



**Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino**

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1537A -

ANNO: 2015

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

STUDENTE: Meli

MATERIA: Chimica. Prof. Costanzo

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.

# LEZIONE 1

**METODO SCIENTIFICO:** si articola in una serie di passaggi iniziati da intelligenza, immaginazione e creatività; esso applica le leggi della logica deduttiva, e dell'altro approccio induttivo. ~~La~~ la partenza è un'ipotesi (Spesso ispirata all'osservazione di un fenomeno) e non l'osservazione del fenomeno.

- formulazione ipotesi
- esprimerla in modo da prevedere probabili conseguenze o eventi deducibili da essa.
- osservare se si verifica l'evento previsto.
- se si verifica l'evento l'ipotesi non è confermata, ma non è stata smentita quindi si può accettare provvisoriamente.

La relazione che descrive l'ipotesi confermata dalla sperimentazione si chiama **LEGGE FISICA**. Un insieme di leggi fisiche forma la **TEORIA**. Una buona teoria deve spiegare il maggior numero di fenomeni in modo semplice.

Tutte le leggi scientifiche sono provvisorie, cioè considerate vere finché non viene osservato il verificarsi di un fenomeno che esse non predicano, o se esse vengono confutate.

**CRITERIO DI FALSIFICABILITÀ:** Una teoria scientifica è ritenuta vera o può essere superata; esse dalle sue previsioni devono cioè poter essere deducibili le condizioni di almeno un esperimento che la possa confutare.

**RASOIO DI OCCAM:** A parità di fatti, la spiegazione più semplice è da preferire → in un ragionamento vanno ricercati semplicità e sintesi; formulare le teorie strettamente necessarie a spiegare il fenomeno.

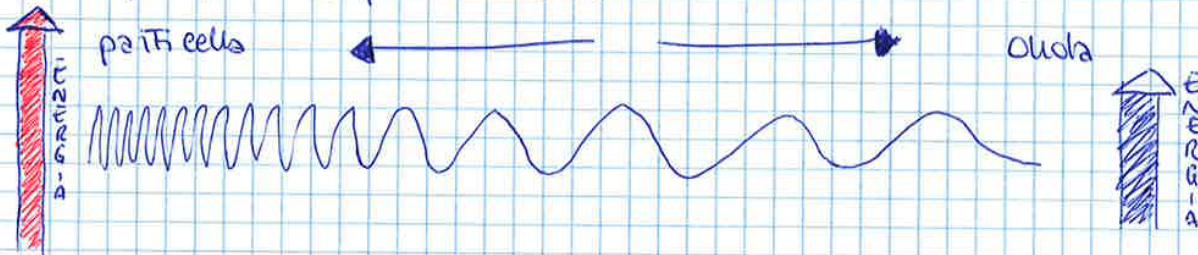
**ETICA SCIENTIA PURA:** 4 Punti fondamentali

- 1) **disinteresse:** cercare la verità al di là di interessi materiali e personali
- 2) **comunismo epistemico:** mettere a disposizione di tutti le proprie conoscenze senza chiedere nulla in cambio.
- 3) **scetticismo organizzato:** dubitare di ogni affermazione non supportata da prove empiriche e razionali.
- 4) **universalismo:** non diserivire le produzioni di un'idea sulla <sup>base</sup> delle loro caratteristiche <sup>prevalenti</sup>.

## DECADIMENTI RADIOATTIVI E RADIATIVI

decadimento	emissione	particella emessa	distanza penetra in m	provoca trasmissione	provoca assorbimento
Alfa ( $\alpha$ ) nuclei atomici con + di 83 protoni	getti $\alpha$	nuclei di elio ( $2p+2n$ )	$\sim 6-7$ cm	SI	SI
Beta ( $\beta$ ) $\beta^-$ $n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}_e$ $\beta^+$ $p \rightarrow n + e^+ + \nu_e$	getti $\beta$	elettroni $\beta^-$ positroni $\beta^+$	$\sim 5-7$ m	NO	NO
Gamma ( $\gamma$ )	getti $\gamma$	fotoni provenienti dal nucleo	q/c km	NO	NO
	getti $x$	fotoni provenienti da orbitali elettronici + interni	q/c km	NO	NO
	neutroni liberi	neutroni	da 300 m	SI	SI

In meccanica quantistica non c'è differenza tra particella e onda. Se non il livello di energia e la lunghezza d'onda.



**ESPERIMENTO DELLA DOPPIA FENDITURA** è l'esperimento che permette di dimostrare la dualità particella-onda: se tra una sorgente luminosa e una lastra fotografica si interpone 1 schermo opaco con 2 fori. Si osservano nella lastra delle tipiche linee luminose parallele dette **frange di interferenza** che costituiscono la prova della natura ondulatoria della luce (**esperimento di Young**).

Nel caso in cui la sorgente emetta fotoni (luce) o elettroni uno alla volta, nella lastra si riempirà inizialmente senza un senso apparente, ma dopo molto tempo i segni luminosi saranno a forma frange di interferenza.

I risultati a cui si giunge non sono intuitivi: i concetti di particella ed onda sembrano combinarsi in un modo per fornire plus che sfugge al senso comune. <sup>Di conseguenza</sup> ~~A dipendere~~ si sono sviluppate diverse interpretazioni della meccanica quantistica. La più diffusa è l'interpretazione di Copenhagen di Bohr e Heisenberg.

**MODELLO STANDARD:** È una teoria elaborata da dai fisici, che vuole descrivere <sup>che le forze dell'</sup> sia la materia, <sup>che</sup> l'universo, sulla base di poche particelle e interazioni fondamentali. ~~Tuttavia~~ <sup>le previsioni di</sup> tali modello sono state verificate in quasi tutti gli esperimenti compiuti; ~~ma~~ <sup>per</sup> tutta via tale modello non riesce a spiegare proprio tutto, come ad esempio la forza gravitazionale.

**NUMERO QUANTICO:** i numeri quantici sono gli modelli che permettono di quantificare una particella. ~~La più importante~~ <sup>Tra</sup> i più importanti ci sono:

- n → numero quantico principale
  - l → " " secondario
  - m → " " magnetico
  - spin
  - carica elettrica
- ma ce ne sono altri

Lo spin è uno dei 4 numeri quantici principali e rappresenta il momento angolare e non è associato con alcuna massa inerzia. È sempre un numero  $n/2$  dove n è sempre intero (-2, -1, 0, 1, 2). La più importante classificazione delle particelle avviene <sup>in base</sup> ~~per~~ allo spin.

**Fermioni:** particelle con spin frazionario

**Bosoni:** particelle con spin intero

Fermioni obbediscono al principio di esclusione di Pauli (non possono occupare simultaneamente lo stesso stato quantico), e dunque non trovandosi mai allo stato di minima energia possono formare strutture stabili. Sono i mattoncini che costituiscono la materia dell'universo. Hanno spin =  $1/2$  e per ~~ogni~~ <sup>ogni</sup> ~~particella~~ <sup>particella</sup> per i + non esiste una particella <sup>comparsa</sup> ~~per~~ <sup>per</sup> ~~di~~ <sup>di</sup> ~~questo~~ <sup>questo</sup> ~~tipo~~ <sup>tipo</sup>.

**Bosoni:** non obbediscono al principio di Pauli, seguono la statistica di Bose-Einstein e nel caso di quelli di gauge con il loro scambio a mediare le forze fondamentali, cioè, sono le ede che tengono assieme i fermioni e costituiscono la realtà fisica. Tutti i bosoni elementari non hanno spin = 1.

**MATERIA:** si può dire che tutto ciò che è formato da fermioni; in fisica si intende per  $k$  abbia una massa, che occupi spazio e che sia soggetto a forze.

**MASSA:** (a riposo) è la grandezza fisica che determina il comportamento dinamico di un corpo soggetto a forze. Se un corpo ha massa = 0 significa che si muove sempre a velocità della luce.

In meccanica quantistica <sup>prende lo</sup> ~~occupa~~ <sup>occupa</sup> spazio che occupa un oggetto è pressoché vuoto, e la massa coincide con l'energia ( $E=mc^2$ ). Si pensa che il fatto che le particelle abbiano o meno massa sia attribuito al bosone di Higgs. ~~È come se~~ <sup>come se</sup> le particelle interagendo tra loro vengono rallentate e non si muovono a  $c$  alla vel. della luce, acquisendo massa.

**ANTI-MATERIA:** è una particella

La gravità agisce su tutti i corpi che hanno massa ma anche sulle particelle prive di massa (fotoni): questo perché, secondo la teoria della relatività di Einstein, la gravitazione è una deformazione dello spazio causata da una massa o un'energia che influenza il moto di ogni oggetto esistente.

**BARIONI** (particelle non elementari). Tra le particelle non elementari troviamo gli **ADRONI** ovvero particelle formate da soli quark. Esse si dividono in **barioni** (3 quark) e **mesoni** (1 quark + 1 antiquark)

Il nucleo degli atomi è ~~formato~~ <sup>occupato</sup> da 2 tipi di barioni (detti anche nucleoni):

- PROTONI (2 quark-up + 1 quark-down)  $\Rightarrow$  carica elettrica complessiva = +1
- NEUTRONI (2 quark-down + 1 quark-up)  $\Rightarrow$  carica elettrica complessiva = 0

In cosmologia si distingue tra la materia barionica (formata da protoni, neutroni ed elettroni) e materia non barionica (neutrini), la cosiddetta **MATERIA OSCURA**, sconosciuta al 90%

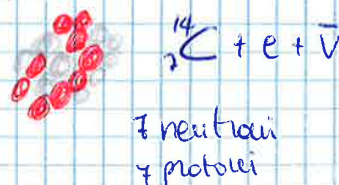
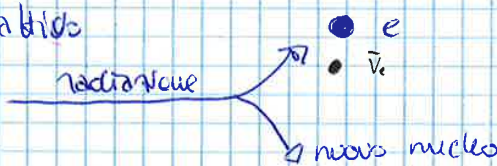
**NUCLEOSINTESI**: a partire dal Big-Bang:

- 1 microsecondo dopo: si formano i primi adroni (gruppi di quark)
  - 100 secondi dopo: iniziano a decadere i neutroni in protoni ed elettroni (decadimento beta) e si formano i nuclei di deuterio ed elio.
  - 200 secondi dopo: si formano atomi di idrogeno, elio e litio.
  - 300 mila anni dopo: ERA DELLA MATERIA: i fotoni si diffondono nell'universo, esistono solo fermioni della 1° generazione e fluttuazioni del campo di Higgs formano i primi costituenti di materia.
  - 100 milioni d'anni dopo: nascono stelle, galassie e quasar. La fusione nucleare delle stelle crea elementi fino al ferro, mentre il lento assorbimento di neutroni si formano gli elementi fino al bismuto. Appena si finisce il combustibile nucleare, la fusione nucleare non bilancia la forza di contrazione, ciò causa un'esplosione (supernova), in cui parte della materia viene espulsa nell'universo: il potente flusso di neutroni e neutrini colpisce gli atomi e forma gli altri elementi pesanti.
- Il termine materia oscura indica tutto ciò che non è visibile ma si manifesta attraverso i suoi effetti. Il 73% dell'universo è formato da energia oscura, il 23% da materia oscura e il 4% da materia barionica (stelle, pianeti etc. etc.)

**DECADIMENTO BETA  $\alpha$  1 NEUTRONE**: al di fuori del nucleo i neutroni sono instabili e dopo 15 minuti decadono in protoni emettendo 1 elettrone e un antineutrino



nucleo radioattivo



- neutrone
- elettrone
- protone
- Antineutrino

### LEZIONE 3

**SCOPERTA PROTONE:** nel 1886 Goldstein scopre il protone come costituente dei raggi anodici. Utilizzò un tubo catodico in cui gli elettrodi erano invertiti; applicando 1 ddp, si osservava una radiazione che partiva dall'anodo al catodo. Ripetendo l'esperimento con altri gas, e misurando il rapporto carica/ massa delle radiazioni prodotte, notò che tutti i valori erano multipli di un valore minimo ottenuto filtrando l'H. L'atomo di quest'elemento, essendo ionizzato, acquistava carica +, così fu individuato il **PROTONE**.

**MODELLO A PANETTONE DI THOMSON:** proposto nel 1904 descriveva l'atomo come una distribuzione di cariche + all'interno della quale erano inserite più negative.

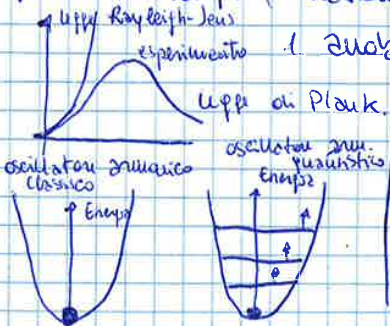


**MODELLO DI RUTHERFORD:** nel 1911 fece 1 esperimento: bombardando un foglio di lamina d'oro <sup>della spessura</sup> tra 1 sorgente  $\alpha$  e uno schermo fluorescente; solo l'1% venne deviato dalla propria traiettoria. Dedusse che l'atomo fosse in gran parte vuoto e che gli elettroni si trovavano attorno a un nucleo di protoni. Inoltre dedusse che gli elettroni proprio come i pianeti ~~riscono~~ in orbita attorno al nucleo e la forza centripeta bilancia l'attrazione. Anni prima Maxwell aveva dimostrato che una carica elettrica accelerata emette energia sotto forma di onde elettromagnetiche. Ma se gli elettroni si muovono attorno al nucleo dovrebbero perdere energia, rallentando fino a precipitare nel nucleo. A ciò si aggiunge l'instabilità dovuta alla repulsione elettrostatica tra solo della stessa carica (gli elettroni). Inoltre un elettrone potrebbe emettere onde elettromagnetiche di più lunghezze d'onda nel produrre energia. (fenomeno escluso da Planck negli studi sui corpi neri).

**RADIAZIONE DI UN CORPO NERO:** è un oggetto ideale che assorbe tutta la radiazione elettromagnetica incidente. Non essendoci distinzioni di radiazioni riflesse o trasmesse, le radiazioni elettromagnetiche del corpo nero dipendono solo dalla sua temperatura cioè dalle oscillazioni termiche degli elettroni in superficie. Il sole è un buon corpo nero. L'elettone possiamo paragonare a una molla attaccata a una parete e assieme piccoli corpi a valori d'energia (potenziali).

Partendo da pt presupposto e dalla distribuzione statistica di Boltzmann-Maxwell, si può calcolare lo spettro di un corpo nero cioè l'intensità della radiazione emessa ad una temper. per ogni lunghezza d'onda  $\lambda$  e ricavare che pt dovrebbe essere proporz. ~~al~~ <sup>alla</sup> potenza (freq.) (Legge di Rayleigh-Jeans). Partendo dunque dai presupposti della fisica classica si giunge che l'intensità

**CATASTROFE ULTRAVIOLETTA** della radiazione emessa dal corpo nero tende a  $\rightarrow$  infinito a valori finiti di temper. (violazione 1° princ. conservaz. energia). Le misure effettuate sullo spettro solare hanno



1 andamento diverso. Secondo Planck invece l'elettrone potesse oscillare come una molla a scatti o come la ~~forza~~ <sup>forza</sup> giapponese di bambù. La molla nell'oscillare può muoversi solo se riceve un quanto d'energia. I salti spontanei sono possibili continuando a fornire n quanti d'energia. Quindi l'energia totale risultava essere ~~la~~ <sup>il</sup> multiplo di una quantità minima.

**CALCOLO VELOCITÀ ELETTRONE**

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} = m_e \frac{v^2}{r} \quad v = \frac{nh}{2\pi m_e r}$$

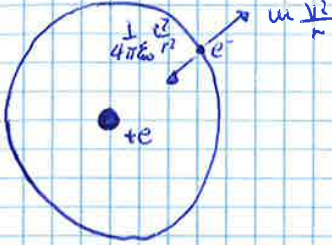
$$r = \frac{\epsilon_0 h^2 n^2}{\pi \cdot e^2 m_e}$$

otteniamo

facendo le opportune sostituzioni la vel. in funzione di n.



**CALCOLO ENERGIA IN FUNZIONE DEL RAGGIO (F.S)**



il lavoro  $L$  il sistema compie  $\times$  spostare l'elett. da dist.  $r$  a  $\infty$

$$e^-: L_{r \rightarrow \infty} = - \int_r^{\infty} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{r^2} dr = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_r^{\infty} \frac{1}{r^2} dr = \left( -\frac{1}{\infty} + \frac{1}{r} \right) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Poiché i campi elettrici  $\times$  conservativi, si ha anche che  $L_{r \rightarrow \infty} = U_{\infty} - U_r$  ove  $U$  è energia pot. Se  $U_{\infty} = 0$   $L_{r \rightarrow \infty} = -U_r = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Energia Tot = (en. cinet. +  $U$ )  $E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Se sostituiamo i valori di raggio e velocità in funzione di n otteniamo

$$E = -\frac{e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2} \approx -(2,18 \cdot 10^{18} \text{ J}) \frac{1}{n^2} \text{ con } n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Quindi l'energia necessaria a strappare un elett. dall'H nel suo stato stazionario e portarlo a distanza  $\infty = 2,18 \cdot 10^{18} \text{ J}$

**4 LEZIONE: MODELLO BOHR - SOMMERFELD**

Prima Il modello di Bohr non era in grado di predire gli stati energetici degli altri atomi. Inoltre con l'affinamento delle tecniche spettroscopiche era risultato che ciascuna riga spettrale era composta da 1 serie di sottile righe ravvicinate, indicando la possibile esistenza di sottolivelli all'interno di ogni livello ener. principale

Sommerfeld migliorò il modello di Bohr ipotizzando che le orbite fossero ellittiche e che dipendessero da 1 secondo numero quantico  $l$  oltre che da  $n$ . Egli descrive il sistema orbitante dell'atomo esattamente come gli atomi (nucleo, se 1 di 2 protoni, elettroni in orbita ellittica). In più dimostrò che mentre nel 1° livello poteva far 1 orb. circolare, nel 2° e nel 3° poteva farla ellittica con la stessa energia. Il numero quantico  $l$  può assumere solo valori interi con, minori di  $n \Rightarrow$  allora  $l = 0, 1, \dots, n-1$ .

**EFFETTO ZEEMAN**

una sorgente luminosa viene sottoposta ad 1 campo magnetico, le righe spettrali vengono ulteriormente scomposte in diverse componenti. X spiegarci ciò si pensi che l'elettronico si comporta come una spirale percorsa da corrente e che quindi produce momento magnetico  $\times$  dipendente da  $l$   $\times$   $\sin \theta$ . È possibile che la stessa orbita sottoposta ad 1 campo magnetico esterno può orientare il vettore campo magnetico solo in alcune direzioni. Il numero delle direzioni consentite viene espresso dal numero quantico magnetico  $m_l$  compreso tra  $-l$  e  $+l \Rightarrow -l, \dots, +l$

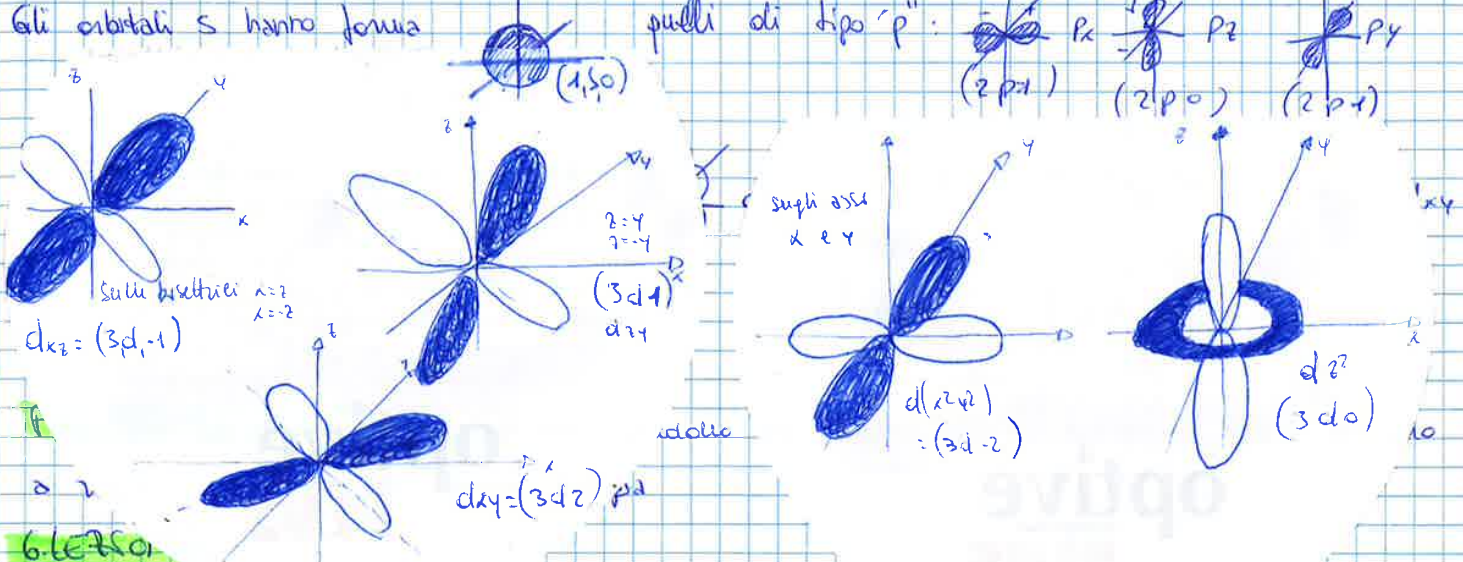


**MODELLO ATOMICO QUANTISTICO**: partendo dalla terza  $(n, l, m)$  di qualsiasi atomo possiamo risalire all'energia, al Mom. ang. e alla probab. lungo  $z$

$E = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8\epsilon_0^2 n^2 h^2}$  con  $n=1,2,3,\dots$   $L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$  con  $l=0,1,2,3,\dots,n-1$   $L_z = m_l \frac{h}{2\pi}$  con  $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$

Per ogni valore di 'n' ci sono  $n^2$  stati quantici con la stessa energia e debiti dipendono convenzionalmente ai valori num. di 'l' si sost. le lettere  $0=s, 1=p, 2=d, 3=f, 4=g$

**FORMA E DIMENSIONE DEGLI ORBITALI**

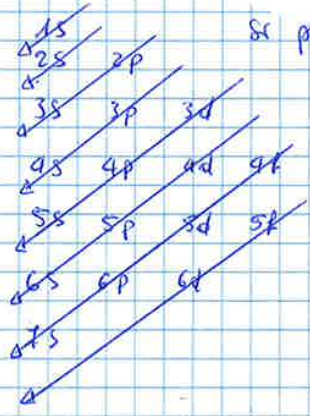


**6.6.201**

L'energia di  $n$  cresce solitamente, in primo ordine, con  $n$  e decresce con  $l$

	1s				
Blocco s	2s			2p	
	3s			3p	
	4s		3d	4p	
Blocco f	5s		4d	5p	
(autonoidale)	6s	4f	5d	6p	
orbitali	7s	5f	6d	7p	

Blocco p  
Blocco d  
elementi di transizione



Se procedi nel alto verso il basso

**Regole riempimento orbitali**

1) Aufbau: Gli elettroni tendono a riempire gli orbitali energetici con livelli energetici + bassi

2) Pauli: ogni orbitale può contenere al massimo 2 elettroni.

3) Regola di Hund: gli elettroni sparsi con spin paralleli

La configurazione + stabile è più caratterizzata dall'overlap numero di

**Massa delle particelle subatomiche:**

	massa (Kg)	carica (C)
e	$9,1 \cdot 10^{-31}$	$-1,6 \cdot 10^{-19}$
p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	$1,6 \cdot 10^{-19}$
n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	0

Per identificare un atomo si definiscono 2 quantità: Numero di nucleoni (quindi massa totale) A e Numero di protoni Z; per ricavare il numero di neutroni basta fare la differenza.



- Se  $|X_A - X_B| > 1,9 \Rightarrow I > 60\%$  : allora il legame è ionico
- Se  $|X_A - X_B| \leq 1,9 \Rightarrow I \leq 60\%$  : legame covalente

**Legame ionico:** è tipico tra metalli e non metalli; una volta formato il legame gli atomi fra loro hanno le cariche acquisite anche se si spezza il legame  $\Rightarrow$  essi rimangono ioni. Tale legame è direzionale e lega gli atomi in modo forte, per cui a separarli occorre una temper. elevato o un solvente fortemente polare come l'acqua.

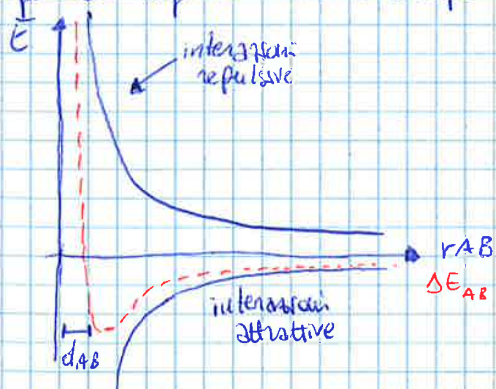
**Legame covalente:** se A e B hanno perc. di Ion.  $< 60\%$ . Se tratta di legame covalente. Inoltre se hanno la stessa elettronegatività ( $I=0$ ) il legame è covalente puro; se  $I \neq 0$  allora il legame è covalente polare (gli elettroni sono attratti verso gli atomi + electr.). Un legame covalente può essere singolo "A-B", doppio "A=B" triplo "A $\equiv$ B"; nel caso in cui gli elettroni provengono da 1 solo atomo si parla di legame covalente dativo A $\rightarrow$ B. Invece nei legami cov. delocalizzati (casi più numerosi) sono due legami parziali formati da 4 elettroni ~~dei~~ delocalizzati tra 2 o più atomi per i legami A $\rightleftharpoons$ B $\rightleftharpoons$ C.

La direzionalità, e la grande forza di legame conferiscono ai solidi covalenti estrema durezza, elevato punto di fusione e bassa conducibilità elettrica.

**Legame metallico:** è tipico di elementi per cui carab. metalliche: in esso cationi metallici sono legati in un reticolo cristallino tramite una nube di elettroni conduttori: qst conferisce alta conducibilità elettrica e tenacia nonché lucentezza.

## 8. LEGAME

**Energia di legame:** è l'energia necessaria per allontanare gli atomi legati a distanza  $\infty$ .



Se A e B sono troppo vicini prevale una repulsione tra i 2 nuclei che si allontanano; se invece sono distanti prevale l'attrazione tra i nuclei e quindi gli atomi si avvicinano.

Nei solidi ionici, covalenti o metallici gli atomi sono legati fra loro in una struttura cristallina cioè un aggregato stabile di elementi chimici, disposti in 1 certo ordine e secondo una proporzione tali da formare una struttura tridimensionale detta Reticolo cristallino. Un solido cristallino è un unico cristallo o un aggregato disordinato di cristalli; un solido vetroso è un aggregato amorpho di atomi la cui disposizione riprende ql di il liquido.

**TEORIA DI LEWIS:** si basa sull'ipotesi che i legami chimici covalenti si formano dalla condivisione di 1 coppia di elettroni tra 2 atomi che possono condividere max 3 elettroni.

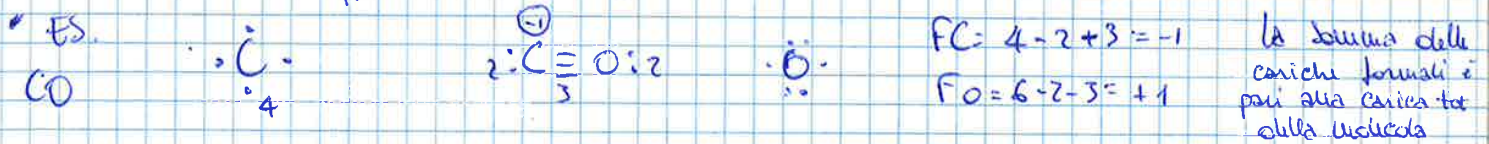
Regola dell'ottetto-duetto; fu introdotta da Lewis e spiega la formazione di legami chimici stabili: gli atomi cedono o acquistano elettroni in modo da completare l'ottetto-duetto e raggiungere la configurazione del gas nobile + vicino ad essi.



**9° LEZIONE**

**CARICA FORMALE (Formal charge):** è un'ipotetica carica elettrica (spesso uguale o più reale) di 1 atomo X nella struttura di Lewis e corrisponde a:


- # n° elettroni di valenza per X
- n° coppie legami covalenti tra X e gli altri atomi.
- n° elettroni di coppie solitarie di X



La carica formale non va confusa né con la carica ionica né con il numero di ossidazione. La carica formale nasce dal legame dativo, pertanto ne indica la presenza.

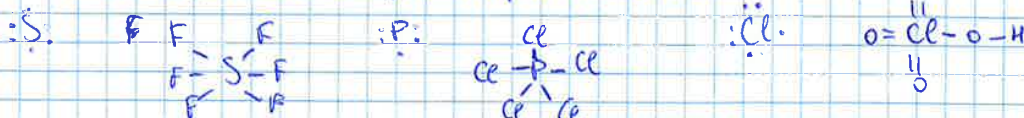


**ECCERZIONI ALLA REGOLA DELL'OTTETTO**

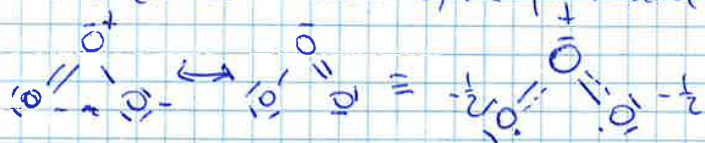
1) Molecole con numero dispari di elett. di valenza:  $\cdot NO$    $\cdot NO$  è un esempio di radicali libero: una molecola con 1 elettrone sparato; scritto così  $N \equiv O$ ;  $N \equiv \dot{O}$  indica che l'elettrone sparato è usato come un'o tra N e O e forma 1 legame delocalizzato.

2) Molecole elettrici differenti: per  $BF_3$   $\cdot\ddot{F}\cdot + \cdot\ddot{B}\cdot$  non dà  $F-\overset{+}{B}-F$  ma dà  $F-\overset{+}{B}-F$  in cui B non avendo suff. elettroni per completare l'ottetto si limita ad averne 6.

3) Ottetto espanso: possibile solo per gli elementi dal 3° periodo in poi. Ad es. capita spesso a S, P, Cl e tutti gli altoperi successivi.



A volte capita che una molecola possa essere disposta in + di 1 struttura di Lewis; allora la vera struttura è una via intermedia (ibrido di risonanza) tra più trovate (isomeri di risonanza). Si indica con  $\leftrightarrow$  oppure con simbolo di legami covalenti delocalizzati.





~~LEZIONE 12~~

**CONSERVAZIONE DELLA MASSA E TEORIA ATOMICA**

La stechiometria ~~è~~ che studia i rapporti quantitativi tra le sostanze chimiche in 1 reaz. affonda le sue radici nella **Legge di LAVOISIER** e nella **TEORIA DI DALTON**.

**Legge di Lavoisier** (conservazione della massa): In 1 reazione chimica la somma delle masse delle sostanze reagenti è uguale alla somma delle masse dei prodotti; nulla si crea, nulla si distrugge, ma tutto si trasforma.

**TEORIA ATOMICA DI DALTON:** la materia è composta da atomi indivisibili; tutti gli atomi dello stesso elemento hanno stessa massa e stesse proprietà; ad elementi differenti corrispondono atomi differenti; gli atomi sono indistruttibili e mantengono la loro identità nelle reazioni chimiche; un composto si forma dagli elementi mescolati in combinazione degli atomi di elementi diversi secondo rapporti di numeri interi.

**Come misurare la massa di molecole e atomi:** uno spettrometro di massa è 1 strumento che separa una miscela di ioni in funzione del loro rapporto massa/carica tramite campi magnet. statici o oscillanti. La miscela si ottiene ionizzando le molecole facendole attraversare attraverso 1 fascio di elettroni ad energia nota. Le molecole instabili si frammentano in ioni + pezzi in funzione della loro struttura.

**Unità di massa atomica e la mole:** è  $1/12$  della massa atomica di 1 atomo di  $C_{12}$  e si indica con  $u$ ; 12g di 1 sostanza contiene  $N_A \cdot u$  particelle (protoni + neutroni) e si definisce "peso atomico" (relativo) P.A. o meglio ancora **massa atomica (relativa)** di 1 atomo il rapporto tra la sua massa e la massa di  $u$ . I P.A. degli elementi sono la media dei pesi di tutti i loro isotopi:  $\sum_{i=1}^n P.A._i \cdot P_i$

Un atomo di O pesa circa 16u

è e ciò equivale a dire che 1 sua mole pesa 16g

$$P.A.(Si) = \frac{P.A_{28} \cdot 92,21}{100} + \frac{P.A_{29} \cdot 4,7}{100} + \frac{P.A_{30} \cdot 3,09}{100} = 28,1$$

Isotopo	Abbondanza	P.A.
$^{28}Si$	92,21%	27,9769
$^{29}Si$	4,7%	28,9763
$^{30}Si$	3,09%	29,9737

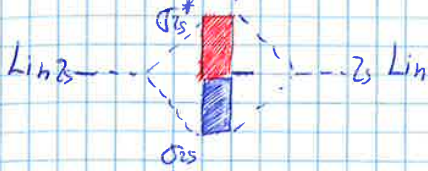
$P.Mol. = N_A \cdot u \approx NA = 6,02 \cdot 10^{23}$

**LEGGE DI AVOGADRO:** Volumi uguali di gas differenti, misurati nelle stesse condizioni di pressione e temperatura contengono lo stesso numero di molecole.

## LEGAME METALLICO SECONDO LA OM

Cou 2 atomi di  $Z_{Li}$  si formano un orb.  $\psi_{2s}$  saturo (HOMO) seguito da 1 autileg.  $\psi_{2s}^*$  vuoto (LUMO) =  $3Li_2 = 3+3 = \underbrace{\psi_{2s}}_{HOMO} \underbrace{\psi_{2s}^*}_{LUMO}$

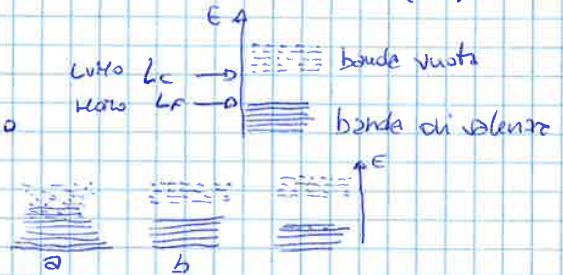
Cou 4 atomi di  $Z_{Li}$  si formano 2 orbitali  $\psi_{2s}$  saturi e 2  $\psi_{2s}^*$  vuoti e il sistema è stabile. Per un qualsiasi numero  $n$  di atomi si hanno  $n/2$  orb. di legame saturi e  $n/2$  di autileg. vuoti. Al crescere di  $n$ , i livelli energetici su cui dispongono i legami sono sempre più vicini, fino a formare una banda continua di energia.



**STRUTTURA ELETTRONICA A BANDE:** ogni materiale ha 2 tipi di bande: la **banda di valenza** (quella occupata dagli elettroni a  $T=0K$ ) e la **banda vuota o di conduzione** (quella che viene occupata dagli elettroni eccitati). Il livello energetico più basso della banda di conduzione (LUMO) è coincidente con il LUMO.

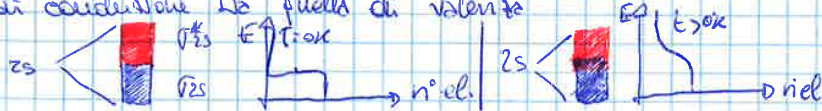
Il livello energetico più alto della banda di valenza è detto **livello di Fermi ( $E_F$ )** e coincide con HOMO.

Nei conduttori il livello di conduzione ha l'energia pari o inferiore a quella del livello di Fermi, nei semiconduttori e nei migliori isolanti il livello di conduzione ha un'energia superiore.

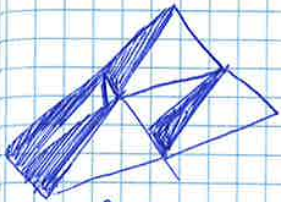


## BANDA DI VALENZA E DI CONDUZIONE:

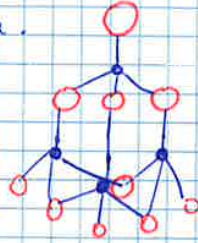
Nel litio  $E_F$  si situa esattamente a metà della banda di valenza  $Z_{Li}$ , che include sia la banda di conduzione sia quella di valenza.



**POLIEDRI DI COORDINAZIONE:** in questi vertici <sup>poliedri</sup> ~~poliedri~~, i vertici coincidono ~~con~~ con la posizione degli atomi tangenti ad  $r$  di riferimento; adatto per solidi ionici di medio n.c.



**Ball & Stick:** gli atomi sono sferi e i legami covalenti come linee; adatto per solidi covalenti con bassi n.c. e molecole.



In cristallografia gli atomi sono evidenziati come sferi unite da linee.

**STATI DELLA MATERIA**

SOLIDO

FLUIDO

LIQUIDO

AERIFORME

VAPORE  
GAS

Solido: ha volume e <sup>forma</sup> ~~caratteristiche~~ proprie, e da resistenza a deformazioni o variazioni di volume

Fluidi: si deforma illimitatamente se sottoposto a sforzo di taglio; non hanno la forma propria.

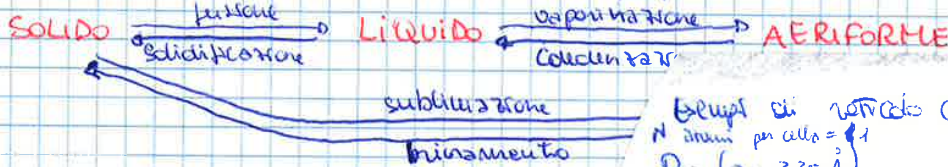
Liquido: ha volume costante a T e p costanti (non è comprimibile); è elastico. Generalmente ~~è~~ la sostanza allo stato liquido è ~~meno~~ densa che nel e solida.

Aeriforme: ha volume indefinito, poiché tende ad espandersi. ~~Questa~~ sostanza al di sopra del punto di ebollizione si ~~deforma~~ ~~senza~~ ~~temperatura~~.

vapore: è un aeriforme che sotto pressione condensa a temperatura ambiente  
gas: è un aeriforme che non condensa a temper. ambiente e sotto pressione

Ci sono altri stati ~~intermedi~~ della materia: plasma; superfluidi; supercritico, <sup>super-solido etc.</sup> ~~superplasma~~

Lo stato della materia si modifica sottraendo/aggiungendo calore



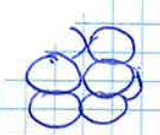
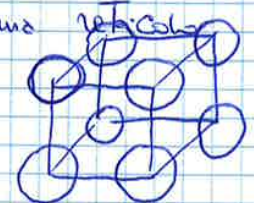
Esempio di reticolo cubico primitivo:  
N atomi per cella = 1  
R: (a = 3,55 Å)



**STATO SOLIDO:** una porzione di materia che è fatto che gli atomi occupano posizioni ben definite ionici, covalenti o molecolari; possono essere cristallini (ordinati) o amorfi (inordinati).

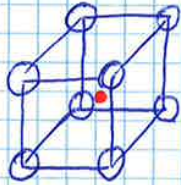
N.C. (num. coord) = 6  
distanza minima tra atomi = a  
V. pieno =  $V_p = 1 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3$   
V. cella =  $(2R)^3$   
Coefficiente impaccamento:  $V_p/V_c$   
= c.i. =  $\frac{4}{3} \pi R^3 \cdot \frac{1}{(2R)^3} \approx 0,524$

**RETICOLO CUBICO PRIMITIVO.** si ottiene in modo che ogni sfera sia perpendicolare a più sottostante. Si chiama reticolo Cubico Primitivo (CP)

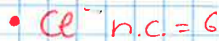
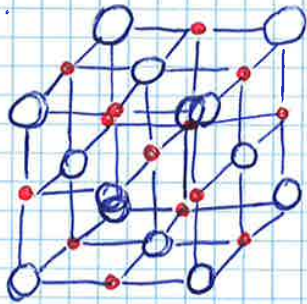


**Solidi Ionici:** nei solidi ionici, poiché gli anioni sono + piccoli dei cationi questi ultimi vanno a occupare le cavità interstiziali, il rapporto max dell'atomo interstiziale è spesso indicato come  $r_c/r_a$  (rapporto tra raggio catione e anione). Quest'occorrenza prevalevolmente nei CFC e EC, (reticoli occupati che hanno realmente cavità occupate), invece nei CCC e + raro, infatti si deformano + facilmente.

**CaCl<sub>2</sub> (Cloruro di Calcio):** la struttura è basata su di un reticolo CP di ioni Cl<sup>-</sup> con 1 ione Ca<sup>2+</sup> sistemato all'interno della cavità. n.c.=8. Il fatto che il rapporto  $r_c/r_a$  sia 0,93 (> 0,732) indica una certa deformazione del reticolo anionico, che quindi non è + compatto.

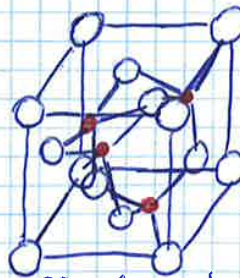


**NaCl (Cloruro di Sodio)** ha un reticolo CFC con tutti gli interstizi ottaedrici occupati da ioni Na<sup>+</sup>. Gli interstizi sono situati al centro della cella elementare e nel punto medio di ogni lato e si equivalgono tutti nella struttura. Ogni ione<sup>+</sup> della cavità ottaedrica ha n.c.=6.



**ZnS (Solfuro di Zinco, noto come zinoblenda):** ha un reticolo CFC di ioni S<sup>2-</sup> con metà degli 8 siti ottaedrici occupati da ioni Zn<sup>2+</sup>. Il n.c.=4. Ogni cella elementare contiene mediamente 4 ioni S<sup>2-</sup> e 4 Zn<sup>2+</sup>

{ esiste inoltre in natura 1 forma esagonale di ZnS detta Wurtzite, in cui S<sup>2-</sup> si dispongono in reticolo EC e nella metà dei siti tetraedrici si situa Zn<sup>2+</sup> }

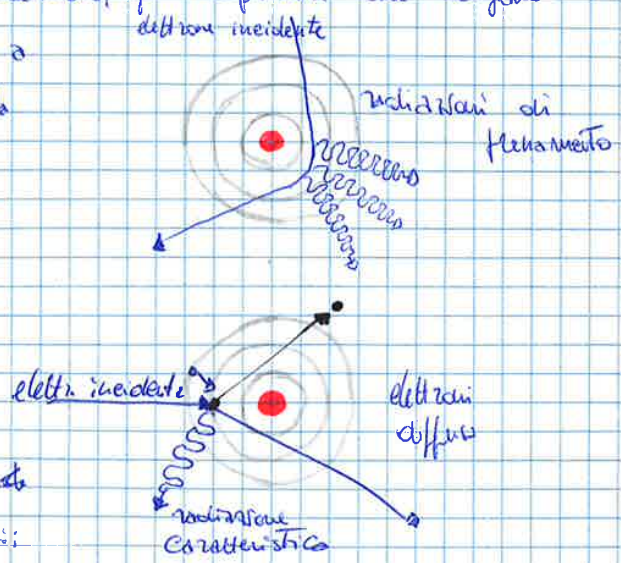


**CaF<sub>2</sub> (Fluorite)** ha un reticolo CFC di Ca<sup>2+</sup> con F<sup>-</sup> al centro di tutti gli interstizi tetraedrici. Ciò implica rapporto 1:2 tra Ca:F. Il n.c. per il Ca<sup>2+</sup> sono 8 mentre n.c. per F<sup>-</sup> = 4.

**CaTiO<sub>3</sub> (perovskite)** le perovskiti sono ossidi con struttura ABO<sub>3</sub> simile a quella del Titanato di Calcio dove Ca<sup>2+</sup> è catione di grande raggio (spesso alcalino-terroso) mentre B è un anione di piccolo raggio (spesso met. di transizione). La struttura presuppone un CCC distorto in cui A e B sono il CP e il corpo centrato e in cui gli ossigeni occupano metà dei siti ottaedrici. Mentre n.c. di B = 6, n.c. di A = 12 e occupa un sito cubottaedrico.



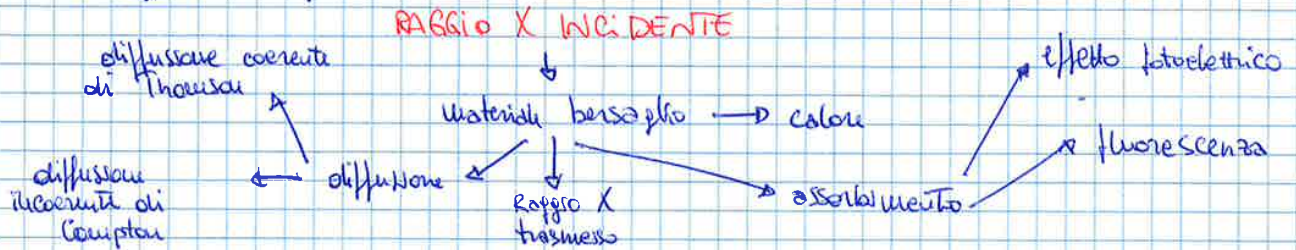
**Scoperta dei raggi X:** va attribuita a Röntgen, anche se per puro caso; i raggi X sono radiazioni elettromagnetiche con  $\lambda$  compresa tra 0,1 Å e 100 Å; quando c'è un elett. fortemente energetico colpiscono gli atomi dell'anodo, più capaci che vengono rallentati dall'interazione con i nuclei o che riescono a scassinare gli elettroni + interni del "cuore". Nel 1° caso, la perdita di  $E_e$  produce una radiazione di frenamento. Nel secondo caso i bueni emessi dallo scassinamento di elettroni vengono emessi da gli altri atomi dello stesso stato che così emettono radiazioni caratteristiche di raggi X.



**Interazione dei raggi X con la materia:** le radiazioni elettromagnetiche interagiscono con la materia in 2 modi:

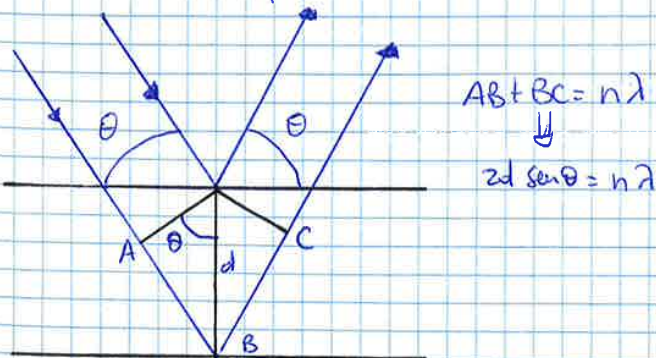
**Absorbimento:** la rad. cede tutta o parzialmente la sua energia al materiale aumentando la temp. o eccitandolo. Nel caso dei raggi X, la rad. incid. ha abbastanza energia  $\times$  può provocare transizioni fluorescenti ed espellere gli elettroni dall'atomo.

**Diffusione:** avviene quando il fotone colpisce l'elettone con un urto anelastico (effetto Compton, il fotone ha freq. minore risp. l'elett.) o con un urto elastico (diffusione Thomson, il fotone ha la stessa frequenza di quello incidente; esso cioè viene riflesso riflesso).



**LA DIFFRAZIONE DEI RAGGI X:** si basa sulla diffusione coerente e fu scoperta da Max von Laue nel 1914. Nel 1915 invece Henry e Lawrence Bragg determinarono il 1° spettro a raggi X: essi formularono la legge in grado di calcolare la posizione degli atomi senza dover interpretare le figure di interferenza ottenute da Laue.

**LEGGI DI BRAGG:** facendo incidere una onda elettromag. di lunghezza  $\lambda$  su due piani riflettenti a distanza  $d$  dell'ordine di  $\lambda$ , le componenti riflesse si sommano in uscita dando un fenomeno di interferenza e generando il raggio riflesso.



Tali esperimento se fatto ad altitudini maggiori avrebbe indicato un'altera del mercurio più bassa (poiché la press. atmosf. diminuisce). Un tempo la pressione atmosferica era definita come la pressione esercitata da una colonna d'aria alta pari l'atmosfera terrestre <sup>(100km)</sup> al livello del mare, a 0°C e 45° di latitudine. La definizione attuale è  $101325 \text{ Pa} = 101325 \text{ N/m}^2$

altre unità per la pressione	NOME	SIMBOLO	Definizione
	bar	bar	$1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
	atmosfera	atm	$101325 \text{ Pa}$
	torricelli	Torr	$1/760 \text{ atm}$
	mm di Hg	mmHg	$1/760 \text{ atm a } 0^\circ\text{C}$

### LEZIONE 18

CONDIZIONI STANDARD: secondo la IUPAC ~~sono~~ i valori standard delle variabili di stato termodinamiche sono  $T = 273,15 \text{ K}$ ,  $P = 10^5 \text{ Pa}$ . (più spesso si usa  $T = 298,15 \text{ K}$ )

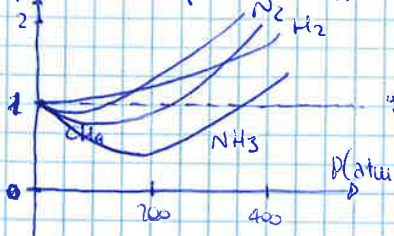
CONDIZIONI NORMALI: sono anche esse convenzionali e più comuni usati in Italia sono  $0^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ atm}$

**GAS IDEALI E LEGGE DEI GAS IDEALI:** un gas ideale (o perfetto) è un gas per cui vale la legge  $PV = nRT$  dove  $P = \text{pressione}$ ;  $T = \text{temp in K}$ ;  $V = \text{volume}$ ;  $n = \text{n di moli}$ ;  $R$  è costante e vale  $8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  nel SI; oppure  $R = 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L/mol}\cdot\text{K}$

Un gas ideale lo si considera composto da molecole puntiformi (prive di dimensioni) e prive di effetti attrattivo-repulsivi. Un gas reale si avvicina ~~lato~~ a quello ideale ~~quasi~~ è lontano dal punto di ebollizione, aumentando la sua  $T$  e diminuendo la sua  $P$ . Se non è specificato, ogni gas reale è trattato come ideale.

A  $T = 273,15 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $n = 1 \text{ mole}$  di gas perfetto occupa un volume di  $22,4 \text{ L}$

**Legge di Boyle-(Mariotte) o isoterma:** Boyle enunciò che a  $T = \text{costante}$ ,  $P$  e  $V$  di un gas sono inversamente proporzionali, cioè  $PV = k$  (costante). Quando  $P \rightarrow 0$   $k \rightarrow 22,4 \text{ L}\cdot\text{atm}$  che quindi è considerato il  $V$  di 1 mole di gas in condizioni normali. Lo scostamento di un gas dall'idealità si può esprimere in funzione di  $P$  nel rapporto  $k/22,4$  per 1 mol di gas a  $T = 0^\circ\text{C}$  (o nel rapporto  $Z = PV/nRT$ ). L'aumento del grafico ci mostra che all'aumentare di  $P$ ,  $Z$  prima scende sotto 1 (il gas si comprime) e si



manifestano interazioni attrattive tra dipoli; e successivamente iniziano gli repulsive dovute al fatto che le molecole non sono puntiformi e che  $Z > 1$ .

Se  $b$  è il volume proprio di una mole di molecole, il volume libero a dispos. è il volume delle particelle è  $V - nb$ . Quindi  $P(V - nb) = nRT$  per i gas reali van der Waals.  $a$  e  $b$  sono coeff. di van der Waals e valgono  $b < 1 < a$  e  $b \approx 30 \text{ cc/mol}$  ( $\text{cc} = \text{cm}^3$ )

**FRAGIONE MOLARE:** in una miscela di  $Z$  elementi, la frazione molare ( $x_i$  o  $n_i$ ) è il rapporto tra il n di moli di  $i$  ( $n_i$ ) e  $n_{\text{tot}}$   $x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_Z} = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$   
 Nel caso la miscela sia di gas ideali, a parità di  $P$  e  $T$  si ha:  
 frazione molare di  $i$  = frazione volumica di  $i$ ; percent. molare di  $i$  = percent. volumica di  $i$

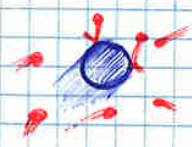
**COMPOSIZIONE ARIA SECCA:**

VOLE	FORMULA	FRAGIONE MOLARE
AZOTO	$N_2$	78,08%
OSSIGENO	$O_2$	20,95%
ARGON	Ar	0,934%
altri gas		$\approx 0,036\%$

Considerando che in realtà l'aria è umida, tali percent. diminuiscono.  
 Per il calcolo della massa molare media di una miscela è  $M = x_1 M_1 + x_2 M_2 + \dots + x_n M_n$   
 per l'aria si ha:  $\frac{14 \cdot 2 \cdot 0,78}{N_2} + \frac{16 \cdot 2 \cdot 0,21}{O_2} + \frac{40 \cdot 0,01}{Ar} \approx 28,96 \text{ g/mol}$

**LEZIONE 20**

**Moto Browniano:** è il moto casuale delle particelle sospese in un fluido; esso è dovuto alle molecole del fluido stesso che colpiscono le particelle facendole loro cambiare direzione di continuo. Ne sono esempio il fumo o un profumo dispersi nell'aria o una sostanza in un liquido.



Il fenomeno fu descritto la 1ª volta da un clinico tedesco nel 1785, mentre osservava una sospensione idroalcolica di carbone; success. nel 1827 Brown si accorse del movimento frenetico con cui si muovevano dei granelli di polvere in  $H_2O$ . Epi. pensa che fossero arte e che si muovessero come spermatozoi.

Nel caso i fluidi dispersi e disperdenti siano gassosi, il movimento delle molecole è descrivibile con la teoria cinetica dei gas.

Tale teoria spiega le proprietà macroscopiche dei gas (come la pressione) e dovuta all'urto delle molecole contro le pareti e che calore e temperatura sono manifestazioni di energia cinetica. Le ipotesi su cui si fonda tale teoria sono:

- I gas sono ideali (molecole puntiformi che non risentono della forza dipolo-dipolo) sulle particelle
- Distribuzione e velocità casuali
- Enorme quantità di molecole che giustifica i metodi statistici.
- Urto e collisioni sono completamente elastici (si conserva l'energia)
- Effetti quantistici e relativistici sono trascurabili

**VELOCITÀ MOLECOLARE:** secondo la teoria cinetica dei gas, l'energia cinetica <sup>di 1 molecola</sup> vale  
 $E_c = \frac{1}{2} m v_{qm}^2 = \frac{3}{2} k_B T$ ; volendo risalire alla velocità  $\Rightarrow \frac{1}{2} m N_A v_{qm}^2 = \frac{3}{2} k_B T$   $v_{qm} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$   
 volendo risalire invece alla velocità media  $\bar{v}$  si considera  
 $\bar{v} = \sqrt{\bar{v}^2} \cong \sqrt{\bar{v}^2} = v_{qm}$  da cui si deduce che a T uguale  $\bar{v} \cong v_{qm} \propto 1/\sqrt{m}$

**LEZIONE 21**

**VELOCITÀ MEDIA E VELOCITÀ QUADRATICA MEDIA:** In buona approssimazione  $\bar{v}$  è molto vicino a  $v_{qm} \Rightarrow v_m \cong v_{qm} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$ ; tuttavia volendo essere + precisi  $v_m = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$

**$v_m$  e diffusione:** la  $v_{qm}$  della vaniglia a  $T = 25^\circ C$  è  $v_{qm} = 2021 \text{ m/s}$   
 mentre la  $v_m = 204 \text{ m/s}$ ; quindi dovrebbe impiegare  $\approx 15$  per essere percepita da 1 persona a 204 m di distanza; ciò non avviene perché le molecole si urtano tra di loro, cambiando avolo di direzione di continuo, come in un moto browniano: si dimostra che la frequenza d'urto  $f$  di 1 particella tra  $N$  particelle è  $f \approx 4\sqrt{2} \pi r^2 (N/V) \bar{v}$  (dove  $r$  è il raggio di ogni molecola) e il cammino libero medio (distanza tra 2 urti) è  $\lambda = \frac{\bar{v}}{f} = \frac{1}{4\sqrt{2} \pi r^2 N/V}$

**LEGGE DI EFFUSIONE DI GRAHAM:**

la diffusione (molecolare) è un trasporto di materia all'interno di altra materia  
 L'effusione è il processo tramite il quale le molecole gassose passano da 1 contenitore a 1 ~~più~~ a pressione + bassa attraverso 1 foro. Graham scoprì che la vel. di eff. è invers. propor. alla ~~massa~~  $\sqrt{M}$  e quindi anche a  $\sqrt{m}$ . (fattori di acceleramento)

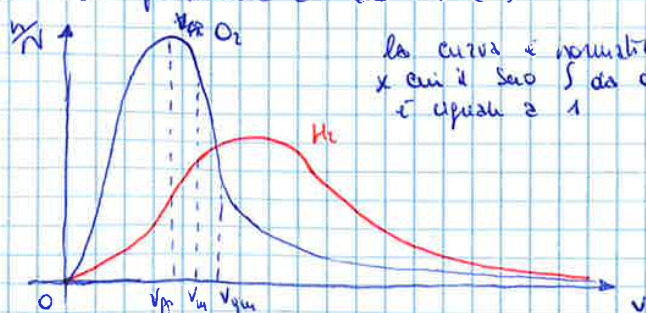
Considerando 2 gas A e B che effondono dallo stesso contenitore vale:  $\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$   
 da cui poi  $\frac{t_B}{t_A} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$  dove  $t$  è il tempo di efflusso

**VELOCITÀ DI FUGA:** è la velocità minima a cui un oggetto deve muoversi + sfuggire al campo gravitazionale di un altro oggetto di massa  $M$ , posto a distanza  $r$

$v_f = \sqrt{\frac{2GM}{r}}$  (nel caso della Terra) =  $\frac{2 \cdot 6,67 \cdot 10^{-11} \cdot 5,97 \cdot 10^{24}}{6,37 \cdot 10^7} = 11774 \text{ m/s} = 40239 \text{ Km/h}$

**Funzioni di distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari:**

nel caso di  $H_2$   $v_m = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \cdot 298,15}{\pi \cdot 2 \cdot 10^{-3}}} = 1777 \text{ m/s} \cong 6396 \text{ Km/h}$ ; teoricamente  $H_2$  non sarebbe in grado di sfuggire all'attrazione gravitazionale, eppure non c'è  $H_2$  nell'atmosfera; la funzione di distribuzione di Maxwell delle velocità molecolari ci spiega il che. Essa esprime la frazione (da 0 a 1) di molecole  $k$  possedono 1 certa vel. e dipende da  $m$  della particella e da  $T$  (K)



la curva è normalizzata x cui il suo  $\int$  da 0- $\infty$  è uguale a 1

$v_{pp}$  = velocità + proba probabili e corrisponde al picco.

$v_{pp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} < v_m = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} < v_{qm} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

Il picco è tanto + a sinistra, alto e stretto qu't max è  $M$ , o minore  $T$ , a parità di  $m$

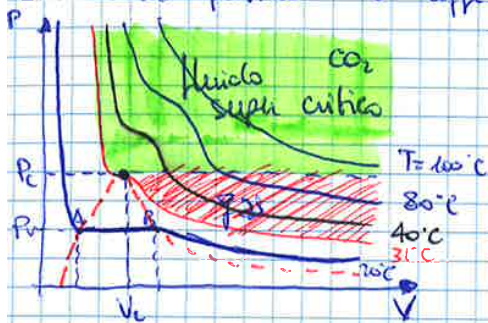
## LEZIONE 22

**Punto critico di un diagramma di stato:** è liquefazione un <sup>aeriforme</sup> gas occorre aumentare la pressione, diminuire la T, affinché non sfuggano alla reciproca forza di legame.

Nel 1870 Andrews scoprì che ogni aeriforme ha una temperatura critica, al di sopra della quale non liquefa, più alta sia la pressione. È questo un aeriforme quando si trova al punto critico a  $T_c, V_c, P_c$ .

Se un gas viene compresso oltre  $P_c$ , diventa un fluido supercritico (viscoso come i gas, denso come i liquidi).

**DIAGRAMMA DI ANDREWS:** il comportamento di un fluido può essere descritto nel piano di Clapeyron dal diagramma di Andrews. Consideriamo  $CO_2$ :  $T_c = 31^\circ C$ ; se  $T > T_c$  si ottiene una curva punita dalla legge di Boyle. Più ci avviciniamo a  $T_c$ , il gas si comporta da ideale e iniziano le deformazioni dovute alla legge di van der Waals.



$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT \quad n = 1 \text{ mol}$$

Le coordinate  $P_c$  e  $V_c$  possono essere ricavate dai coeff. di van der Waals

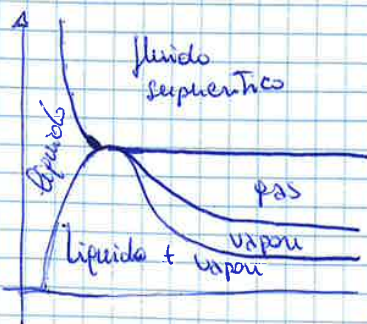
Formula	a atm L <sup>2</sup> mol <sup>-2</sup>	b L mol <sup>-1</sup>
$CO_2$	3,592	0,04267

$$P_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{3,592}{27 \cdot (0,04267)^2} = 73,07 \text{ atm}$$

$$V_c = \frac{8a}{27b \cdot R} = \frac{8 \cdot 3,592}{27 \cdot 0,04267 \cdot 0,082054} = 304 \text{ K} = 31^\circ C$$

$$V_c = 3b \cdot n = 3 \cdot 0,04267 \cdot 1 = 0,128 \text{ L}$$

Se mi muovo a  $T < T_c$  (nel caso di  $CO_2$   $T = 20^\circ C$ ) raggiungo la **pressione di vapore** dove il gas (o vapore) inizia a liquefare, diminuire di volume, restando a  $P = \text{cost}$ ; giunto ad A è completamente liquido, che essendo incompressibile, per piccole variazioni di V, P cresce esponenzialmente. Partendo da diverse temp. si ottengono diverse coppie AB che formano la **campagna di Andrews**, la parte sinistra della campagna è la **curva di liquidus**, più a destra è la **curva di vapore**; all'interno della campagna coesistono vapore e liquido.



**Ebollizione:** è una coppia di valori  $P-T$  a cui un liquido bolle cioè fonda fornendo calore. La pressione del liquido eguaglia  $p_{ext}$ . Se sull'grafico  $P-T$  indichiamo nell'asse delle ordinate la  $p_0$ , nella linea  $lv$ , ci sono le coppie di punti di ebollizione.

**Equazione di Clausius-Clapeyron:** permette, avendo noto un punto qualsiasi della curva  $lv$  o  $sv$  (nel pannello  $P-T$ ) di ricavare un altro  $sa$  conoscendo il calore latente di vaporizzazione o sublimazione debiti anche entalpia molare di  $(\dots)$   $\Delta H_{vap}$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{nel caso dell'acqua} \quad \Delta H_{vap} = 40,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{sub} = 50,1 \text{ kJ/mol}$$

$$T_{vap} = 100^\circ\text{C} = 373,15 \text{ K} \quad T_{sub} = 273,16 \text{ K}$$

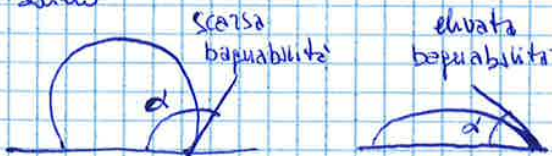
$$P_{vap} = 1 \text{ atm} \quad P_{sub} = 611,2 \text{ Pa}$$

**Metastabilità:** è una condizione di equilibrio, che però non corrisponde ad un minimo di energia; un sistema può mantenersi nel tempo in equilibrio metastabile, purché non gli venga fornita altra energia.

### LEZIONE 24

**Bagnabilità fra liquidi e solidi:** le molecole dei liquidi <sup>sono</sup> soggette ad 1 forza di coesione le une alle altre e una di adesione con cui aderiscono alle superfici di un materiale con cui sono a contatto. Se  $F_{ad} > F_{cov}$ , liquido bagna la superficie; in caso contrario, il liquido rifiuta la superficie. Qui viene definita bagnabilità fra liquidi e solidi.

Come indice di bagnabilità viene utilizzato l'angolo  $\alpha$  di contatto col solido. L'aumento di  $T$  e  $p_0$  di tensioattivi diminuiscono la tensione superficiale permettendo al liquido di bagnare il solido.



**SOLUZIONE:** è una miscela omogenea composta da un solvente (mass. part.) e un soluto (min. part.). Una soluzione è saturata se contiene la max quantità di soluto, in grado di sciogliersi. **DISPERSIONE:** è un miscuglio costituito da  $n$  fasi (soluzione = unica fase) in cui

diámetro	particelle disperse	
$< 1 \text{ nm}$	$1 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$	$> 1 \mu\text{m}$
Soluzioni	colloidi	dispersioni

vi è la dispersione (max) e la dispersione (min)

In fine vi è il **COLLOIDE**: è una via di mezzo tra soluzione e dispersione.

**Proprietà colligative di soluzioni ideali:** se la soluzione (con soluto solido (non volatile) e solvente liquido (volatile)) sono dette colligative se hanno delle proprietà in comune.

**Proprietà colligative sono:**

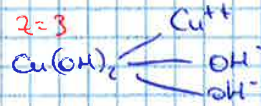
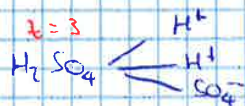
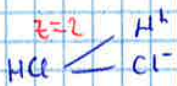
- abbassamento della pressione di vapore
- innalzamento ebullioscopico
- abbassamento crioscopico
- pressione osmotica

Poiché le proprietà colligative dipendono dalla concentrazione di soluto, bisogna prestare attenzione ai casi in cui la particella si scinde in 4 parti.

La scissione può avvenire tramite calore (dissociazione termica), o tramite il solvente in grado di dissociarla in ioni. Un **ELETTROLITA** è una sostanza che si dissocia in ioni; i.e.  $H_2O$  sono elettroliti gli idrossidi, i sali e gli acidi.

**LEZIONE 25**

**Multiplicità della dissociazione (z):** numero di parti in cui si dissocia la molecola iniziale.



**GRADO di dissociazione alfa ( $\alpha$ ):** è il rapporto tra il numero di ioni di sostanza dissociata ( $n_d$ ) e gli ioni iniziali ( $n_i$ )  $\alpha = \frac{n_d}{n_i}$  da 1 se  $\alpha=1$  (dissociazione completa)

**Coefficiente di Van't Hoff (i):** dato  $n_0$  di ioni iniziali,  $i$  è il coeff. tale x cui  $n_p = i n_0$   $i = 1 + \alpha(z-1)$  se  $\alpha=1$   $i=z$  N.B. nelle soluzioni ideali  $z=1 \Rightarrow i=1$

Proprietà colligativa	Sol. ideali $i=1$	Sol. elettrolitica $i \neq 1$
abbassamento tensione vap.	$P_{A+B} = P_A^0 + X_B$	$P_{A+B} = P_A^0 \left( \frac{n_A}{n_A + i n_B} \right)$
innalzamento ebullioscopico	$\Delta T_{eb} = K_{eb} m_B$	$\Delta T_{eb} = K_{eb} m_B i$
abbassamento crioscopico	$\Delta T_c = K_c m_B$	$\Delta T_c = K_c m_B i$
pressione osmotica	$\pi V_{A+B} = n_B RT$	$\pi V_{A+B} = n_B i RT$

~~Abbassamento tensione di vapore~~

sta per  $\frac{n_{mol\ sol.}}{n_{mol\ K_2}}$   
 molarità

**CALORE E TEMPERATURA:** il calore è la forma macroscopica nella quale l'energia passa da 1 corpo caldo a 1 + freddo a causa delle differenti temperature.

$Q = C \cdot \Delta T$   
 $C = m \cdot c$   
 $c = \begin{cases} c_v = c \text{ a } v = \text{cost.} \\ c_p = c \text{ a } p = \text{cost.} \end{cases}$   
 $\Delta T = T_2 - T_1$

**Principio zero della termodinamica:** se 1 corpo A è in equilibrio termico con 1 corpo B, a sua volta in equilibrio termico con un corpo C, allora anche A e C saranno in equilibrio termico tra loro.

Funzioni di Stato: lo stato termodinamico di 1 sistema è definito da n  
 coordinate del sistema. Le coordinate sono le grandezze che descrivono lo stato del sistema.

# Entalpia standard di formazione di alcune sostanze

Capitolo TRASFORMAZIONI DELLA MATERIA, ENERGIA E AMBIENTE

Sostanza		$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	ossido di alluminio	-1675,7
C(s)	carbonio diamante	+1,90
CH <sub>4</sub> (g)	metano	-74,81
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	etino (acetilene)	+226,73
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	etene (etilene)	+52,26
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	etano	-84,68
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (g)	propene	+20,0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	propano	-103,85
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (g)	1-butene	-0,1
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (g)	cis-2-butene	-7,0
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (g)	trans-2-butene	-11,9
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	butano	-126,15
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	benzene	+49,0
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (l)	ottano	-249,9
CH <sub>3</sub> OH(l)	metanolo	-238,66
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	etanolo	-277,69
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	glucosio	-1268
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (s)	fruttosio	-1266
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (s)	saccarosio	-2222
CO(g)	ossido di carbonio	-110,53
CO <sub>2</sub> (g)	diossido di carbonio	-393,51
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (s)	urea	-333,51
CaCO <sub>3</sub> (s)	carbonato di calcio	-1207
CaO(s)	ossido di calcio	-635,09
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (s)	fosfato di calcio	-4137,5
CaSiO <sub>3</sub> (s)	silicato di calcio	-1584,1
CuSO <sub>4</sub> (s)	solfo rameico	-771,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	ossido ferrico	-824,2
HF(g)	acido fluoridrico	+271,1
HBr(g)	acido bromidrico	-36,40
HCl(g)	acido cloridrico	-92,31
HCl(aq)	acido cloridrico	-167,16
HI(g)	acido iodidrico	+26,48
HNO <sub>3</sub> (l)	acido nitrico	-174,10
H <sub>2</sub> O(g)	acqua	-241,82
H <sub>2</sub> O(l)	acqua	-285,83
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	perossido di idrogeno	-187,78
H <sub>2</sub> S(g)	acido solfidrico	-20,63
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	acido solforico	-813,99
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)	acido solforico	-909,27
KCl(s)	cloruro di potassio	-436,75
KOH(s)	idrossido di potassio	-424,76
MgO(s)	ossido di magnesio	-601,70
NH <sub>3</sub> (g)	ammoniaca	-46,11
NH <sub>3</sub> (aq)	ammoniaca	-80,29

**Tabella 1** L'entalpia standard degli elementi, essendo per tutti zero, non è riportata. Le entalpie di formazione dell'ossigeno atomico e del carbonio-diamante non sono zero perché la forma stabile di questi elementi è, rispettivamente, l'ossigeno molecolare e il carbonio nella sua forma di grafite.

$\Delta C_4H_{10} = -210,9 \text{ kJ/mol}$





**Funzioni di Stato:** lo stato termodinamico di 1 sistema è definito da  $n$  parametri di cui all'interno di uno spazio  $n$ -dimensionale. 1 funzione di stato, è un  $q$  parametro utilizzabile come coordinata termodinamica. La Operi sua variazione è definita dal punto di inizio e di fine, non dal percorso. Poiché i differenziali delle funzioni di stato sono esatti si indicano con  $d$  mentre quelli delle funzioni non di stato (funzioni di percorso) sono differenziali non esatti e si indicano con  $\delta$ . Il I principio della termodinamica si scrive così  $\Rightarrow dU = \delta Q - \delta L$ .

Le funzioni di stato possono essere **estensive**: massa, volume, capacità termica,  $n$  di moli.   
 \* dipendono dalle dimensioni del sistema   
 + non dipendono dalle dimensioni di est. **intensive**: temperatura, pressione, densità, calore specifico.

**ENTALPIA:** l'entalpia di 1 sistema chiuso è la funzione di stato:  $H = U + pV$   
 - se deriviamo  $H \Rightarrow dH = dU + pdV + Vdp$    
 - Per il I principio  $dH = \delta Q - \delta L + pdV + Vdp$    
 $\Rightarrow dH = \delta Q$ . Integrando si ottiene che  $\Delta H = \Delta Q \Rightarrow$  ovvero che la variazione di entalpia è uguale al calore assorbito a  $p=cost.$  e solo vuol il lavoro e gli di espansione.

**ENTALPIA DI REAZIONE:** se in un sistema chiuso,  $p=const$  e il lavoro è  $pl$  di espansione  $\Rightarrow$  spesso si può assimilare ad esso una reazione chimica. Se la reazione cede calore  $\Rightarrow \Delta H_r = Q < 0$  (reazione esotermica)   
 Se la reazione assorbe calore (reazione endotermica)  $\Rightarrow \Delta H_r = Q > 0$

L'entalpia è una proprietà estensiva, cioè dipende dalla quantità di massa del sistema.  $\Rightarrow$    
 $\Rightarrow$  poiché la quantità di materia dipende dai coeff. stechiometrici,  $pl$  operazioni su espressi ha effetto su  $\Delta H_r$ .

**LEGGE DI HESS:**  $\Delta H$  dipende dai reagenti e i prodotti e non dal percorso della reazione. Inoltre se una reazione chimica è la somma di  $n$  reazioni parziali anche  $\Delta H$  è la somma dei corrispondenti  $\Delta H$  parziali. L'entalpia a  $pl$  parametri si chiama Entalpia di formazione standard

**STATI O CONDIZIONI STANDARD:**  $P = 1 \text{ atm}$   $T = 298,15 \text{ K}$   $n = 1 \text{ mol}$

**LEZIONE 27**

**Entalpia standard di reazione:** è la variazione di entalpia che accompagna <sup>una</sup> ~~tutta~~ reazione con reagenti e prodotti allo stato standard. Si ricava dalle entalpie di formazione di tutti gli elementi della reazione, e applicando la legge di Hess:  $\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{prodotti}} \Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum_{\text{reagenti}} \Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$  dove  $n =$  coeff. stechiometrici. Si può anche trovare così:  $\Delta H_r^\circ = \sum_i \nu_i \cdot \Delta H_{f,i}^\circ$  dove  $\nu_i =$  coeff. stechiom. del composto  $i$  <sup>con</sup> ~~che~~  $\nu_i > 0$  se  $i =$  prodotto,  $\nu_i < 0$  se reagenti

Esempio:  $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$   $\Delta H_r^\circ = ?$  Si considerino le reazioni corrispondenti alle entalpie di formazione  $\Delta H_f^\circ$  di ogni specie e le si moltiplichi in modo da ottenere la con la somma la reazione cercata

$C(\text{gr}) + 2H_2 \rightarrow CH_4$ $\Delta H^\circ = -74,8 \text{ kJ/mol}$	$\times -1 \Rightarrow -\Delta H_{f,CH_4}^\circ$	} $\Rightarrow$	$\Delta H_r^\circ = -\Delta H_{f,CH_4}^\circ - 2\Delta H_{f,O_2}^\circ + \Delta H_{f,CO_2}^\circ + 2\Delta H_{f,H_2O}^\circ$
$\frac{1}{2}O_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow O_2$ $\Delta H^\circ = 0$	$\times -2 \Rightarrow -2\Delta H_{f,O_2}^\circ$		
$C(\text{gr}) + O_2 \rightarrow CO_2$ $\Delta H^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$	$\times 1 \Rightarrow \Delta H_{f,CO_2}^\circ$		
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ $\Delta H^\circ = -285,8 \text{ kJ/mol}$	$\times 2 \Rightarrow 2\Delta H_{f,H_2O}^\circ$		

$= -890,2 \text{ kJ} = \sum_i \nu_i \cdot \Delta H_{f,i}^\circ$

## II PRINCIPIO TERMODINAMICA.

- È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia trasferire calore da un corpo a freddo a 1 + caldo. (Def. di Clausius.)
- È impossibile realizzare una trasformazione il cui unico risultato sia prendere che tutto il calore venga convertito in lavoro. (Def. di Kelvin-Planck)
- Non è possibile realizzare una macchina termica il cui rendimento sia del 100%
- Non esistono trasformazioni reversibili.
- In un sistema isolato l'entropia è una funzione non decrescente nel tempo  $\Rightarrow$  nell'universo l'entropia aumenta sempre.

Tra le + importanti implicazioni: vanno solo:

- lo scaten del tempo ha 1 solo verso (in una trasformazione c'è sempre prima e dopo).
- è impossibile realizzare il moto perpetuo di 2° specie (realizzare una macchina che produca 1 moto perpetuo senza consumare energia).

## III PRINCIPIO TERMODINAMICA: non è possibile raggiungere lo zero assoluto.

• Tutte le sostanze pure, nella loro forma cristallina perfetta, hanno entropia nulla allo zero assoluto.

Essendo l'entropia una funzione di stato, vale anche per essa la legge di Hess e quindi è possibile definire l'entropia standard di formazione o di reazione  $\Delta S_r^\circ = \sum_i \nu_i \Delta S_{f,i}^\circ$

Per ogni processo reale (irreversibile) che coinvolga stati finali e iniziali di uno reversibile ( $\Delta U_{inv} = \Delta U_{rev}$ ) si dimostra che  $Q_{inv} < Q_{rev} \Rightarrow L_{inv} < L_{rev}$  (calore scambiato con l'ambiente) e quindi  $\Delta S_{sis}$  di 1 sistema chiuso è  $\Rightarrow \Delta S_{sis} = \frac{Q_{rev}}{T} > \frac{Q_{inv}}{T} \Rightarrow \Delta S_{sis} \geq \frac{Q}{T}$  **Disuguaglianza di Clausius.**

L'Universo è un sistema chiuso e isolato  $\Rightarrow Q=0 \Rightarrow \Delta S_{univ} \geq 0$  cioè l'entropia dell'universo non diminuisce e può raggiungere il max valore, si avrà la **morte termica dell'Universo** cioè la fine di ogni possibile scambio di energia.

Se si pensa a  $\Delta S_{univ}$  come alla somma di  $\Delta S_{sis} + \Delta S_{amb}$  si ottiene:

$$\Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} = \Delta S_{univ} > 0 \text{ processo spontaneo (e irreversibile)}$$

$$\Delta S_{univ} = 0 \text{ processo reversibile}$$

$$\Delta S_{univ} < 0 \text{ processo impossibile.}$$

Il fatto che  $\Delta S_{univ}$  sia  $\geq 0$ , non implica che  $\Delta S_{sis} < 0$  ad esempio può si raffredda un metallo (sistema) nell'acqua (ambiente) l'entropia diminuisce.

Per calcolare  $\Delta S_{univ}$  (serve a capire se un processo è spontaneo o meno) è necessario calcolare  $\Delta S_{amb}$  partendo dalla disuguaglianza di Clausius:  $\Delta S_{sis} \geq \frac{Q}{T} \Rightarrow \Delta S_{sis} - \frac{Q}{T} \geq 0$

$$\text{Se } P \text{ e } T = \text{cost} \Rightarrow Q = \Delta H \Rightarrow \Delta S_{sis} = \frac{\Delta H}{T} \geq 0 \Rightarrow T \cdot \Delta S_{sis} - \Delta H \geq 0 \Rightarrow \Delta H - \Delta S_{sis} \cdot T \leq 0$$

$K_c$  in presenza di solidi e/o liquidi puri: Solidi e liquidi puri, costituiscono una fase se, poiché sono incompressibili e la loro  $[C]$  resta costante indipendentemente dalla reazione e però essi incorporata in  $K_c$ .

Es: reazione d'equilibrio di Boudouard:  $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ ; sono presenti 2 fasi (1 solida  $\Rightarrow C$ ) e una gassosa ovvero  $CO$  e  $CO_2$   $K_c = \frac{[CO]_{eq}^2}{[C]_{eq} [CO_2]_{eq}}$ .  $[C]$  è il n di moli di carbonio in un litro di carbonio e dipende dalla

Superficie, e dalla densità. Se  $[C] = \text{cost.} \Rightarrow K_c = \frac{[CO]_{eq}^2}{[CO_2]_{eq}}$

**Equilibri con fase gassosa e  $K_p$** : data la reazione  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  che coinvolge 1 fase gassosa, per esprimere la legge di azione di massa oltre a  $K_c$  si può definire  $K_p$ .

Considerando la reazione  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  con ABCD gas ideali, per la legge di gas ideali

$$nPV = nRT \Rightarrow P/V = P/RT \text{ per cui } K_c = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \left(\frac{1}{RT}\right)^{c+d-(a+b)} = K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n}$$

In pt caso  $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}$

È analogo al concetto della attività chimica, vale più per la **fugacità** (usato per la press. efficace). Così come  $K_c$  anche  $K_p$  dipende solo da  $T$

## ENERGIA LIBERA DI 1 GAS IDEALE A T COSTANTE

La legge di azione di massa trova fondamento da considerazioni termodinamiche.

Si consideri come sistema 1 mole di gas.

$$G = H - TS \text{ e per variazioni infinitesime } \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT$$

$$H = U + PV \text{ e per variazioni infinitesime } \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

per il primo principio:  $dU = \delta Q - \delta L$  quindi al posto di  $dU$  mettiamo  $\delta Q - \delta L$

Se si considera il gas ideale: l'unico lavoro possibile è quello di espansione/compressione per cui  $\delta L = PdV$

$$\text{quindi avremo che } dG = \delta Q + VdP - TdS - SdT$$

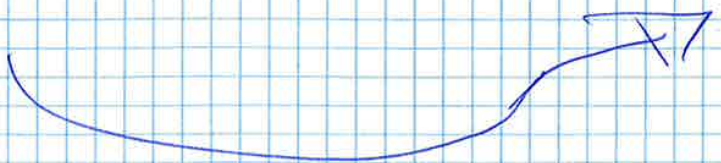
Se si opera in condizioni di reversibilità:  $dG_{rev} = \delta Q_{rev} + VdP - TdS - SdT$  per definizione di entropia  $\delta Q_{rev} = TdS$

$$\text{e se ne vanno } \delta Q \text{ e } TdS; \text{ infine se si opera a } T = \text{costante} \Rightarrow dT = 0 \Rightarrow dG_{rev} = VdP$$

Quindi per 1 mol di gas ideale  $V = \frac{RT}{P} \Rightarrow dG_{rev} = \frac{RT}{P} dP$ . Facendo passare in modo reversibile e isotermo il gas da uno stato  $P_0$  a  $P_1$  si ottiene  $\int_{G_0}^{G_1} dG_{rev} = RT \int_{P_0}^{P_1} \frac{dP}{P} \Rightarrow \Delta G_{rev} = G_1 - G_0 = RT \ln \frac{P_1}{P_0}$

Se  $P_0 = 10^5 \text{ Pa} \approx 1 \text{ atm}$   $\Rightarrow G_0$  è l'energia libera nello standard di Gibbs:  $G^\circ$ . Se si esprime  $P$  in atm e si sottintende il pedice "rev"  $\Rightarrow \Delta G = G - G^\circ = RT \ln(P)$  e per 1 mol

Per n moli vale  $nG = nG^\circ + nRT \ln(P)$  dove  $P$  è la sua fugacità



**Reazioni elementari:** si dice reazione elementare se  $k_1$  essa i reagenti reagiscono formando direttamente i prodotti, senza comporre composti intermedi. Per ogni reazione elementare, la frazione moltiplicata <sup>degno</sup> di molecole  $n/n$  aventi opportuna orientazione e  $E_c > E_a$  è data da:

$$\frac{n_i}{N} = e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$$

**Velocità di reazione:** è la variazione nel tempo del grado di avanzamento della reazione chimica  $\xi$  (CSI)  $\Rightarrow$  variazioni ~~tempo~~ nel tempo delle concentrazioni molari coinvolte nella reazione:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

dei coefficienti ~~reagenti~~, si deduce che per ogni  $c$  moli di  $C$  e  $d$  di  $D$ , che si formano, ne scompaiono  $a$  di  $A$  e  $b$  di  $B$ . Per cui la velocità di reazione  $v_i$  è

$$v_i = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt}$$

Molto spesso  $v_i$  è proporzionale alla concentrazione molare dei reagenti secondo l'eq. cinetica

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

$n$  e  $m$  dipendono dal meccanismo della reazione e la loro somma è detta **ordine (globale) di reazione**. Nel caso di reazione

elementare  $n=a$  e  $m=b$ . Anche  $k_i$  ~~è legato~~ viene osservato sperimentalmente ed è legato alla  $T$  dalla **equazione di Arrhenius**:  $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$  dove  $k$  è la costante di velocità,  $A$  è un fattore empirico pre-esponenziale che dipende sia dalla frequenza delle collisioni delle molecole, sia dal fattore sterico (probabilità che le particelle collidono con la giusta orientazione  $x$  per avvenire la reazione)

**Costante analitica di equilibrio:** si consideri la generica reazione  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Se la reazione  $aA + bB \rightarrow cC + dD$  è elementare  $\Rightarrow$  ~~reagenti~~  $n=a$  e  $m=b$  e  $v_i = k_1 [A]^a [B]^b$

Quella inversa è necessariamente elementare  $cC + dD \rightarrow aA + bB$  e quindi  $v_{-i} = k_{-1} [C]^c [D]^d$

la velocità complessiva è  $v = v_i - v_{-i} = k_1 [A]^a [B]^b - k_{-1} [C]^c [D]^d$  e

e all'equilibrio  $v=0 = k_1 A^a B^b - k_{-1} C^c D^d \Rightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c$  **costante (analitica) di equilibrio.**

Nel caso la reazione non sia elementare,

si può considerare la somma di  $1+2+\dots+n$

reazioni elementari di equilibrio, per

ciascuna delle quali a equilibrio chimico rapporto ~~si ha~~:  $k_{c1} = \frac{k_1}{k_{-1}} = k_{c2} = \frac{k_2}{k_{-2}} \dots k_{cn} = \frac{k_n}{k_{-n}}$

Inoltre si dimostra che  $k_{c1} \cdot k_{c2} \cdot \dots \cdot k_{cn} = K_c$

**Reazioni a diverse ordine di reazione:** consideriamo la generica  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$v_i = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^n [B]^m$   $n+m =$  ordine globale di reazione (OR)

$n =$  ordine parziale di reazione rispetto ad  $A$  (OR<sub>A</sub>)

$m =$  " " " " rispetto a  $B$  (OR<sub>B</sub>)

$n+m=0$

Per  $n+m=0$  l'ordine è 0 (zero)  $v_i = -\frac{1}{a} \frac{dA}{dt} = k_1 [A]^0 [B]^0 = D \frac{d[A]}{dt} = -a k_1$

$$\Rightarrow \int_{A_0}^A d[A] = -a k_1 \int_0^t dt = [A] = [A_0] - a k_1 t$$

### LEZIONE 30

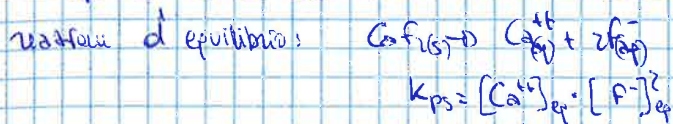
**Solubilità:** la solubilità di un soluto in un solvente è la massima concentrazione che può raggiungere nel solvente prima di precipitare (come corpo di fondo); si esprime in  $g(\text{soluto})/L(\text{solvente})$  oppure in  $n(\text{soluto})/L(\text{solvente})$ . Una soluzione si dice SATURATA può contenere la massima concentrazione di ~~soluto~~ soluto, e raggiunge un equilibrio dinamico tra soluto che precipita nell'unità di tempo considerata e gli che passa da solido alla soluzione.

Una soluzione può essere satura o insatura rispetto alla concentrazione di soluto. Se aumenta  $T$ , aumenta anche la solubilità.

La costante di equilibrio di una reazione di dissoluzione di soluto in solvente prende il nome di **prodotto di solubilità ( $K_{ps}$ )**. Esempio:  $HgCl_2 \xrightleftharpoons{H_2O} Hg^{2+} + 2Cl^-$

La costante rispettiva di eq.  $\Rightarrow K_e = K_{ps} = [Hg^{2+}]_{eq} \cdot [Cl^-]_{eq}^2$

Il  $K_{ps}$  di  $CaF_2$  vale  $4 \cdot 10^{-11}$  a  $25^\circ C$ . La solubilità di  $F$  a  $25^\circ$  espressa in  $g/L$  è:



poiché il  $K_{ps}$  è un numero molto piccolo si può dire che la concentrazione molare è praticamente uguale alla solubilità  $mol/L(H_2O)$

Se in  $1L$  di  $H_2O$  hanno reagito  $C$  moli di  $CaF_2$ , ci saranno  $C$  moli di  $Ca^{2+}$  e  $2C$  di  $F^-$

$\Rightarrow$  in  $1L$  di sol.  $K_{ps} = C \cdot (2C)^2 = 4C^3 \Rightarrow 4 \cdot 10^{-11} = 4C^3 \Rightarrow C = 2,15 \cdot 10^{-4} mol/L$

$\Rightarrow MM(CaF_2) = 78,1 g/mol$  solubilità espressa in  $g/L \Rightarrow C' = 2,15 \cdot 10^{-4} \cdot 78,1 = 1,68 \cdot 10^{-2} g/L$

**Prodotto Ionico:** se in una reazione di dissoluzione di soluto in solvente, prodotto di solubilità

$K_{ps} = K_e \Rightarrow$  prodotto ionico  $Q_{ps} = Q_c \Rightarrow K_{ps} = [Hg^{2+}]_{eq} [Cl^-]_{eq}^2$   
 $Q_{ps} = [Hg^{2+}] [Cl^-]^2$

**Soluzioni con ioni in comune:** se si considera il prodotto ionico di un sale ottenuto dal mescolamento di 2 soluzioni aventi 1 ione in comune, all'istante  $t=0$  ( $Q_{ps} < K_{ps}$ ), cioè a mescolamento

completo e reazione ancora non iniziata si ha:  $Q_{ps} < K_{ps} \Rightarrow \Delta G < 0$  reazione verso destra: sale si dissolva

$Q_{ps} > K_{ps} \Rightarrow \Delta G > 0$  reazione verso sinistra: sale precipita

$Q_{ps} = K_{ps} \Rightarrow \Delta G = 0$  reazione in equilibrio ed è saturata di sale

### LEZIONE 31

**ACIDI e BASI:** il termine acido identifica sostanze dal sapore aspro, irritanti, corrosive, capaci di intaccare metalli e marmo. Al termine base si associano il sapore amaro, proprietà caustiche e corrosive, saponosità al tatto, e reagire con un acido per formare un sale. Una sostanza basica è anche detta alcalina.

**AUTO IONIZZAZIONE DELL'ACQUA:** è tra la reazione (di equilibrio) in cui 2 molecole  $H_2O$  reagiscono per riprodurre un catione ossidato e un anione idrossido.  $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$   
 la costante di equilibrio sarà:  $K_e = \frac{[H_3O^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}^2}$  ma

poiché  $[H_3O^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} \ll [H_2O]_{eq} \Rightarrow [H_2O]_{eq} \approx \text{costante}$

per cui si approssima e si scrive:  $K_e = [H_3O^+]_{eq} \cdot [OH^-]_{eq}$  ~~la reazione è sempre auto~~

Tale reazione è sempre endotermica, per cui se si aumenta la temperatura aumenta la autoionizzazione e con essa  $K_e$ .

**Prodotto ionico DELL'ACQUA:** la costante di equilibrio  $K_e$  viene indicata come  $K_w$  e prende il nome di **prodotto ionico dell'acqua**; la  $w$  sta per water e spesso al posto di  $H_3O^+$  viene indicato solo  $H^+$   $\Rightarrow K_w = [H^+][OH^-]$

poiché  $[H^+] = [OH^-]$  si ha anche  $[H^+]^2 = [OH^-]^2 \Rightarrow [H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$

A  $25^\circ C$   $K_w = 1.0 \cdot 10^{-14} \Rightarrow [H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$

**Funzione PH:** si definisce p quell'operatore tale per cui  $pX = -\log_{10} X$  dove  $X$  solitamente è una concentrazione molare.  $pH = -\log_{10}[H^+]$  e  $pOH = -\log_{10}[OH^-]$ .

Da qui a pH il danno Sørensen ideò una scala di misura dell'acidità di una soluzione acquosa. In base a tali scale: una soluzione è definita ~~acida se  $[H^+] > [OH^-]$~~

- acida se  $[H^+] > [OH^-] \Rightarrow pH < 7$  a  $25^\circ C$
- neutra se  $[H^+] = [OH^-] \Rightarrow pH = 7$  a  $25^\circ C$
- basica se  $[H^+] < [OH^-] \Rightarrow pH > 7$  a  $25^\circ C$

A qualunque temperatura e per ogni tipo di soluzione acquosa  
 $K_w = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow pK_w = pH + pOH$

- A  $25^\circ C$   $10^{-14} = [H_3O^+][OH^-] \Rightarrow 14 = pH + pOH$

Per ogni soluzione neutra a  $T > 25^\circ C$   $K_w > 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] > 10^{-7} \Rightarrow pH < 7$

Per ogni soluzione neutra a  $T < 25^\circ C$   $K_w < 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] < 10^{-7} \Rightarrow pH > 7$

Si noti che la scala del pH si non è necessariamente compresa tra 0 e 14

**Indicatori di pH:** appena il metodo + diffuso di misurare il pH di una soluzione con il pHmetro (spiega il fatto che differenti concentrazioni di  $H^+$  generano diff. colori con una soluzione a pH noto), esiste un altro metodo + semplice anche se meno preciso per stimare il pH di 1 soluzione (spiega la capacità degli acidi e delle basi di far cambiare colore ad alcune sostanze chiamate indicatori)

Si consideri 1L di soluzione a  $T=25^\circ\text{C}$ , di 1 cubico acido HA M (moli di HA per litro di soluzione) è approssimabile a  $C = \text{concentrazione (moli di HA per l di H}_2\text{O)}$ ; così è vero per unione e  $C$  (ovvero punto + è diluita la soluzione):  $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$   $K_d = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}}$   $d = \frac{hd}{n_0}$

Ove  $n_0 = \text{moli di acido in 1L di soluzione} \cong 1\text{L H}_2\text{O}$

$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-] = 10^{-14}$

$n_d = \text{moli di acido che si dissociano in 1L di soluzione} \cong 1\text{L H}_2\text{O}$

V=1L tempo t	HA	A <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
t=0	n <sub>0</sub>	0	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-7</sup>
t=equilibrio	n <sub>0</sub> (1-d)	n <sub>d</sub>	10 <sup>-7</sup> +n <sub>d</sub>	K <sub>w</sub> /[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ] <sub>eq</sub>
	n <sub>0</sub> (1-d)	n <sub>d</sub>	10 <sup>-7</sup> +n <sub>d</sub>	"
	M(1-d)	dM	10 <sup>-7</sup> +dM	"

$d = \frac{hd}{n_0} \Rightarrow nd = n_0 d$

$n_0 = M$

Sostituendo le concentrazioni all'equilibrio della espressione di  $K_d$  con gli valori della tabella, si ottiene

$K_d = \frac{(10^{-7} + dM) \cdot (dM)}{M(1-d)}$

Se si suppone che  $dM \gg 10^{-7} \Rightarrow dM + 10^{-7} \approx dM \Rightarrow K_d$  diventa

$K_d = \frac{dM \cdot dM}{M(1-d)} = \frac{d^2 M}{1-d}$

**LEGGI DI DIVISIONE DI OSTWALD**

$K_d = \frac{d^2 M}{1-d}$

Se  $d \ll 1$  (ipotesi da verificare)  $\Rightarrow 1-d \approx 1 \Rightarrow K_d = d^2 M$ . La formulazione classica della legge di Ostwald è:

$K_d = \frac{d^2 M}{1-d}$

**TIPOLOGIE DI REAZIONI CHIMICHE:**

a seconda delle combinazioni e della natura dei reagenti

- abbinata reazioni chimiche di  **sintesi**:  $A + B \rightarrow A-B$   **decomposizione**:  $A-B \rightarrow A + B$
- sostituzione**:  $A-B + C \rightarrow A-C + B$   **metasintesi**:  $A-B + C-D \rightarrow A-C + B-D$

**Ossidazioni per via chimica:** il p.s.t. tipo di reazione si ha un passaggio diretto degli elettroni dal reagenti all'ossidante. Dal punto di vista circuitario si ha un circuito chiuso.

Esempio:  $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$   $\Rightarrow$  se si immerge una lamina di Cu in soluzione con ioni  $\text{Ag}^+$  ( $\text{AgNO}_3$ ), Cu  $\rightarrow$   $\text{Cu}^{2+}$ , mentre gli ioni  $\text{Ag}^+$  si depositano sul Cu come Ag metallico. la reazione cessa quando Ag ricopre la lamina di Cu.

**Ossidazioni per via elettrolitica:** se i reagenti non si mescolano direttamente, ma si scambiano ioni ed elettroni

è possibile sfruttare il salto energetico degli ioni elettronici (calcolo di potenziali) per far compiere lavoro elettrico a loro, prima che completino il passaggio attraverso circuito esterno. ( $l_e = \text{lavoro utile } l_e = -\Delta G$ ) es.  $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$ .

Si considerano ora 2 semicelle con  $\text{CuSO}_4$ , l'una, e  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  l'altra. Si immerge una lamina del corrispettivo elemento nella cella di appartenenza in modo da formare:



La lamina sono chiamati elettodi di 1° specie e su di essi si accumulano gli elettroni ( $e^-$ ) prodotti



l'equilibrio

Se per ragioni termodinamiche l'1) è spostato a dx rispetto a p.l. 2), ne consegue che ad equilibrio raggiunto nel 1° elettodo ci saranno + elettroni che nel Ag e p.s.t. crea d.d.p. ( $\Delta E$ ) o fem

**Cella voltaica (o galvanica o pila o batteria):** è una C.E. in cui l'ossidazione è spontanea. Reazione spontanea  $\Rightarrow \Delta G < 0$  ma  $\Delta G = -L_e$  e  $L_e = e \cdot L_u \Rightarrow L_e > 0$  cioè la cella produce lavoro elettrico ( $L_e$ ) sfruttando energia chimica. Se la reazione è irreversibile la pila è detta **primaria**; se invece è reversibile, la pila è **secondaria** e può essere ricaricata facendo avvenire la reazione inversa trasformando la **pila in contro pila** o **cella elettrolitica**.

**Cella elettrolitica:** è una C.E. in cui la redox non è spontanea  $\Rightarrow \Delta G > 0$  ( $\Delta G = -L_e$ ) viene forzata ad avvenire dall'esterno, tramite ddp elettrica  $\Delta E$  e contrario che rende  $\Delta G < 0$  della reazione impossibile  $\rightarrow$  **elettrolisi**. Ciò produce lavoro chimico sfruttando energia elettrica.

**ANODO:** elettrodo della semicella di ossidazione (si consuma) carica positiva

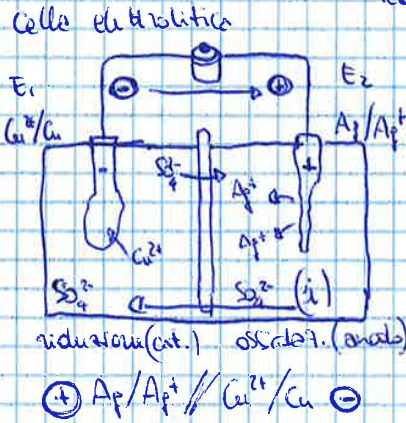
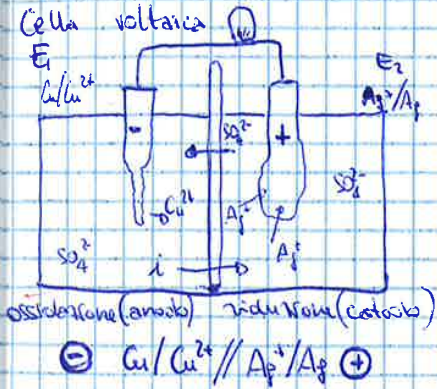
**CATODO:** elettrodo della semicella di riduzione (si accumula) carica negativa

Se per la pila l'elettrodo negativo è l'anodo, per la cella elettrolitica vale il contrario.

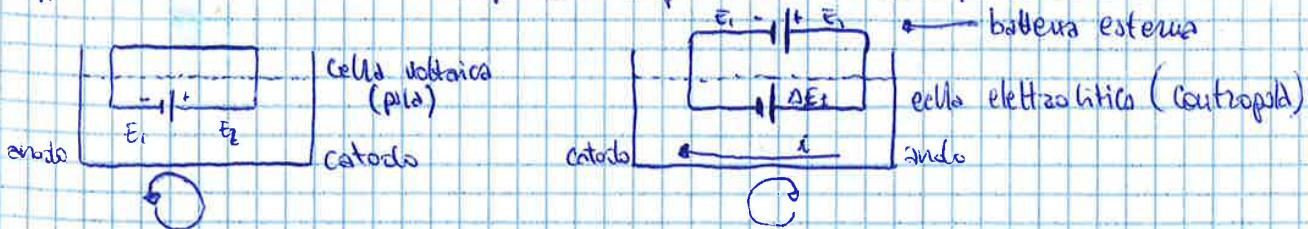
**Potenziali di cella:** il potenziale  $\Delta E$  di 1 cella C.E. è la ddp  $> 0$  tra le 2 semicelle e si misura in Volt (V)  $\Delta E = E_2 - E_1$

Per pila  $\Rightarrow \Delta E = E_{cat} - E_{an}$

Per contro-pila  $\Rightarrow \Delta E = E_{an} - E_{cat}$



Mentre per la pila il verso della corrente è imposto dalla redox, per la contro-pila è imposto dalla pila esterna. Per trasformare una pila  $2^a$  (con  $\Delta E_p > 0$ ) in una elettrolitica, occorre applicare esternamente  $\Delta E > \Delta E_p$  dove  $\Delta E_p =$  **tensione di decomposizione**



**Potenziali standard di semicella:**  $E_1$  e  $E_2$  dipendono in valore assoluto dal tipo di equilibrio redox da T e dalla concentrazione delle specie che vi partecipa. Quando tutte le specie partecipanti sono allo stato standard, lo sono anche i potenziali.

**Potenziali standard di riduzione:** per assegnare il potenziale E di una qsc semicella allo stato standard, si usa come riferimento  $E = 0$  cioè il potenziale della semicella a idrogeno e come verso positivo qd di riduzione.



**ELETTROMETALLURGIA:** sfrutta il fenomeno x cui il metallo dell'anodo viene depositato al catodo. Alcuni esempi di processi ~~elettronici~~ elettrometallurgici sono:  
 estrazione elettrolitica: all'anodo si posiziona una soluzione acquosa o metalli puri o sali  
 just da cui si <sup>estruce il metallo</sup> ricopre il metallo che si raccoglie al catodo.  
 raffinazione elettrolitica: all'anodo si posiziona il metallo da purificare ~~mentre~~ che si trasferisce al catodo mentre le impurità restano all'anodo, o nella soluzione.  
 galvanostasi: un metallo al catodo, viene ricoperto da un altro metallo presente all'anodo.  
 ci sono altri tipi di elettrometallurgici.

**LEGGI DI FARADAY**

1. La massa di una sostanza che si deposita su un elettrodo è direttamente proporzionale alla quantità di carica elettrica che passa attraverso la cella elettrolitica.
2. La massa di una sostanza che si deposita su un elettrodo è direttamente proporzionale al suo equivalente chimico.

Con un linguaggio + attuale e usando il concetto di elettrone si potrebbe dire:

1. Al passaggio di 1 mol di elettroni attraverso una C.E. si liberano  $\frac{1}{n}$  moli di sostanza in ciascun elettrodo, dove n è il numero di elettroni della semireazione di ossidazione a cui fa riferimento la sostanza.

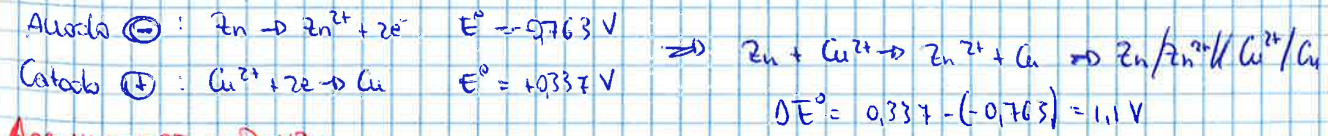
**Stipendio di Faraday II FARADAY:** è la carica elettrica spostata da 1 mol di elettroni, e viene indicata con F: esb vale  $1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \approx 96500 C$

**Legge di Nernst:** permette di calcolare il potenziale di riduzione di qualsiasi semireazione in condizioni non standard. Data una p.s. semireazione di equilibrio, se Q è il quoziente di reazione, n sono gli elettroni scambiati e T è la temper.  $E = E^{\circ} + \frac{RT \ln Q}{nF}$  dove F è la costante di Faraday ( $\approx 96500$ ) e  $R = 8,314 J/mol \cdot K$ .  
 (+ (cationi)  
 - (anioni)

Se  $T = 25^{\circ}C$  e si usa  $\log_{10} \Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{8,314 \cdot 298,15}{n \cdot 96485,315} \ln(10) \log_{10} Q \Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log_{10} Q$ .

Operando in condizioni standard le concentrazioni molari sono tutte 1 mol/L  $\Rightarrow Q = 1 \log_{10} Q = 0$   
 $\Rightarrow E = E^{\circ}$

**PILA DANIELL:** o pila zinco-rame. Nella semicella anodica (Zn in  $ZnSO_4$ ) è separata da quella catodica (Cu in  $CuSO_4$ ) da un altro poroso. Le semireazioni sono:



**ACCUMULATORE A PIOMBO:**

Nella semicella anodica vi è del Pb e in quella catodica Pb, ricoperto di  $PbO_2$ , entrambi in soluzione di  $H_2SO_4$  4M; la d.d.f. è 21 V



**PILA A CONCENTRAZIONE:** è una pila primaria formata da semicelle aventi lo stesso specie chimiche con diverse concentrazioni

**GRUPPO FUNZIONALE:** è una piccola parte di molecola organica, ed è caratterizzata da 1 attività specifica ed è simile in tutte le molecole in cui si trova. Si separa e tripli legami del carbonio in 1 composto solo dei gruppi funzionali.

**Radici Nomenclatura:** nei composti organici il carbonio forma con se stesso catene lineari, cicliche e ramificate.

nc	radice	nc	radice
1	met	11	undec
2	et	12	dodec
3	prop	13	tridec
4	but	14	tetradec
5	pent	15	pentadec
6	es	20	eicos
7	ept	21	heneicos
8	ott	22	docos
9	non	30	triacont
10	dec	40	tetracont

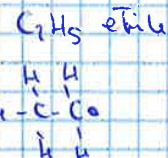
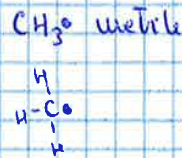
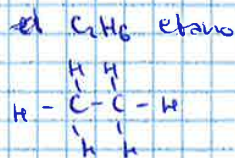
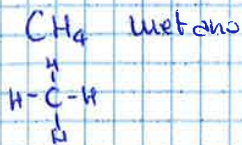
# ALCANI $C_nH_{2n+2}$

non hanno gruppi funzionali, solo degli idrocarburi saturi.

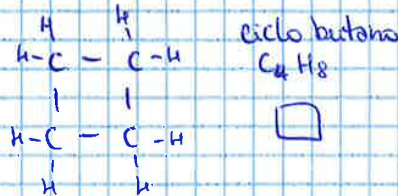
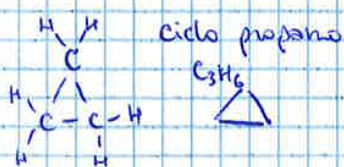
perché contengono C e la max quantità di H (non ci sono doppi o tripli legami).

Sono anche detti paraffine, perché poco reattivi. Insieme ad alcheni e alchini costituiscono gli

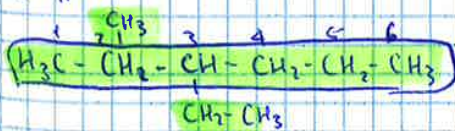
alifatici. Un alcano privato di 1 H forma 1 radicale detto **GRUPPO ALCHILICO**



**Cicloalcani:** sono catene di alcani che chiuse che hanno formula bruta  $C_nH_{2n}$  e



**Alcani ramificati:** per dare il nome agli alcani ramificati bisogna individuare la catena + lunga, essa costituisce la base del nome (in caso di catene uguali, si prendono gli con i gruppi sostituenti).



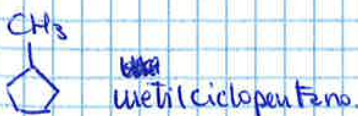
② numerare gli atomi di C dalla estremità + vicina al radicale

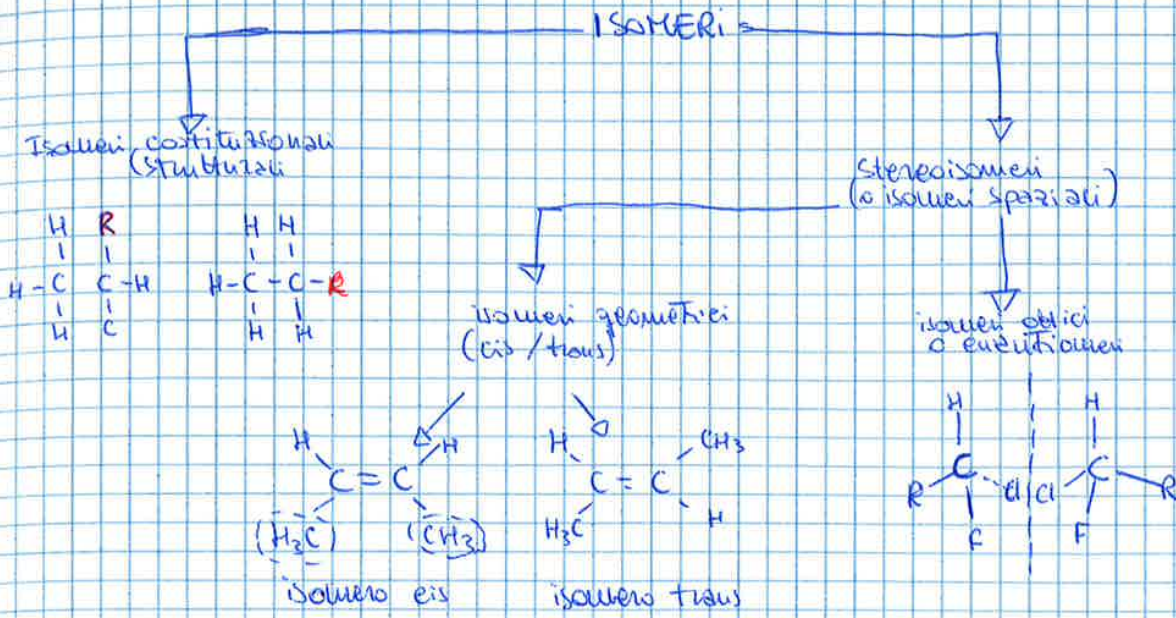
③ identificare i sostituenti  $CH_3 =$  metil  $C_2H_5 =$  etil

④ scrivere il nome con una sola parola usando prefissi.

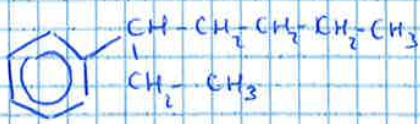
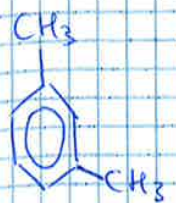
In tal caso 2 metil, 3 etil esano

Per i cicloalcani ramificati si parte dal nome del cicloalcano corrispondente, e si elencano i sostituenti in ordine alfabetico e ordine crescente



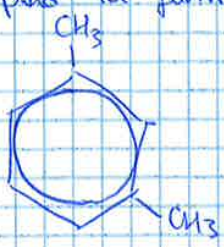
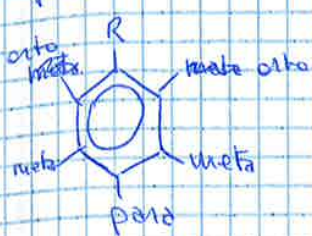


Se invece solo 4 di 6 atomi C allora <sup>vieni considerato come</sup> ~~diventa~~ un radicale



3-ethyltoluene

I derivati del benzene disostituiti possono essere nominati usando i prefissi orto, meta, para in funzione della loro posizione, in base a tale schema



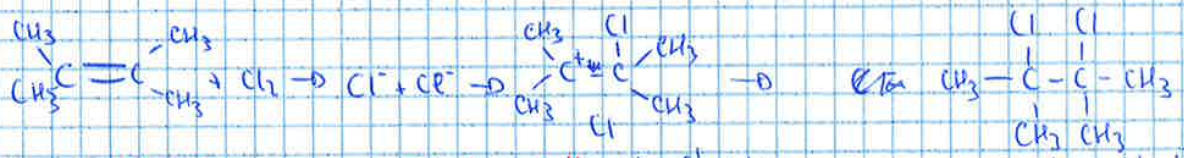
1,3-dimethylbenzene  
meta-dimethylbenzene  
m-dimethylbenzene

**Alogenuri organici:** è un composto il cui H è sostituito da un alogeno (F, Br, Cl, I). Poiché un composto privato di H diventa radicali alchilico/alchenilico/alchinilico, reagendo con gli alogeni otteniamo: la alogenuro alchilico/alchenilico/alchinilico.

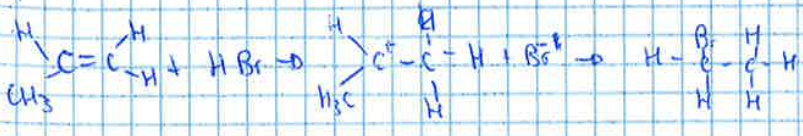


**Alogenazioni:** gli idrocarburi saturi sono poco reattivi, ma possono reagire con alogeni se fatti scindere con luce ultravioletta. Es: CH<sub>4</sub> + Cl<sub>2</sub>  $\xrightarrow{h\nu}$  CH<sub>3</sub>Cl + HCl  $\leftarrow$  addizione radicalica

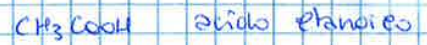
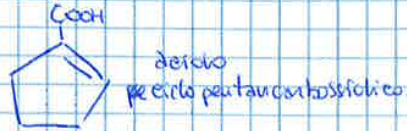
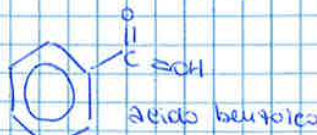
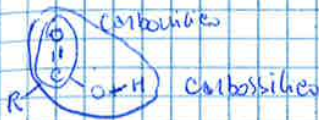
Alc. insaturi che sono + reattivi possono reagire con gli alogeni con l'addizione elettrofila. Tale meccanismo prevede che il reagente si scinda in 2 parti. Per c'è una parte porta in cui il catione attacca il legame  $\pi$  originando i carbocationi. Nella seconda parte, il l'anione ottenuto reagisce con l'altro catione.



**IDROALOGENAZIONE e regola di Markovnikov:** è l'addizione di un acido del tipo HX a un alchene o alchino con un atomo elettrofilo (X = alogeno). Mentre H si lega all'atomo C + insoprenato del legame multiplo, mentre X è più meno insoprenato, in base alla regola di Markovnikov. Essa spiega l'ordine di stabilità di un carbocatione: terziario > secondario > primario. Se si deduce che tende a formarsi un catione terziario e a esso si lega X mentre è più adiacente si lega H.



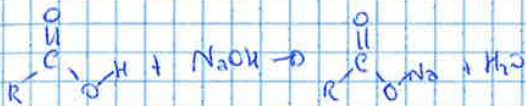
**ACIDI CARBOSSILICI:** Sono costituiti dal gruppo  $-COOH$ . Vengono denominati partendo dal gruppo  $COOH$  e numerando di conseguenza la catena aggiungendo il suffisso **-oico** e facendo precedere acido. Gli acidi che hanno tale gruppo legato a un anello hanno il suffisso **-Carbossilico**.



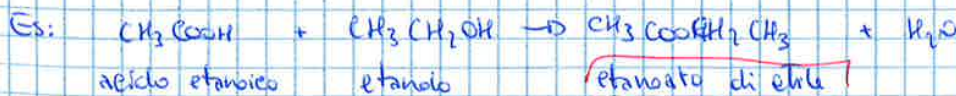
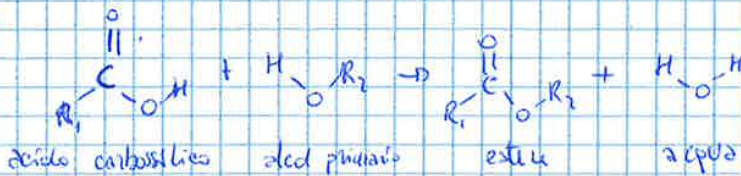
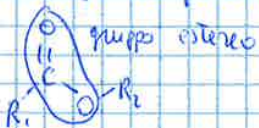
**Acidi grassi:** Sono acidi monocarbossilici alifatici, con cui sono costituiti quasi tutti i lipidi complessi e i grassi vegetali e animali. Sono delle catene carboniche che possono avere anche + di 22 C. I grassi saturi hanno una forma lineare che ne favorisce il compattamento.

Gli insaturi in natura sono quasi tutti con isomeria cis e per li rende molto ~~più~~ <sup>più</sup> fluidi.

**Sapuni:** generalmente sono sali di sodio o di potassio di un acido carbossilico alifatico. Si preparano per saponificazione, ovvero per idrolisi alcalina di grassi animali o vegetali, che porta alla formazione di un sale carbossilico (sapone) ed eventualmente l'alcol (se gli acidi sono esterificati).

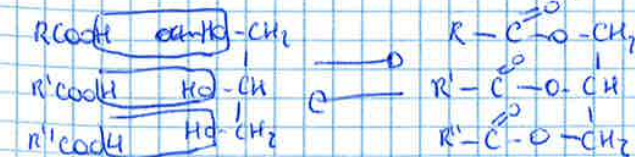


**Esteri:** ogni è presente il gruppo estere  $-COO-$ , che viene da  $COOH$  in cui H è sostituito da un radicale. Possono essere pensati come prodotto fra acido carbossilico e alcol primario. Per il nome si parte dall'acido carbossilico corrispondente e dall'alcol sostituito.



oppure l'estere etilico dell'acido etanoico

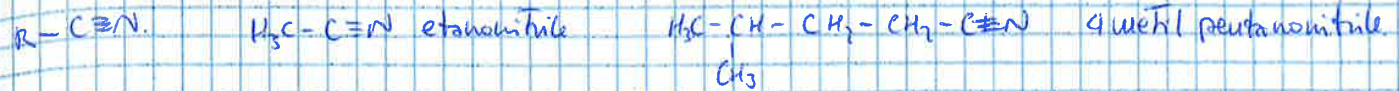
**TRIGLICERIDI:** Sono esteri del glicerolo formati da tre acidi grassi. Si usano o come riserva di energia.



acidi carbossilici glicerolo  
(acidi grassi)

trigliceride  
di tre acidi grassi

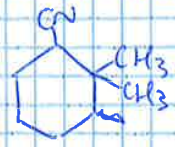
**NITRILI:** sono composti in cui il gruppo funzionale è il nitrile  $-C\equiv N$ . I nitrili non eccelsi vengono chiamati aggiungendo il suffisso nitrile al nome dell'idrocarburo



Gli + complessi vengono chiamati partendo dall'acido carbossilico corrispondente e sostituendo cioè con oitrile e carbossilico con carbonitrile.

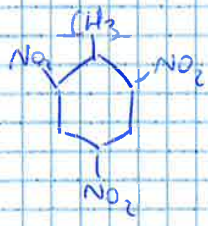


benzonitrile

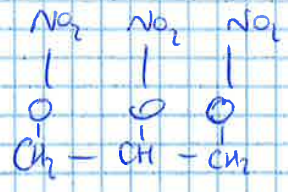


2,2 di metil ciclo esano carbonitrile da acido 2,2 di metil esano carbossilico.

**NITRO DERIVATI O NITRO COMPOSTI:** qui il gruppo funzionale è  $-NO_2$  (nitro)  $R-\overset{O}{\parallel}N$



2,4,6 trinitrotoluene (tritolu) TNT

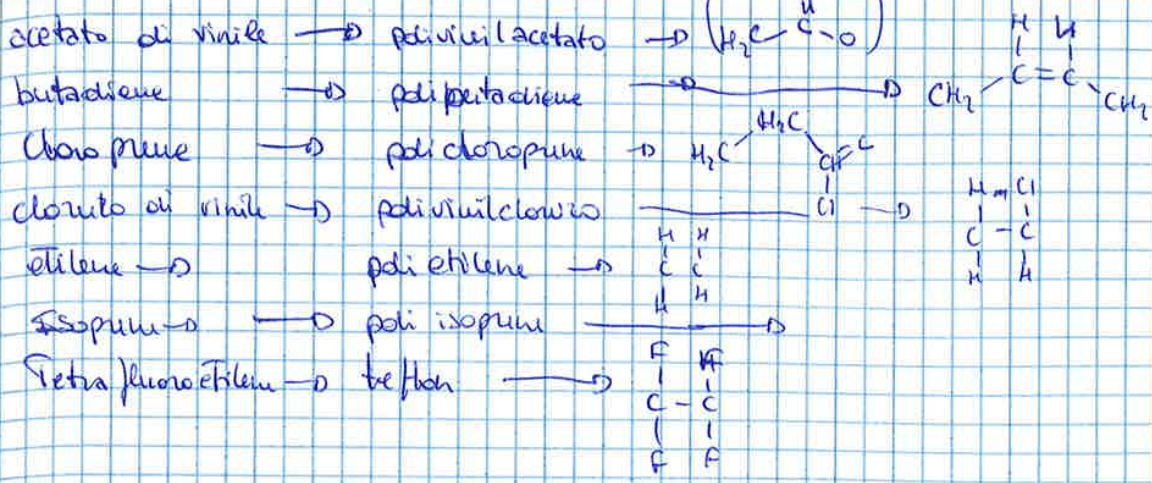


1,2,3 trinitro glicerina (nitro glicerina)

**TABELLA DEI PRINCIPALI GRUPPI FUNZIONALI**

FAMIGLIA	GRUPPO FUNZIONALE	ESEMPIO	NOME	SUFFISSO
ALCANI	$-C-C-$	$CH_3-CH_3$	ETANO	-ANO
ALCENI	$>C=C<$	$H_2C=CH_2$	ETENE	-ENE
ALCINI	$-C\equiv C-$	$H-C\equiv C-H$	ETINO	-INO
AREMI		$C_6H_6$	benzene	
ALOGENURI	$-X$	$CH_3Cl$	Clorometano	
ALCOH	$-C-O-H$	$CH_3CH_2OH$	ETANOL	-OLO
CARBONILE	$C=O$			
ALDEIDI	$-C(=O)H$	$CH_3CHO$	ETALE	-ALE
CHETONI	$-C(=O)-C-$	$CH_3COCH_3$	2-propanone	-ONE
ACIDI CARBOSSICI	$-C(=O)OH$	$CH_3COOH$	acido etanoico	-OICO
ESTERI	$-C(=O)O-$	$CH_3COOCH_3$	etanato di metil	ato
ETERI	$-C-O-C-$	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	di etil etere	-ETERE
AMMINE	$-C-NH_2$	$CH_3CH_2NH_2$	etilammina	-AMMINE
AMMIDI	$-C(=O)NH_2$	$CH_3CONH_2$	etanammide	-AMMIDE
NITRILI	$-C\equiv N$	$CH_3CN$	etonitrile	-NITRILE

**MONOMERI CHE POLIMERIZZANO A CATENA**



**Polimerizzazione a stadi:** Solitamente avviene a condensazione. Le reazioni di inizio e propagazione hanno circa la stessa velocità. La macromolecola si forma in un tempo relativamente lungo man mano che essa cresce. Le principali reazioni di polim. a stadi:

- derivati di acidi carbossilici + ammine  $\rightarrow$  poliammide PA
- " " + alcoli  $\rightarrow$  poliesteri PET
- acido carbonico + fenolo  $\rightarrow$  policarbonati TC
- alcolidi + alcoli  $\rightarrow$  poliacetali PBT
- alcolidi + fenolo  $\rightarrow$  resine fenoliche
- " + melammina  $\rightarrow$  resine melamminiche
- epossidi + ammine  $\rightarrow$  resine epossidiche
- epossidi + acidolici  $\rightarrow$  " "
- isocianati + alcoli  $\rightarrow$  poliuretani
- ossiclorosilani  $\rightarrow$  silicani