazione con una cinetica di primo ordine, se si sostituisce $[A]_0/2$ al posto di $[A]$ nell'espressione $\ln[A]/[A]_0 = -kt$, si ottiene:

$$\ln \frac{[A]_0/2}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

Semplificando si ha:

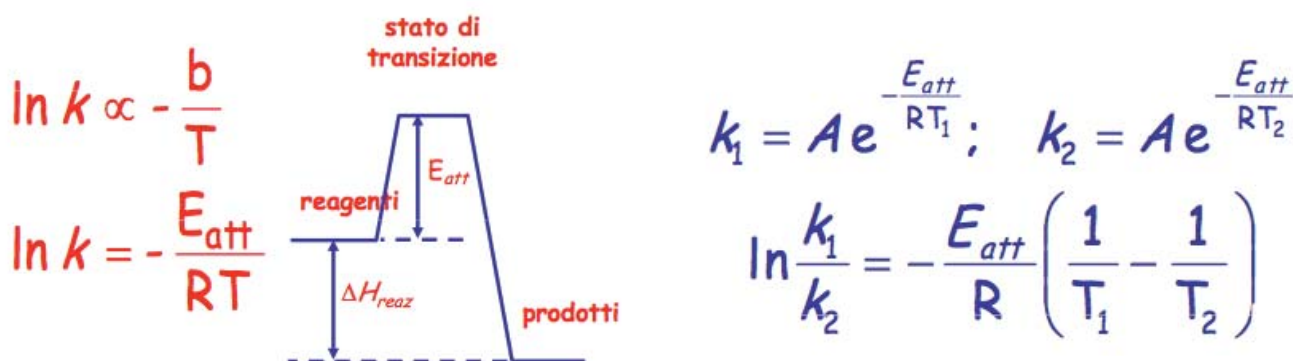
$$\ln 2 = kt_{1/2}$$

da cui:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Si può notare che in una reazione del primo ordine il tempo necessario per dimezzare la concentrazione del reagente A non dipende dalla sua concentrazione iniziale.

Un esempio di reazione del primo ordine è il decadimento di nuclidi radioattivi come ad esempio il ^{14}C (vedi Capitolo 18). In questi casi il tempo di dimezzamento è una grandezza utilissima perché permette di confrontare l'attività di diversi nuclidi. Esistono nuclidi radioattivi che hanno tempi di dimezzamento di millenni, altri di pochi secondi.



EQUAZIONE DI ARRHENIUS E TEORIA DELLE COLLISIONI

L'equazione di Arrhenius mostra chiaramente che ad una certa T , k e quindi la velocità di reazione, dipende fortemente dall'energia di attivazione, cioè la differenza di energia tra reagenti e lo stato di transizione (complesso attivato).

Arrhenius interpretò il processo di reazione come il risultato della collisione fra due o più molecole in cui alcuni legami si indeboliscono mentre altri si stanno formando attraverso un intermedio di reazione detto COMPLESSO ATTIVATO.

Ovviamente, non tutte le molecole avranno energia sufficiente per formare il complesso attivato, ma solo alcune collisioni tra esse saranno efficaci. La frazione di molecole dotata di energia sufficiente è data dall'espressione di Boltzmann:

$$N_{Ea}/N = g \cdot e^{-Ea/RT}$$

N = numero totale di molecole per unità di volume

N_{Ea} = numero di molecole per unità di volume con energia E_a g = fattore entropico.

La velocità di reazione risulta proporzionale alla concentrazione delle molecole dotate di energia E_a :

$$v = \text{cost} \cdot N_{Ea} = \text{cost} \cdot g \cdot e^{-Ea/RT} \cdot N = A \cdot e^{-Ea/RT} \cdot N$$

Quindi nel fattore pre-esponenziale A dell'eq. di Arrhenius è inglobato il fattore entropico. Poiché N è il numero di molecole per unità di volume, esso è una concentrazione:

$$v = A \cdot e^{-Ea/RT} \cdot [\text{reagenti}]$$

Per una reazione del primo ordine: $v = k[\text{reagenti}]$

Allora $k = A \cdot e^{-Ea/RT}$ che è l'equazione di Arrhenius.

La teoria degli urti efficaci quindi mostra che la velocità di reazione dipende dal numero di urti efficaci, cioè che hanno sia energia sufficiente alla formazione del complesso attivato, sia orientazione adatta tra le molecole che si urtano. Questo fattore rientra nel fattore A , che indica non solo la frequenza degli urti, ma anche il fattore entropico.

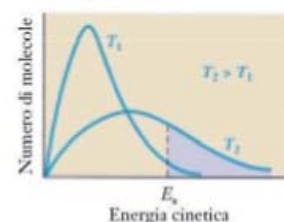
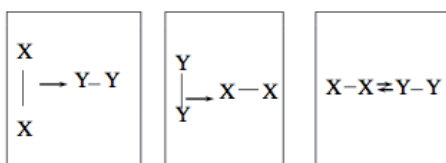
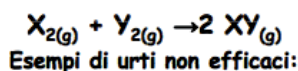


FIGURA 13.10 Distribuzione delle energie cinetiche molecolari di Maxwell-Boltzmann, dove si vede l'effetto della temperatura sulla frazione di molecole che hanno energia cinetica sufficiente a reagire. Questa figura mostra solo l'energia traslazionale, ma la reazione può essere favorita anche da energie vibrazionali e rotazionali.

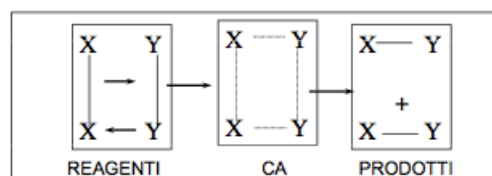
URTI EFFICACI

9191 Perché una reazione avvenga devono avvenire tre eventi base, cioè gli atomi, molecole o ioni devono:

1. Urtarsi
2. Urtarsi con energia sufficiente a rompere i legami chimici
3. Urtarsi nell'orientazione adatta



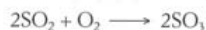
Un esempio di urto efficace:



CATALISI OMOGENEA →

Il catalizzatore è nella stessa fase di reagenti e prodotti.

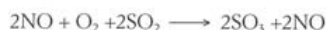
Esaminiamo come esempio di catalisi omogenea la seguente reazione in fase gassosa:



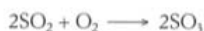
Essa è molto lenta in assenza di catalizzatori, ma in presenza di ossido di azoto, NO , catalizzata da catalizzatore, essa avviene velocemente nei seguenti stadi:



Sommando le reazioni (a) e (b), dopo avere eliminato il prodotto intermedio NO_2 , otteniamo:



L'ossido di azoto si trova inalterato all'inizio e alla fine della reazione, quindi possiamo ommetterlo nella reazione globale, ottenendo così:



Quest'ultima reazione è formalmente uguale a quella in assenza di catalizzatore, ma essa avviene più velocemente perché il suo decorso prevede due stadi veloci.

La catalisi eterogenea ha ricevuto una attenzione maggiore rispetto a quella omogenea per la sua importanza sia da un punto di vista industriale (vedi Inserto 14.4) sia da un punto di vista scientifico. Molti sono infatti i fenomeni fisici e chimici che avvengono sulla superficie dei catalizzatori. Bisogna tener presente che gli atomi o gli ioni (indicati in seguito per semplicità) che si trovano sulla superficie di un solido sono in uno stato intrinsecamente diverso rispetto a quelli esistenti all'interno e ciò provoca una particolare reattività della superficie nei confronti delle molecole, atomi o ioni esterni (per semplicità indicati in seguito specie). Si è sviluppato quindi un ramo della chimica che si interessa principalmente di questo tipo di interazioni e che è chiamata Chimica delle Superfici.

In generale il processo mediante il quale avviene una reazione catalitica eterogenea può essere suddiviso in cinque stadi principali in serie:

- diffusione dei reagenti dalla fase fluida verso la superficie solida del catalizzatore;
- adsorbimento di uno o più reagenti;
- reazioni sulla superficie che coinvolgono almeno una specie adsorbita;
- desorbimento dei prodotti dalla superficie;
- diffusione dei prodotti dalla superficie solida verso il fluido.

I processi (b), (c) e (d), che riguardano l'interazione tra le specie e la superficie, sono quelli che interessano più da vicino la chimica-fisica delle superfici. L'atomo o gli atomi della superficie direttamente coinvolti nell'interazione con la specie che viene adsorbita costituiscono il sito o centro di adsorbimento. Uno dei problemi fondamentali è l'individuazione dei siti di adsorbimento ed in particolare di quelli che intervengono nel processo catalitico e che vengono chiamati siti o centri attivi.

Si dice che una specie chimica si adsorbe su un'altra se essa si concentra sulla superficie del primo; quest'ultima, nel seguito supporremo che la specie adsorbita sia allo stato gassoso e la specie adsorbente sia allo stato solido. Se l'energia associata al fenomeno dell'adsorbimento (calore di adsorbimento) è sufficientemente elevata (almeno $40.000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$), la specie che si adsorbe (adsorbato) instaura con l'adsorbente delle interazioni la cui forza è simile a quella dei legami chimici covalenti e si parla in questo caso di **chemisorbimento**; se invece l'energia di adsorbimento non è sufficientemente grande (di solito inferiore a $17.000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$), si sviluppano tra la specie adsorbente e la specie adsorbita interazioni intermolecolari di natura specifica che sono più deboli di quelle tipiche dei legami chimici, e si parla in questo secondo caso di **adsorbimento fisico** (vedi Inserto 14.5).

CATALISI ETEROGENEA →

Il catalizzatore NON è nella stessa fase di reagenti e prodotti.

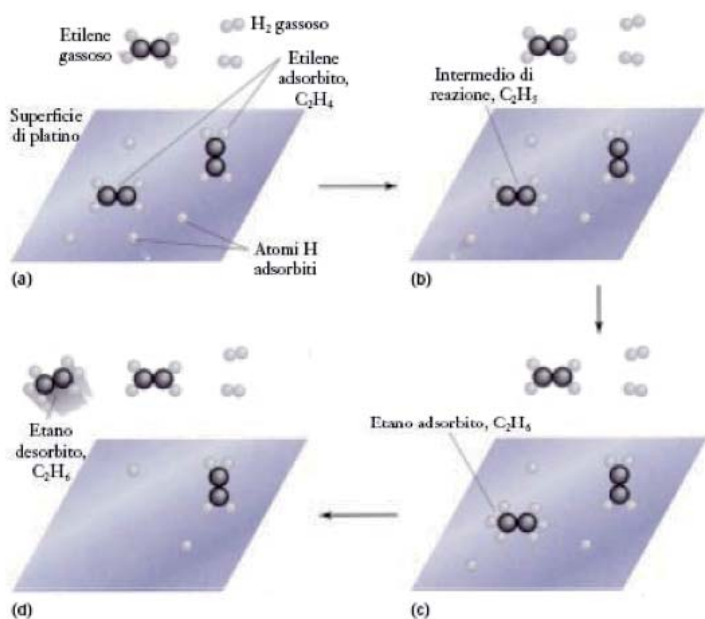


FIGURA 13.15 Il platino catalizza la reazione tra H_2 e C_2H_4 favorendo sulla sua superficie la dissociazione di H_2 in atomi H, che si aggiungono al C_2H_4 fino a formare l'etano, C_2H_6 .

L'adsorbimento è un processo esotermico.

Si cerca di aumentare il numero di centri attivi alla superficie del catalizzatore per aumentare la velocità.