



**Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino**

**Appunti universitari**

**Tesi di laurea**

**Cartoleria e cancelleria**

**Stampa file e fotocopie**

**Print on demand**

**Rilegature**

NUMERO: 1558A -

ANNO: 2015

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

STUDENTE: Bobba

MATERIA: Chimica I. Prof. Ronchetti

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

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

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

# CHIMICA

## Sistema internazionale SI

lunghezza → metro (m)

massa → chilo (kg) → grammi (g)

tempo → secondo (s)

temperatura → kelvin (K) → Celsius (°C)

quantità di sostanza → mole (mol)

corrente elettrica → Ampere (A)

volume → litro (L)

lunghezza → Angstrom =  $10^{-10}$  m (Å)

pressione → atmosfera (atm)

mmHg = torra : 760 mmHg = 1 atm

## elemento chimico

sostanza semplice e non può essere decomposta ulteriormente.

## composto chimico

specie chimica composta da atomi.

## molecola

insieme di atomi con caratteristiche proprie  
capace di esistenza autonoma

isotopo es.  $^1_1\text{H}$   $^2_1\text{D}$  (deuterio)  $^3_1\text{T}$  (trizio)

atomo  $k$  si presenta in natura con diverse massa atomica, cambia nro di  $n$

(quasi tt elem. hanno isotopi)

isotopo = NUCLIDE (=atomo)

atomo in natura come miscela isotopica

$Z$  = numero atomico = nro di  $p^+$  es.  $^7_7\text{N}$   
(= nro di  $e^-$ )

$PA$  = peso atomico = massa atomica  $\rightarrow$  "grammo atomico" =  $PA$  in  $g$   
nro di  $p^+$  + nro  $n$  es.  $^{14}_7\text{N}$  [ es.  $PA_{N_2} = 2Z + 2Zg$  ]

calcolato con media ponderale della miscela isotopica  
(tiene conto delle diverse % di diffusione degli isotopi dell'elemento)

misura in uma =  $U$  = Dalton (= unità di massa atomica)  
 $\downarrow$  come  $\frac{1}{12}$  del nucleoside  $^{12}_6\text{C}$  (oppure niente)

$PA$ : rapporto  $\frac{\text{massa media dell'atomo (g)}}{\text{massa di } \frac{1}{12} ^{12}_6\text{C (g)}}$   $\rightarrow$  (no  $U$ . misura)

$PT$  = peso molecolare = somma dei  $PA$  degli elementi (uma)  
o niente

$PF$  = peso formula (come  $PT$  ma  $\times$  comp. ionici)

3. quante moli in 320g  $O_2 \rightarrow n = \frac{320g}{16 \cdot 2 \text{ g/mol}} = 10 \text{ mol}$

4. massa molare Cu

69,17%  $^{63}\text{Cu}$   $M_r = 62,93 \text{ g/mol}$

30,83%  $^{65}\text{Cu}$   $M_r = 64,93 \text{ g/mol}$

$$M_r = \frac{(62,93 \cdot 69,17) + (64,93 \cdot 30,83)}{100} = 63,55 \text{ g/mol}$$

### REAZIONI

rispetto a: principio conservazione massa (legge di Lavoisier)  
 principio conservazione carica

$$\downarrow$$

somma masse / cariche reagenti  
 = somma masse / cariche prodotti

→ reaz. irreversibile

⇌ reaz. di equilibrio = reversibile

occorre: esprimere stati di aggregazione: (g) (aq) (s)

esprimere cariche (tra specie ioniche, ~~in soluzione~~ in soluzione o separazioni)

bilanciatura → non red-ox, bilanciare massa  
 approssimativa, successive

red-ox, bilanciare cariche  
 poi masse



TEORIA ATOMICA DI DALTON

- atomo parte + piccola di materia, indivisibile
- atomi dello stesso elem., uguali  
atomi elem. diversi, masse diverse
- atomo non può trasformarsi in atomo di altro elem.
- atomi si combinano secondo rapporti costanti

legge proporzioni multiple

~~DALTON~~ → A reagisce con B a dare + composti  
 le masse A le reagiscono con massa fissa B,  
 nei composti stanno tra loro secondo nri interi

es.	$H_2O$	$N = 16g$	$O = 8g$	
	$NO$	$16g$	$16g$	$8:16:24 = 1:2:3$
	$N_2O_3$	$16g$	$24g$	

GUY-LUSSAC

nelle stesse condiz. di temp. e pressione  
 volumi di gas con rapporti = rapporti di combinaz. atomi  
 es. 3 volumi  $H_2$  + 1 vol  $N_2$  → 2 vol. ammoniaca  
 $3 H_2 + N_2 \rightarrow 2 NH_3$

+

Principio di AVOGADRO (poi)

nelle stesse condiz. temp. e press.  
 Volumi di gas contengono stesse nre particelle  
 ↓  
 3 particelle poliatomiche = molecole

- determinare  $\frac{e}{m}$  (carica  $e^-$  / massa  $e^-$ )

con c. elettrico  $E$  + c. magnetico  $B$

$e^-$  subisce  $F$  (Lorentz) =  $e v B \Leftrightarrow \frac{m v^2}{r}$  (f. centrifuga)

$\frac{e}{m} = \frac{v}{B r}$

( $r$  raggio della traiettoria di  $e^-$ )

~~x ottenere  $v$ :  $e v B = E e \rightarrow$  (c. elettrico =  $\frac{E}{q}$ )~~

~~[ x è ipotesi di raggio  
m derivati  
x c. elettrico genera c. magn.  
che annulla c. magn.  $B$  ]~~

~~$v = \frac{E}{B} \rightarrow \frac{e}{m} = \frac{E}{B^2 r}$~~

**MILLIKAN**

- determinare  $m_{e^-}$

cilindro  $\rightarrow$  olio nebulizzato

raggi x ionizzano aria  $\rightarrow$  elettroni espulsi inglobati in olio  
goccia d'olio: carica  $ze$  ( $z$  = quanti  $e^-$  inglobati)

$m$  da  $v$  di caduta

c. elettrico  $E$  x creare equilibrio  $\rightarrow$  goccia ferma

~~$F_{grav} = F_{el} \rightarrow m g = z e E$~~

~~ricava  $z e =$  carica  $e^-$~~

con rapporto Thomson  $\frac{e}{m}$ , ricava  $m_{e^-}$

$p^+ = H^+$  stex carica  $e^-$  ma  $m = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

(ma molti atomi  $>$   $m$  elettroni +  $m$  protoni  $\rightarrow$  1330 neutroni)

dalla deflessione ricavato un isotopo  
 da abbondanza di isotopi deflessi → percentuale isotopi

LUCE

onda elettromagnetica → c. elettrico + c. magn. perpendicolari  
 (Maxwell)

$\lambda$  = lunghezza d'onda = distanza tra 2 max → m

$\nu$  = frequenza "ni" = nro di max per i punti nell'unità di tempo  
 → s<sup>-1</sup> = Hertz (Hz)

(inversam. proporz.)  
 (λ piccola = + energia)


ampiezza = altezza massima → + alta + intensa

$\nu = \frac{v}{\lambda}$  × elettromagn  $v = \frac{c}{\lambda}$

natura ondulatoria luce in esperimenti

interferenza: luce tra 2 fessure  
 frange chiare e scure si sommano → costruttiva  
 o si distraggono → distruttiva.

diffrazione: fenomeno di interferenza  
 quod λ onda = oggetto colpito o attraversato

 (e- diffrazione se colpito come certi off)  
 quod natura ondulatoria



difficile spiegazione: - radiaz. corpo nero  
 - effetto fotoelettrico  
 - spettro disc. H → e<sup>-</sup> emettono solo in certe zone dello spettro, non nelle orbite quantizzate = di Bohr

- CORPO NERO (= assorbe tt radiaz. elettromagn.)  
 ↓  
 riscaldato → atomi vibrano (= oscillatori)  
 ↓  
 aumenta ν → radiaz. di energie multiple

x teorie classiche se λ minima energia aumentare sempre  
 non spiega xk en. emessa a ν specifiche

Teoria dei quanti:  
 ipotesi di PLANCK: energia radiaz. non continua  
 è multiple di 1 quanto

(Energia del quanto) ←  $E = h\nu$

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

↓  
 (costante di Planck)

↓  
 (= pacchetto di energia indivisibile)

EINSTEIN dimostra teoria quanti

↓  
 effetto fotoelettrico:

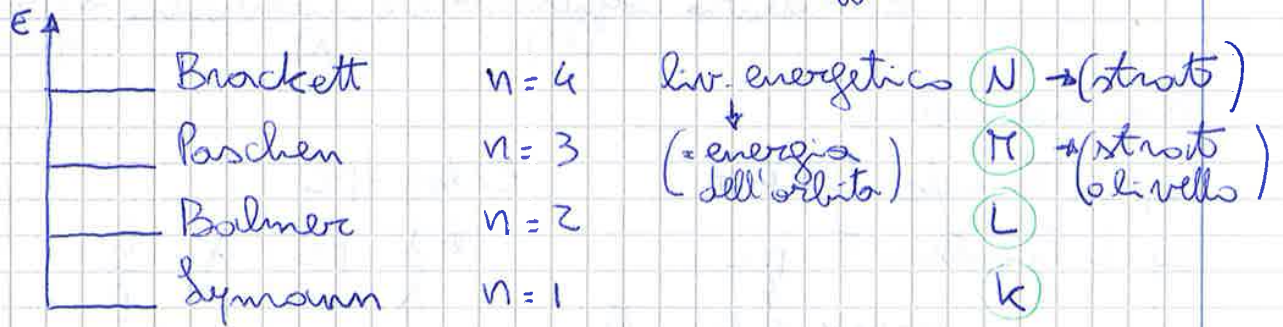
↓  
 (= emissione di e<sup>-</sup> da un metallo colpito da radiaz. luminose)

in tubo catodo colpito radiaz. UV (x essere suff. energiche)  
 radiaz. supera frequenza di soglia (ν<sub>0</sub>)  
 (specifica di ogni metallo)

staccano e<sup>-</sup> con en. cinetica → (da eccesso en. fornita)  
 con ΔV e<sup>-</sup> verso anodo = corrente fotoelettrica

righe dello spettro emiss.  $\lambda$  raggruppate in serie

gruppi di radiaz. con  $\lambda$  con relazioni matematiche con coeff. intero  $n$



righe di emissione sdoppiate

**SOMMERFELD** orbite  $e^-$  possono essere ellittiche con nucleo in 1 fuoco

numero quant. angolare  $l$   $0 < l < n-1$   $\rightarrow$  determina forma-energia dell'orbitale  
 (= eccentricità dell'orbita) se  $l=0$  circolare

$e^-$  ruota, crea c. magn. (e altri sdoppiamenti)  
 orbita assume inclinazione rispetto c. magn.

numero quantico magnetico  $-l < m < l$

$e^-$  in c. magn. disuniforme  $\rightarrow$  50% polo +  
 50% polo -

**PAOLI**  $\rightarrow e^-$  in rotazione oraria o antioraria su se stessi  
 numero quant. magnetico di spin  $m_s = +\frac{1}{2} \uparrow -\frac{1}{2} \downarrow$

se onda circolare, come orbita:

solo  $n$  interi  $\rightarrow$  ( $n$  frazionari,  $\lambda$  si annulla)

$$L = \text{circonferenza} = 2\pi r$$

$$\downarrow$$

$$\frac{n\lambda}{2} = L \text{ diventa } n\lambda = 2\pi r$$

$$\text{regola di Bohr } mvr = n \frac{h}{2\pi}, \quad 2\pi r = n \frac{h}{mv} = n\lambda$$

x studio  $e^-$  uso onda di dimensioni  $e^-$

ma onda perturba  $e^-$  = "energia fornita dall'onda x studiare modifica traiettoria  $e^-$ "  
 "osservatore perturba l'osservato"

### Principio di indeterminazione

HEISENBERG  $\rightarrow$  non si può calcolare con precisione  
 allo stesso tempo, 2 grandezze coniugate

x  $e^-$  non si può sapere posizione e velocità

$$\nexists \text{ orbita di Bohr } mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

$\downarrow$   
non insieme

si parla di  $e^-$  in termini probabilistici

$$\Delta x \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi}$$

$\Delta x$  = incertezza nella determinazione della posizione

se  $x$  precisa,  $v$  sbalziata e viceversa

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

incertezze trascurabile x c. macroscopici x c. in grande

es. incertezza min della posiz. di biglia  $m=1g$ ,  $\Delta v = \pm 1 \frac{mm}{s}$

$$\Delta x \Delta(mv) \geq \frac{h}{4\pi}; \quad \Delta x \underset{\substack{\downarrow \\ \times \text{costante}}}{m} \Delta v \geq \frac{h}{4\pi}; \quad \Delta x = \frac{h}{4\pi m \Delta v}$$

$$m = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kg}; \quad \Delta v = 2 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s}$$

$$\Delta x = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{4\pi (1 \cdot 10^{-3} \text{ kg})(2 \cdot 10^{-3} \frac{m}{s})} = 2,6 \cdot 10^{-28} \text{ m}$$

incertezza min  $\Delta v$  di  $e^-$  ristretto entro diametro atomico  $200 \cdot 10^{-12} \text{ m}$

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi \Delta x m}; \quad \Delta v = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{4\pi (200 \cdot 10^{-12} \text{ m})(9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg})} = 2,87 \cdot 10^5 \frac{m}{s}$$

$$m_{e^-} = 9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$n$  → energia e dimensioni orbitale

$l$  → energia e forma orbitale

$m$  → orientazione orbitale

$m_s$  → rotazione oraria o antioraria  $e^-$

orbitale	s	p	d	f
$l =$	0	1	2	3
$(n =$	1	2	3	4)

(o sottolivello)

livello energetico = insieme di orbitali con uguali  $n$  ed  $l$  (es.  $2p_x, 2p_y, 2p_z$ )

stato elettronico ( $k, L, M, N, \dots$ ) = insieme di orbitali aventi uguale  $n$

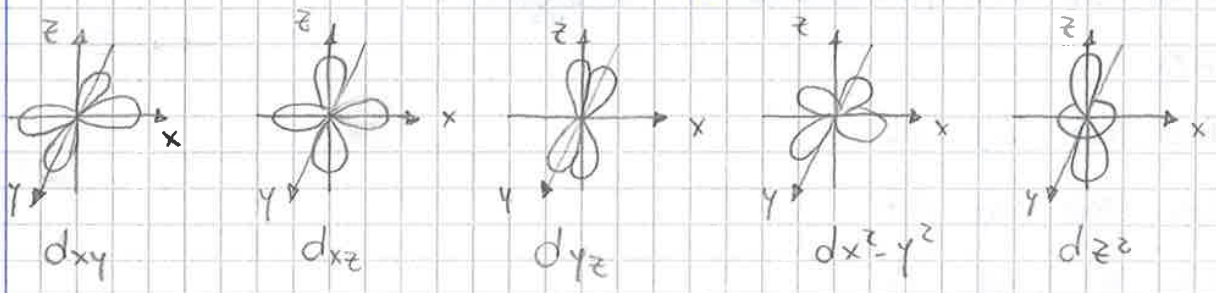
(o livello)

**ORBITALI d**

orbitali d con  $n+1$  in energia  
 simmetria planare (rispetto asse in cui giacciono)

3 orbitali d tetralobati su piano  $xy \rightarrow d_{xy}$   
 $xz \rightarrow d_{xz}$   
 $yz \rightarrow d_{yz}$   
 $x^2 - y^2 \rightarrow d_{x^2 - y^2}$

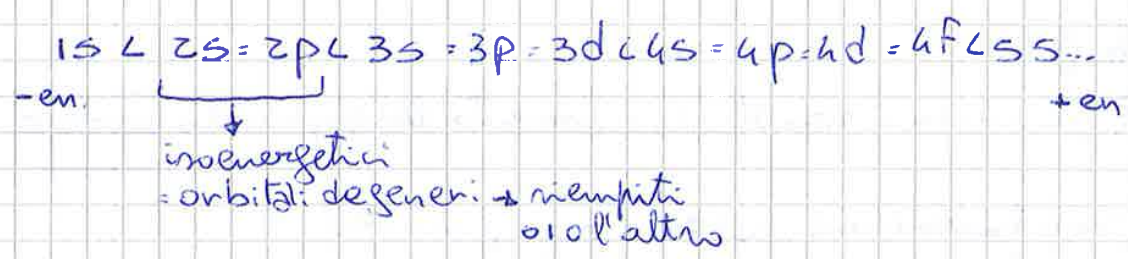
1 orbitale d toroide 2 lobi su z  
 1 toroide perpendicolare su x  $\rightarrow d_{z^2}$



**ORBITALI f**

+ complessi  
 lobi divisi da piani nodali

x l e sint isogenoide,  $1e^-$ , energia orbitali dipende da n crescente



$e^-$  + vicino, + attratto da nucleo +  
 + energia x essere strappati

## regola dell'Aufbau

1. riempire orbitali a energia crescente
2. se orbitali degeneri REGOLA DI HUND  
 MASSIMA MOLTEPLICITÀ (x avere config. elettronica + stabile)  
 $e^-$  occupano maggior nro di orbitali degeneri
3. PRINCIPIO DI ESCLUSIONE DI PAULI  
 nello stesso atomo NO 2  $e^-$  in tt i suoi quantici uguali  
 ↓  
 1 orbitale ha al max 2  $e^-$ , con spin opposti



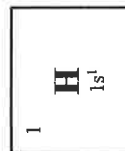
MENDELEEV ordina 63 elementi in sistema periodico  
 ↓  
 ordine crescente di PA  
 8 colonne con elem. con stessa valenza

valenza: nro di  $l$  che si lega all'atomo  
 es.  $UF \rightarrow$  monovalente  
 $U_2O \rightarrow$  bivalente

MOSELEY prop. fisico-chimiche dell'elem.  
 dipendono da Z (non dal PA)  
 ↓  
 (che determina config. esterna)

### Principali stati di ossidazione dei principali elementi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
<b>H</b> 1s <sup>1</sup>																	<b>He</b> 1s <sup>2</sup>
<b>Li</b> [He] 2s <sup>1</sup>	<b>Be</b> [He] 2s <sup>2</sup>											<b>B</b> [He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	<b>C</b> [He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	<b>N</b> [He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	<b>O</b> [He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	<b>F</b> [He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	<b>Ne</b> [He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
<b>Na</b> [Ne] 3s <sup>1</sup>	<b>Mg</b> [Ne] 3s <sup>2</sup>											<b>Al</b> [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	<b>Si</b> [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	<b>P</b> [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	<b>S</b> [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	<b>Cl</b> [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	<b>Ar</b> [Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>
<b>K</b> [Ar] 4s <sup>1</sup>	<b>Ca</b> [Ar] 4s <sup>2</sup>	<b>Sc</b> [Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>Ti</b> [Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>V</b> [Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>Cr</b> [Ar] 3d <sup>4</sup> 4s <sup>1</sup>	<b>Mn</b> [Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	<b>Fe</b> [Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>Co</b> [Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>Ni</b> [Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>Cu</b> [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	<b>Zn</b> [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>			<b>AS</b> [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	<b>AS</b> [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	<b>Br</b> [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	<b>Kr</b> [Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
<b>Rb</b> [Kr] 5s <sup>1</sup>	<b>Sr</b> [Kr] 5s <sup>2</sup>	<b>Y</b> [Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>							<b>Pd</b> [Kr] 4d <sup>8</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>Ag</b> [Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	<b>Cd</b> [Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>		<b>Sn</b> [Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	<b>Sb</b> [Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	<b>I</b> [Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	<b>Xe</b> [Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	
<b>Cs</b> [Xe] 6s <sup>1</sup>	<b>Ba</b> [Xe] 6s <sup>2</sup>	<b>La</b> [Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>							<b>Pt</b> [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>8</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>Au</b> [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>	<b>Hg</b> [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>		<b>Pb</b> [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	<b>Bi</b> [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>			<b>Rn</b> [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
<b>Fr</b> [Rn] 7s <sup>1</sup>	<b>Ra</b> [Rn] 7s <sup>2</sup>	<b>Ac</b> [Rn] 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>															



Principali stati di ossidazione →

Configurazione elettronica →

elem a sX → forte carattere metallico

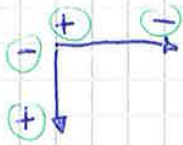
in H<sub>2</sub>O reazione basica → ossidi basici

a dX → non metalli → ossidi acidi

al centro → met. transita → comportamento  
e sotto spessata → semi met du ferro

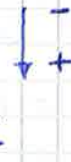
= comportam. metallico o non metallico  
a seconda delle condizioni

carattere metallico



aumenta scendendo gruppo

diminuisce lungo periodo



es. Fr = il + metallico

F = il - metallico (escluso 18° gruppo)

proprietà periodiche = variano in modo periodico  
secondo Z

- 1- dimensioni atomiche
- 2- en. di ionizzazione
- 3- affinità elettronica
- 4- elettronegatività

raggio atomico (Å)

= 1/2 distanza tra 2 nuclei di atomi adiacenti

(ma può variare se legami covalenti, metallici,)

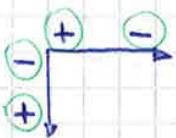
blocco s e p → aumenta scendendo gruppo

(aumenta n, e<sup>-</sup> + distanti)

diminuisce lungo periodo

(+ p<sup>+</sup> attraggono di + e<sup>-</sup>)

r<sub>at</sub> e carica effettiva (Z<sub>eff</sub>) inversam. proporzionali





energia di ionizzazione → cationi  $\text{Ne}^+$  →  $\text{Ne} + E_i$  →  $\text{Ne}^+ + e^-$   
 $\text{Ne}^{2+}$  →  $\text{Ne}^{2+} + E_i$  →  $\text{Ne}^{3+} + e^-$   
 $\text{Ne}^{3+}$

↓ - crescente  
 ↓ +

en. ionizz. bassa × alcalini, alcalini terr., ... → cedono facilmente  $e^-$   
 × config. in gas nobile  
 alta × alogeni, max × nobili → cedono in difficoltà  $e^-$

× convenzione termodinamica:  
 energia fornita a sistema → +  
 caduta dal sistema → -  
 ↓  
 sistema egoistico

### 3. affinità elettronica (kJ/mol)

= en. liberata qund  $1e^-$  (1mol di  $e^-$ ) si unisce a 1atomo neutro  
 (1mol di atomi), isolato,  
 partendo da 1 distanza ∞ dal nucleo

[ "a distanza ∞" =  $e^-$  non interagisce  
 con nucleo ]

influenzati da  $r_{\text{at}}$  e  $Z_{\text{eff}}$  → molte eccez.

+ ē neg + en. liberata  
 AE negativa → se aggiunge  $e^-$  facilmente → non metalli  
 × config. in gas nobile  
 positiva → se aggiunge  $e^-$  in difficoltà

(importante | AE val. ass. |, neg. se caduta, pos se assorbita)

aumenta periodo → +

( gruppo 16-17 AF molt. negativa (esotermica)  
 attirano molt.  $e^-$  → anioni  
 gruppo 1-2 AF positiva (endotermica)  
 un attranno  $e^-$

diminuiscono gruppo ↓ +  
 ↓ - (F ha AE + negativa)



- legame covalente apolare = tra 2 spec. uguali

es.  $H_2, N_2, Cl_2, \dots$

polare = con aumento differenza elettroneg.

dativo =  $e^-$  di legame non condivisi

ma dati da 1 nob elem. all'altro

- legame metallico

### REGOLA DELL'OTTETTO

LEWIS elementi tendono a configurarsi in modo stabile

come gas nobile (config. est.  $n s^2 n p^6$ )

↓  
8  $e^-$  esterni

↓  
 $e^-$  esterni = di valenza

interagiscono nel legame,  $xH$  - legati

es.  ${}^7N$   $1s^2 [2s^2 2p^3] \rightarrow$  considero nob  $e^-$  esterni, con n moff.

$\cdot \cdot \overset{\cdot \cdot}{N} \cdot \cdot$  → dispongo  $e^-$  a croce  
completato il giro, rimanenti a piacere  
(N forma 3 legami × ottetto →  $NH_3$ )

${}^{17}Cl$   $(1s^2 2s^2 2p^6) [3s^2 3p^5]$   $\cdot \cdot \overset{\cdot \cdot}{Cl} \cdot \cdot$  (× ottetto 1 legame  $uCl$ )  
↓  
nociolo elettronico  
 $\cdot \cdot \overset{\cdot \cdot}{Cl} \cdot \cdot$   
|  
 $\cdot \cdot \overset{\cdot \cdot}{Cl} \cdot \cdot$

↓  
configurazione elettronica di Lewis  
(planare, non considera geometria  
della molecola)

si forma solido ionico se:

- bassa en. di atomizzazione x met e non met
- bassa en. ionica x metallo
- alta aff. elettr. x non metallo
- alta en. reticolare del solido cristallino

energia di atomizzazione  
 = en. necessaria x isolare 1 atomo dell'elemento, strappato da composto

numero di coordinazione

= nro di ioni di carica opposta che circondano b ione considerato

non è detto che nro coordinaz. sia b stesso x tt elem. del composto



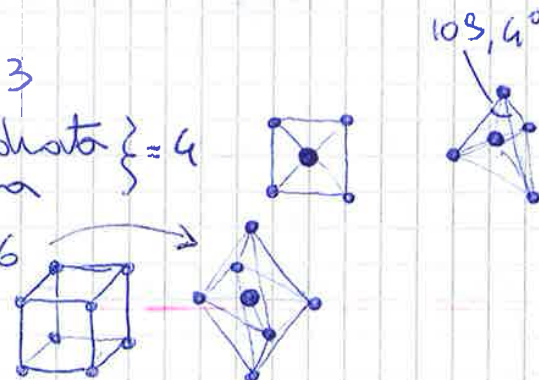
coordinazione lineare = 2

triangolare = 3

planare quadrata } = 4  
 e tetraedrica

ottaedrica = 6

cubica = 8



$r_{\text{ionico}} \rightarrow$  calcolati con  $r_{\text{at}}$ :  $\frac{1}{2}$  distanza 2 nuclei adiacenti  
 ma sbagliato se  $r_{\text{catione}} < r_{\text{anione}}$

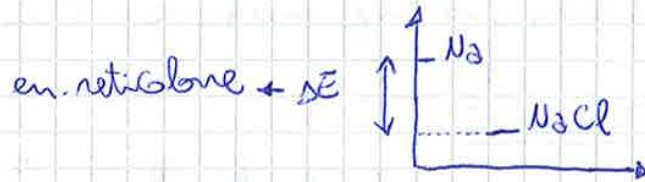
x Conservazione en: somma di tutti i contributi energy =  $\Delta H_f$   
 ↓  
 ciclo di Born-Haber

$$\Delta H_f = \underset{\oplus}{\text{en. diss}} + \underset{\ominus}{\text{ae}} + \underset{\oplus}{\text{en. subl}} + \underset{\oplus}{\text{ei}} + \underset{\ominus}{\text{en. retic.}}$$

(max ricavare en. incognita)

3 contributi en. (+) e 2 (-)

$\Delta H_f < 0$ , quindi i contributi (-)  
 devono essere molto negativi  
 soprattutto grazie en. reticolare



2. legame covalente → condivisione di coppie di  $e^-$

- omopolare → tra atomi stessa specie chimica  
 es.  $H_2, O_2, F_2, Br_2, Cl_2, I_2, S_8$

- eteropolare → tra atomi diversi  
 con numero differente elettroneg., tra elementi



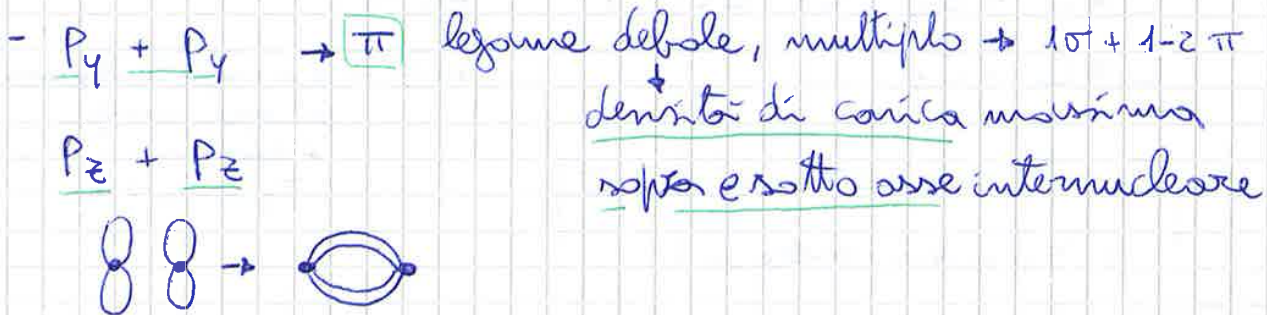
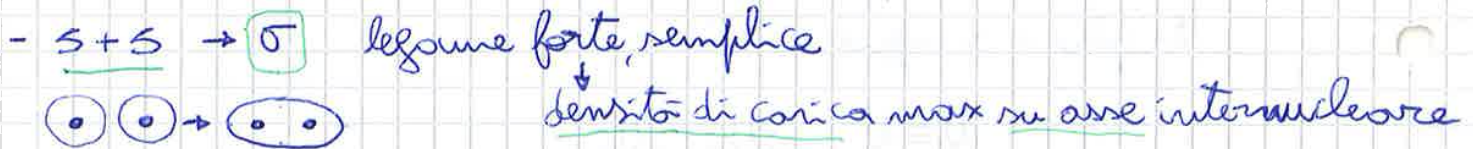
2  $e^-$  accoppiati

entrambi atomi F hanno  
 8  $e^-$  di valenza

legame cov: semplice → 1 coppia di  $e^-$  condivisa



se si uniscono orbitali:



#### 4. elettronegatività

= tendenza di elementi ad attrarre coppie di  $e^-$  di legame  
 calcolata in base al pattern

scala di elettroneg. di Mulliken

elettroneg. in media  $\frac{en. ion + aff. elettr}{2}$

ma alcuni elem. non hanno aff. elettr. o è imprecisa

scala di elettroneg. di Pauling

se molecola omopolare elettroneg. =  $\frac{1}{2}$  en. di legame

se elementi contribuiscono equamente

ORDINE DI LEGATE

$L = 1, 2, 3 \text{ max}$  = no di coppie di e<sup>-</sup> condivise x la VBT

TEORIA DI IBRIDIZZAZIONE

x motivare legami qud config. esterna x VBT non li giustifica  
ibridizzazione = combinazione lineare di eq. d'onda di orbitali,  
 x ottenere eq. d'onda di orb. ibridi isoenergetici

es. C  $1s^2 2s^2 2p^2$   $\uparrow\downarrow$   $\uparrow\uparrow$   $\rightarrow$  x VBT 2 orb. insaturi = 2 legami  
 ma C sempre tetraivalente

x 4 e<sup>-</sup> promosso da 2s a 2p  $\uparrow$   $\uparrow\uparrow\uparrow$   
 4 orb. insaturi x fare 4 legami

Ch<sub>4</sub> C 4 orb. ibridi  $\rightarrow$  4 legami con H  
 legami e angoli uguali

anche uniti  $1s^1$  di H con  $2s^1$  di C  
 $1s^1$  di H con  $2p^1$  di C

$\downarrow$   
 x orb. ibridi isoenergetici, degeneri  
 formano legami e angoli equivalenti

orb. ibridi energia  $\textcircled{L}$  en. degli orb. di partenza

x ibridi AAoze, orbitali devono avere energie simili

$\downarrow$   
 $(2s 2p; 3s 3p 3d \text{ x non metalli})$   
 $ns np (n-1)d \text{ x met. transiz.})$

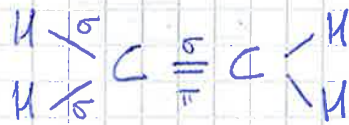
ibridi AAo  $\rightarrow$  con tre p  $\rightarrow$   $sp^3$   $\uparrow$   $\uparrow\uparrow\uparrow$

$\textcircled{4}$  orb. ibridi  $\rightarrow$  (orb. ha  $1/4$  carattere s)  
 $3/4$  carattere p)

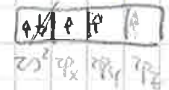
assi orbitali puntano vertici di tetraedro  
(109°)



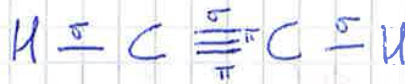
es. etilene C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>



2 leg. semplici }  
1 doppio }  $\begin{matrix} 3\sigma \\ 1\pi \end{matrix} \rightarrow 3 \text{ ibridi} \rightarrow sp^2$   
1 puro



acetilene C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>



1 semplice }  $\begin{matrix} 2\sigma \\ 2\pi \end{matrix} \rightarrow 2 \text{ ibridi} \rightarrow sp$   
1 triplo }  $\begin{matrix} 2\sigma \\ 2\pi \end{matrix} \rightarrow 2 \text{ puri}$

espansione sfera di valenza

= nel 3° periodo da P, S, Cl... superano ottetto con ibridazione spd

possibile x diff. energia minima tra 3d e 4s

sp<sup>3</sup>d'

5 orb. ibridi, degeneri

4 legami σ

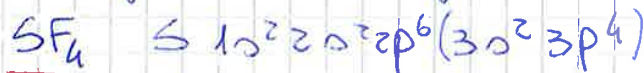
1 orb. coppia lone

bipiramide base triangolare → 4 σ tetraedro orb. lone pairs ⊥



+ distante x + carica negativa, respinge

es. tetrafluoruro di zolfo



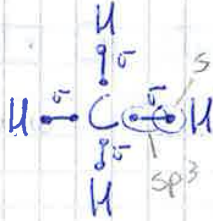
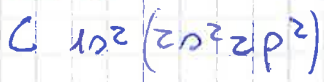
ibridano 1° stato eccitato  $3s^2 3p^3 3d^1$



[ uso 3d e non 4s  
non x energie (quasi uguali)  
max forma d + penetrante ]

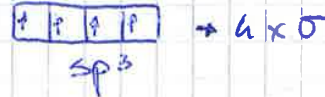
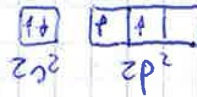
S ha 10 e<sup>-</sup> di valenza!

**CH<sub>4</sub>**



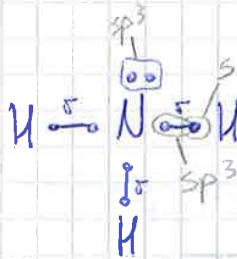
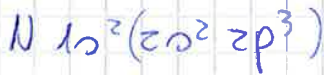
4 σ → 4 orb. ibridi

ibridazione sp<sup>3</sup>



tetraedro regolare 109°

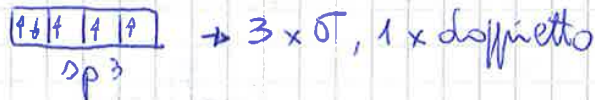
**NH<sub>3</sub>**



3 σ → 3 orb. ibridi, stx lunghezza

(newe ibrids xk con orb. s di il se n sovrapponne P<sub>y</sub> o P<sub>z</sub> di C. No σ)

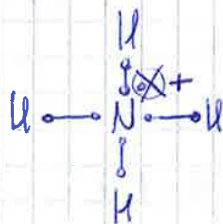
ibridazione sp<sup>3</sup>



tetraedro irregolare

$\hat{N}N\hat{H} = 107^\circ \rightarrow$  x repulsione orb. con doppietto

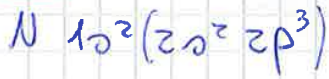
tetraedro regolare se ione ammonio NH<sub>4</sub><sup>+</sup>



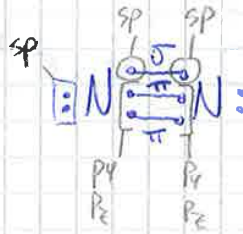


geometria ottaedrica → 6 coppie e<sup>-</sup>  
 4 sul piano → quadrato  
 2 perpendicolari → 2 vertici

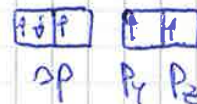
**N<sub>2</sub>**



1σ } ibridi  
 2π } P<sub>y</sub> P<sub>z</sub>  
 1π } 1 puro



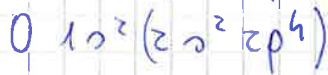
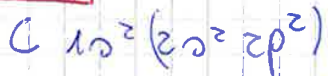
ibridi sp



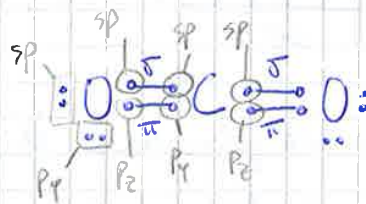
→ 1 x lone pair  
 1 x σ  
 2 (P<sub>y</sub> P<sub>z</sub>) x π

disposizione equatoriale dei lone pairs  
 ↓  
 x minimizzazione  
repulsione elettronica

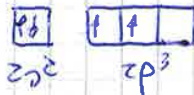
**CO<sub>2</sub>**



C 2σ } 2 ibridi  
 2π } 2 puri



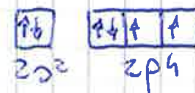
ibridi sp



→ 2 x σ  
 (P<sub>y</sub> P<sub>z</sub>) x π

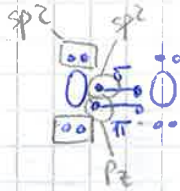
O 1σ → ibridi sp  
 1π insaturi P<sub>y</sub> e P<sub>z</sub>

non può formare σ x ~~non~~ non sovrapposizione con sp di C

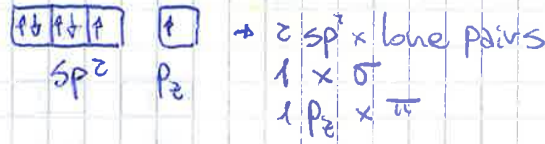
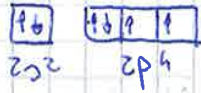


1sp x σ  
 1sp x lone pair  
 1p x lone pair  
 1p x π

$O_2$



$1 \sigma$   
 $1 \pi$  } ibridata.  $sp^2$



risonanza o mesomeria

KE SENBERG

teoria matematica x giustificare dati sperimentali

(trovare lunghezze ed energie di legame intermedie)

= combinazione di strutture di Lewis (= forme limiti  
forme canonizzate)  
dove atomi hanno stessa posizione  
ma cambia posizione degli e- dei legami  $\pi$

IBRIDO DI RISONANZA struttura di equilibrio tra ~~tt~~ le forme limiti

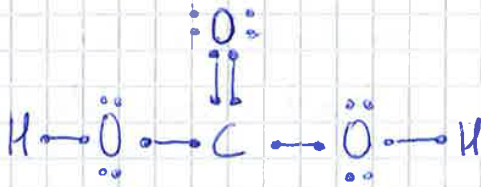
la + stabile x en. minore  
(energia di risonanza)

forma mesomera rappresentazione che rispecchia realtà sperimentale  
+ forme limiti, + stabile è mesomera = energia + minimizzata

mesomeria implica → forma allotropica

= elemento k in natura si lega con uno diverso di atomi, o con legami diversi





no altre f. di Lewis  
 xk i legami con O  
 non son equivalenti

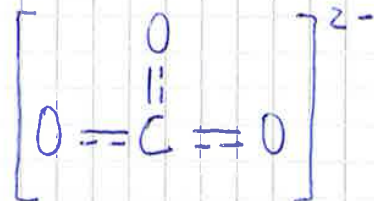
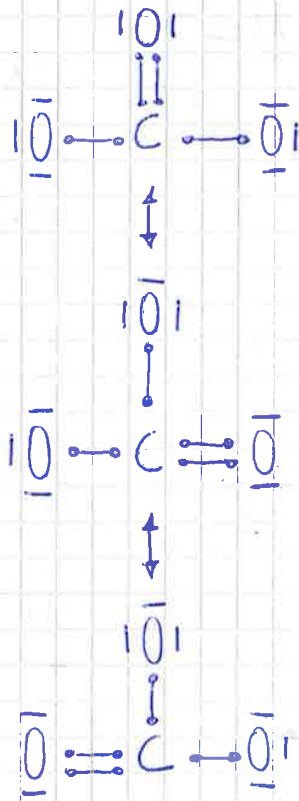
geometria  
 trigonale planare  
distorta

[negli acidi  
 H sempre legato a O]

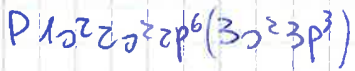
x doppio legame  
 x costituenti diversi

[SOSTITUENTE  
 = gruppo che si lega  
 all'atomo centrale]

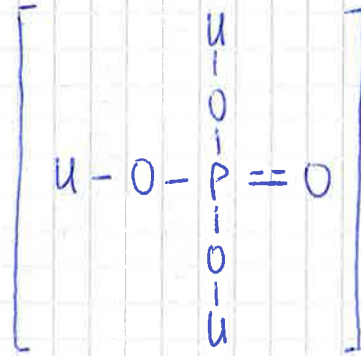
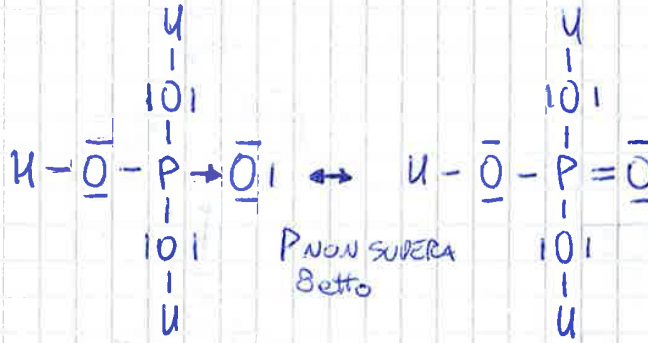
ricavo ione carbonato  
 $CO_3^{2-}$



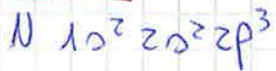
U<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



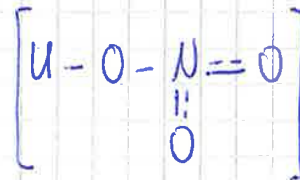
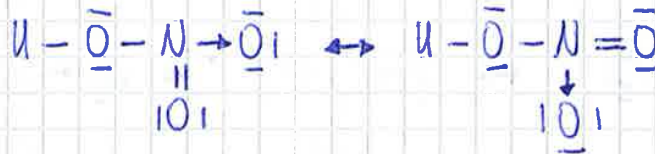
tetraedro distorto  
x sostituenti  
regolare se PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>



UNO<sub>3</sub>



trigonale planare dist.  
x sostituenti  
regolare se NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

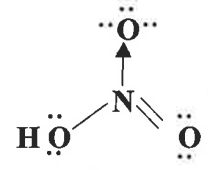
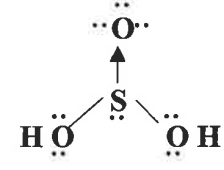
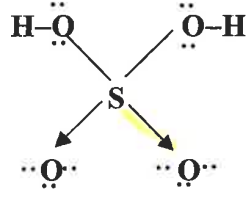
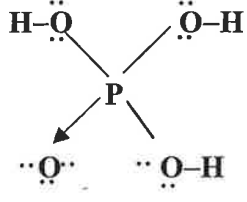
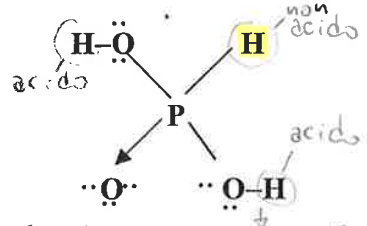


eccezioni 8etto:

composti con elem. 3° e 13° gruppo (Be, B, Al) } non raggiungono 8etto  
molecole in e<sup>-</sup> dispari (N)

dal fosforo, 3° periodo (P, S, I) → superano 8etto  
ESPANDONO sfera valenza

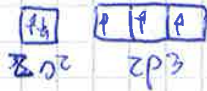
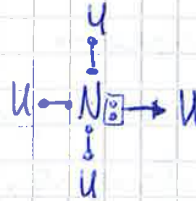
NH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	AX <sub>4</sub>	N (sp <sup>3</sup> )
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ + \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	AX <sub>4</sub>	N (sp <sup>3</sup> )
H <sub>2</sub> O	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ \cdot\cdot \end{array}$	AX <sub>4</sub>	O (sp <sup>3</sup> )
H <sub>2</sub> S	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{H}-\text{S}-\text{H} \\ \cdot\cdot \end{array}$	AX <sub>4</sub>	S (sp <sup>3</sup> )
BF <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \cdot\cdot\text{F}\cdot\cdot \\   \\ \cdot\cdot\text{B}\cdot\cdot \\ / \quad \backslash \\ \cdot\cdot\text{F}\cdot\cdot \quad \cdot\cdot\text{F}\cdot\cdot \end{array}$	AX <sub>3</sub>	B (sp <sup>2</sup> )
SF <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \cdot\cdot\text{F}\cdot\cdot \\   \\ \cdot\cdot\text{F}-\text{S}-\text{F}\cdot\cdot \\   \\ \cdot\cdot\text{F}\cdot\cdot \end{array}$	AX <sub>5</sub>	S (sp <sup>3</sup> d) Trigonale Bipiramidale (120°- 90°)
SF <sub>6</sub>	$\begin{array}{c} \cdot\cdot\text{F}\cdot\cdot \quad \cdot\cdot\text{F}\cdot\cdot \\ \backslash \quad / \\ \cdot\cdot\text{F}-\text{S}-\text{F}\cdot\cdot \\ / \quad \backslash \\ \cdot\cdot\text{F}\cdot\cdot \quad \cdot\cdot\text{F}\cdot\cdot \end{array}$	AX <sub>6</sub>	S (sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup> ) Ottaedrica (90°)
HCN	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}\cdot\cdot$	AX <sub>2</sub>	C (sp)
PCI <sub>3</sub> <i>tricloruro di fosforo</i>	$\begin{array}{c} \cdot\cdot\text{Cl}\cdot\cdot \\   \\ \cdot\cdot\text{P}\cdot\cdot \\ / \quad \backslash \\ \cdot\cdot\text{Cl}\cdot\cdot \quad \cdot\cdot\text{Cl}\cdot\cdot \end{array}$	AX <sub>4</sub>	P (sp <sup>3</sup> )

<p><b>HNO<sub>3</sub>*</b></p>		<p><b>AX<sub>3</sub></b></p>	<p><b>N (sp<sup>2</sup>)</b></p>
<p><b>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>*</b></p>		<p><b>AX<sub>4</sub></b></p>	<p><b>S (sp<sup>3</sup>)</b></p>
<p><b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*</b></p>		<p><b>AX<sub>4</sub></b></p>	<p><b>S (sp<sup>3</sup>)</b></p>
<p><b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*</b></p>		<p><b>AX<sub>4</sub></b></p>	<p><b>P (sp<sup>3</sup>)</b></p>
<p><b>H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>*</b></p>	 <p><i>acido</i> (pointing to the double-bonded oxygen)</p> <p><i>non acido</i> (pointing to the hydrogen atom)</p> <p><i>acido</i> (pointing to the bottom-right hydroxyl group)</p> <p><i>insolubile in acqua se legato a O da un elettro. Sues. separazione cariche</i></p>	<p><b>AX<sub>4</sub></b></p>	<p><b>P (sp<sup>3</sup>)</b></p>
<p><b>* struttura in risonanza</b></p>	<p><i>sale X(U<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sup>-</sup></i>  <i>X(UPO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup></i>  <i>FOSFATI</i>  <i>[UO] PO<sub>3</sub><sup>3-</sup></i></p>		

es.  $NH_4^+$

N  $1s^2 2s^2 2p^3$

4  $\sigma$  → ibridazione  $sp^3$



legami forti - primari → ionico  
covalente  
metallico

molta energia (centinaio kJ/mol)

legami deboli - secondari → legami di Van der Waals  
legami di idrogeno  
legami a idrogeno

poca energia (decine, unita kJ/mol)

**FORZE DI VAN DER WAALS**

legami di Van der Waals

carattere elettrostatico

in funzione distanza tra molecole  
(da elettrostatica Coulomb)

e della temperatura



decina di kJ/mol

- tra molecole polari → DIPOLO PERMANENTE - DIPOLO PERM.

- tra molecola polare - apolare polarizzata

→ DIPOLO - DIPOLO INDOTTO

[ molecole polare con dipolo attrae cariche della molecola apolare, crea dipolo indotto: temporaneo e annullato se molecole allentate ]

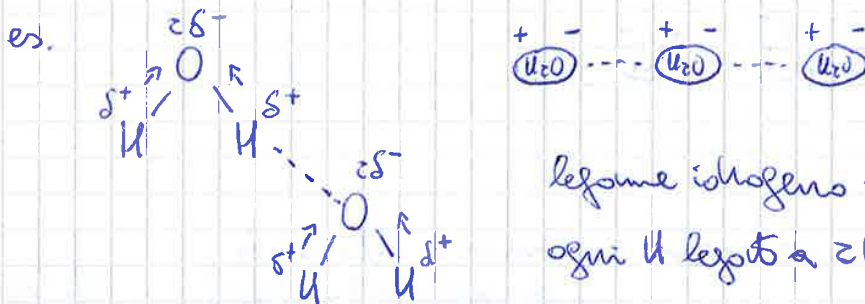
**LEGATTE IDROGENO**

+ forte tra i deboli (qualche decina kJ/mol)

natura elettrostatica intermolecolare (nella molecola stessa)  
intramolecolare (tra molecole)

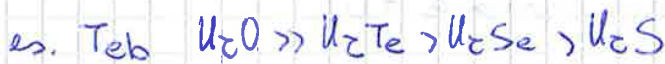
se nella molecola gruppo  $\left. \begin{matrix} \text{UN} \\ \text{UO} \\ \text{UF} \end{matrix} \right\}$  U + atomo mlt. elettroneg.  $\Delta E$  suff. x dipolo

molecola molto polare, interagisce con carica parziale dell'altra molecola



legame idrogeno + lungo leg. covalente  
ogni H legato a  $\geq 0$

temp. di fusione ed ebollizione dei composti U + 15° 16° 17°  
aumenta con aumento PA del non metallo del 15° 16° 17° gruppo  
eccezione x  $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{F}$



↓  
x le molecole legate dai legami idrogeno

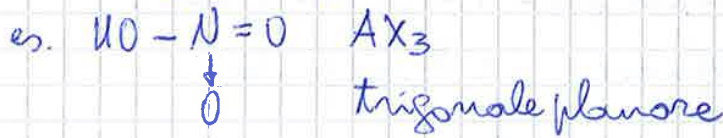
(nei composti U + elem. del 14° gruppo andamento regolare  
x le legami tra molecole + vicine, serve + energia se molecola + pesante)

es. Teb  $\text{Cl}_4 < \text{SiH}_4 < \text{GeH}_4 < \text{SnH}_4$

[ temperatura di fusione / ebollizione  
= temp. a cui un solido fonde / un liquido bolle  
a pressione di 1 atm ]



- considera legami doppi con  $\pi$  come 1 sola coppia di  $e^-$



- non applicabile se contemporaneamente  
 legami multipli + espansione sfera valente (xi tipo approssimato.)

$\downarrow$   
 applica VSEPR alla config. di Lewis adatta

- x stabilire geometria  $\rightarrow$
- 1° VSEPR
  - 2° ibridazione di A
  - 3° legami a sapere se regolare o distorta

## Molecular Orbital Theory (MOT)

ORBITALE MOLECOLARE = combinazione lineare di orbitali atomici  
 (OM)  
 con energie simili  
 di atomi che costituiscono molecola

$\downarrow$   
 (LCAO Linear Combination of Atomic Orbitals)

MOT al posto della VBT

x VBT non spiega en. di legame con valori intermedi  
 comp. magnetici di alcune molecole

$\downarrow$

se molecola ha  $e^-$  spaiati, risente dei c. magn.  
 se molecola ha tt  $e^-$  accoppiati,  $e^-$  con spin opposto  
 annullano a vicenda c. magn.

es.  $\text{O}_2$



x la VBT  $e^-$  non spaiati  $\rightarrow$  no c. magn.  
 invece  $\text{O}_2$  si orienta in c. magn.!

OTT LEGANTI:

energia minore

" $\Psi_g$ "

favoriscono legame  $\rightarrow \sigma \pi$

dens. carica max sui nuclei  
ma molto alta sull'asse internucleare (a)

OTT ANTI-LEGANTI:

en. maggiore

" $\Psi_a$ "

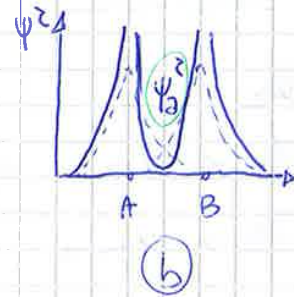
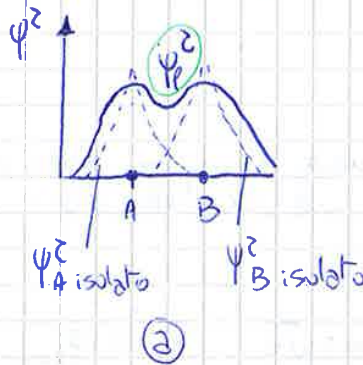
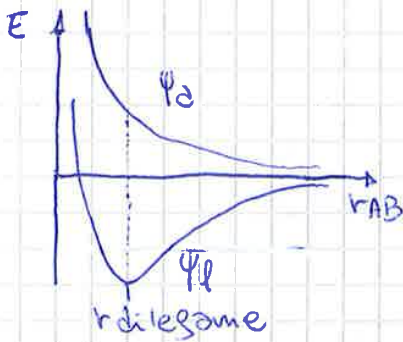
ostacolano legame  $\rightarrow \sigma^* \pi^*$

dens. carica quasi nulla su asse internucleare. (b)

OTT leganti e antileganti

concorrono a formazione legame

(ci devono essere  $+e^-$  in qll legante  
( $\times$  vincere opposti  $e^-$  in antileganti))



OTT NON LEGANTI:

se sovrapposti orb. con geometrie "non opportune"

en. uguale a orbitali di partenza

spitano buone pairs.

ordine di legame con la MOT:

$$L = (\text{num } e^- \text{ leganti} - \text{num } e^- \text{ antileg.}) \frac{1}{2} = l \text{ intero}$$

$$L = \frac{e^- - e^{-*}}{2}$$

fratto

nulla

## REGOLE PER LA COSTRUZIONE DEI DIAGRAMMI DI ENERGIA secondo la teoria degli Orbitali Molecolari

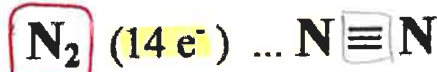
Lungo un periodo: energia  
 all'aumentare di  $Z$  diminuisce  $E$  degli Orbitali Atomici  
 al diminuire di  $Z$  aumenta  $E$  degli Orbitali Atomici

In una molecola eteronucleare:

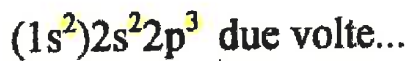
l'OM **LEGANTE** è spostato verso il nucleo dell'atomo **più elettronegativo**, mentre l'OM **ANTILEGANTE** corrispondente è spostato verso il nucleo dell'atomo **meno elettronegativo**

### AUFBAU DI ORBITALI MOLECOLARI NELLA COSTRUZIONE DI DIAGRAMMI DI ENERGIA

- riempio orb. a energia crescente
- max molteplicità Hund
- spin opposto Pauli



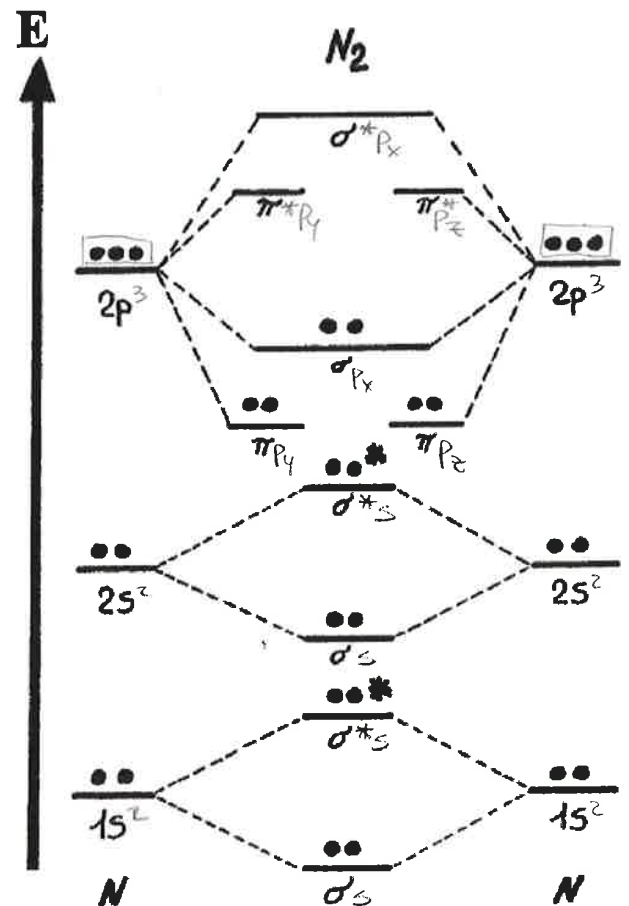
↓  
 tutti e<sup>-</sup> degli atomi

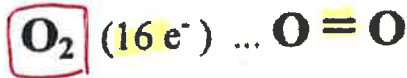


# orb. saturi  
 molecola **senza e<sup>-</sup> spaiati**  
 (**DIAMAGNETICA**)

$$L = (10 - 4^*) / 2 = 3$$

1. controllo orb. atomici en. simili
2. trattini x orb. atomici
3. trattini x combinaz. lineari + orb. molecolari
4. sistema e<sup>-</sup> con Aufbau + riempio orb. a en. crescente

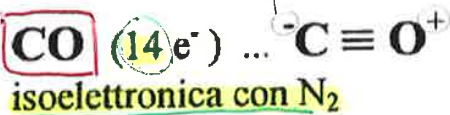
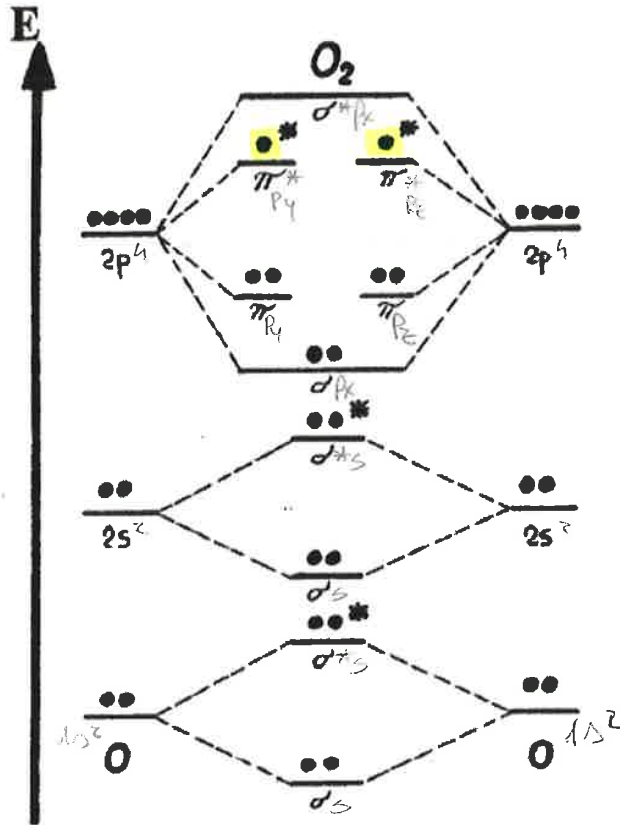




(1s<sup>2</sup>)2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup> due volte...

molecola con e<sup>-</sup> spaiati  
(**PARAMAGNETICA**)

**L = (10 - 6\*) / 2 = 2**

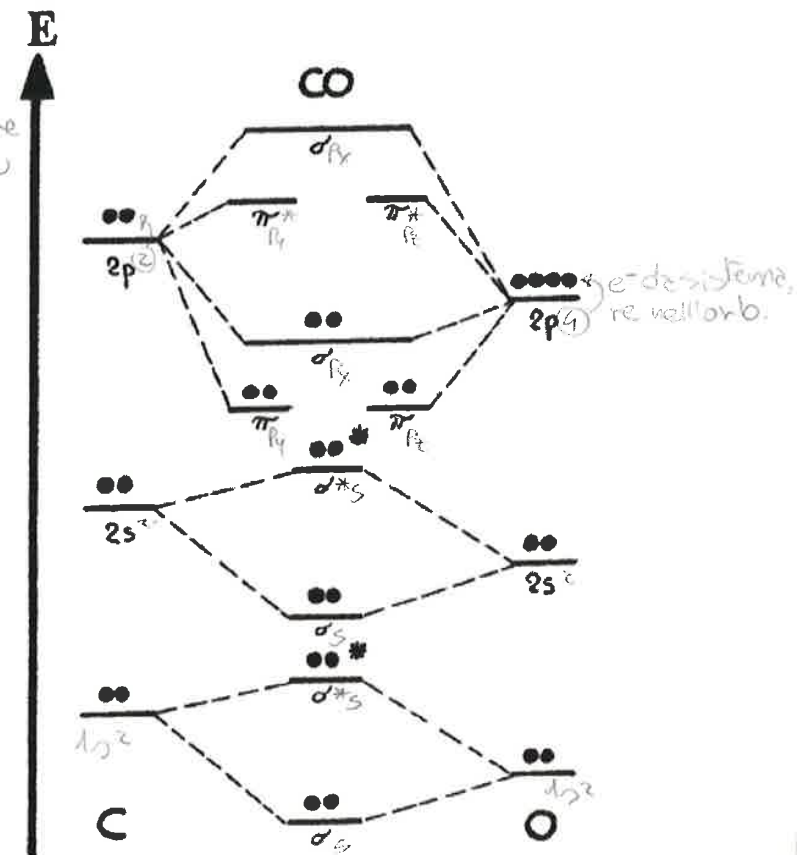


C = (1s<sup>2</sup>)2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>...

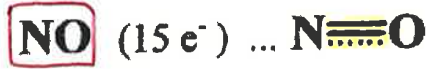
O = (1s<sup>2</sup>)2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>...

molecola senza e<sup>-</sup> spaiati  
(**DIAMAGNETICA**)

**L = (10 - 4\*) / 2 = 3**



ε<sub>O</sub> > ε<sub>C</sub>,  
quindi C + energia di O  
↓  
trattini orb. atomici  
spaiati

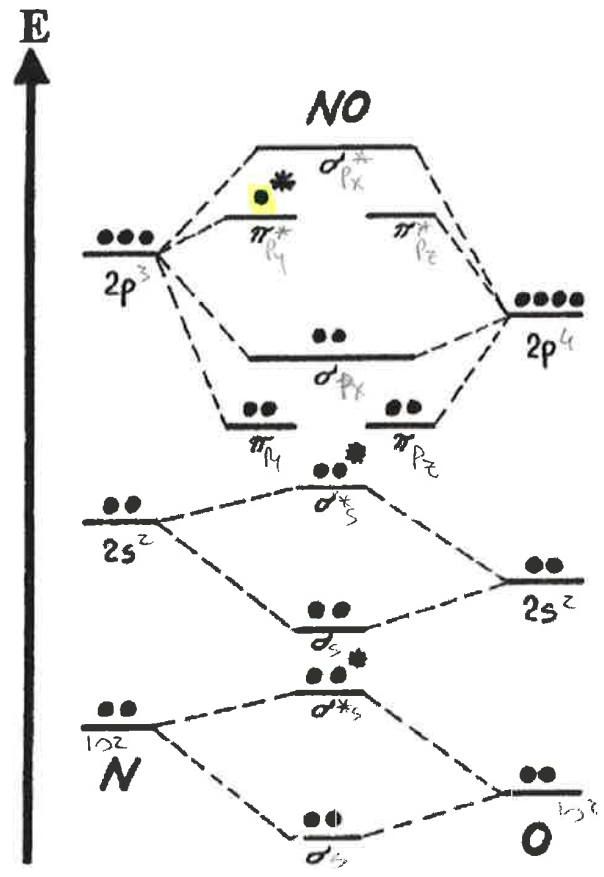


$N = (1s^2)2s^22p^3...$

$O = (1s^2)2s^22p^4...$

molecola con e<sup>-</sup> spaiati  
(PARAMAGNETICA)

$L = (10 - 5^*) / 2 = 2,5$

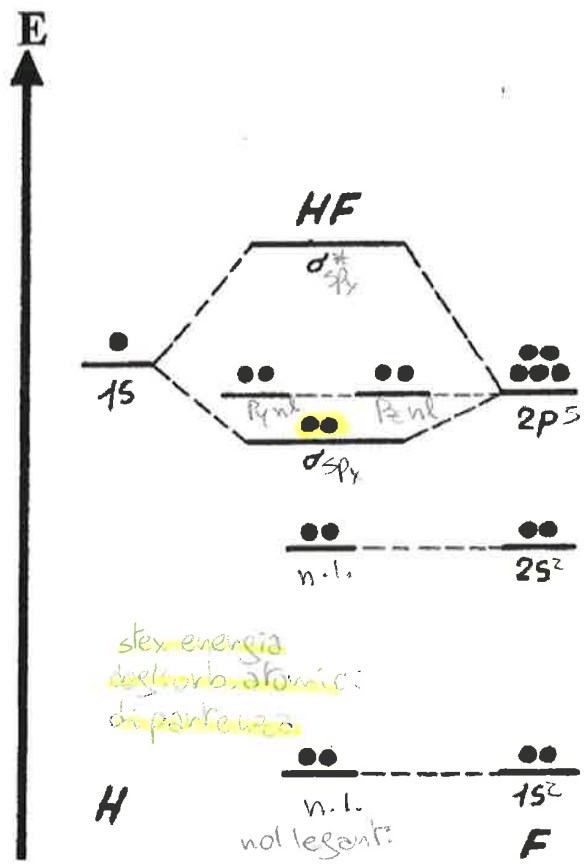


$H = 1s^1...$

$F = (1s^2)2s^22p^5...$

molecola senza e<sup>-</sup> spaiati  
(DIAMAGNETICA)

$L = (2 - 0^*) / 2 = 1$



4 coppie e<sup>-</sup> non condivise  
ospitate dagli orb. non leg.

stessa energia  
degli orb. atomici  
di partenza

H n.l. 1s<sup>1</sup>  
non leganti: F

66 orb. atomici with spaiati:  
\* Z(F) > Z(H)  
Il molto + energia di F

proprietà dei metalli:

- conduzione elettrica e termica
- elevata duttilità, malleabilità = (deformazione plastica)
- bassa elettronegatività
- bassa en. ionizzazione = perdono facilmente  $e^-$
- alto nro coordinazione = (nro atomi che circondano altro atomo)  
 ↓  
 fino a 8/12 = alta densità

legame cov. e ionico non spiegano proprietà

### 3. serve legame metallico

= forza di attrazione tra nuvola di carica negativa e i nuclei di carica positiva

prima MODELLO A GAS DI ELETTRONI:

x bassa en. ionizzazione, per  $e^-$  → creano nuvola di  $e^-$   
 = nuvola di Fermi

la nuvola circonda i cationi dei metalli

↓  
 cationi fermi in struttura cristallina

immersi in "mare di elettroni" che si spostano

↓  
 -  $e^-$  liberi di muoversi = conduzione elettrica

-  $e^-$  circondano  $p^+$ , annullano cariche repulsive +  
 = malleabilità

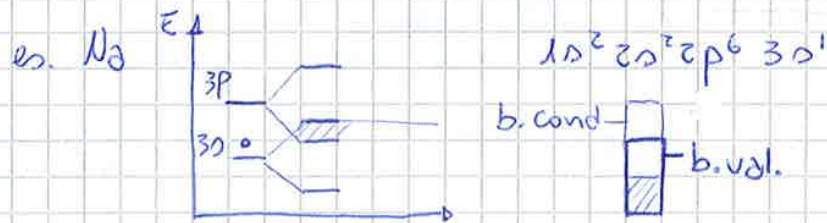
(≠ reticolo cristallino ionico, si sposta)

-  $e^-$  eccitati tornano a condiz. equilibrio emettendo una frequenza = lucentezza

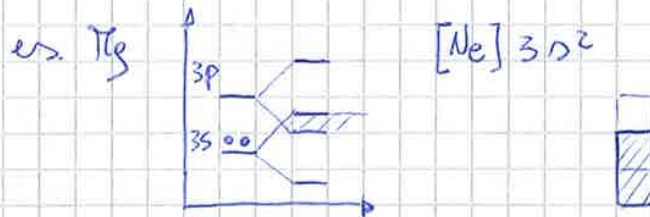


materiali conduttori: materiali in cui banda conduzione sovrapposta banda valenza

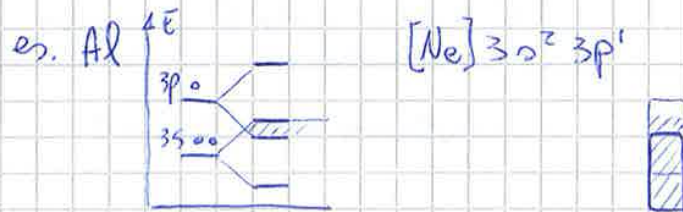
metalli 1° gruppo: b. valenza parzialmente occupata  
 b. cond. vuota  
 (e<sup>-</sup> possono muoversi già in b. valenza)



metalli 2° gruppo: b. valenza tt occupata  
 b. cond. parzialm. occupata → e<sup>-</sup> si muovono



metalli 3° gruppo: b. valenza tt occupata  
 b. cond. parzialm. occupata (da 1 suo e<sup>-</sup> + e<sup>-</sup> da b. valenza)



materiali isolanti: materiali con banda valenza tt occupata e banda conduzione separata da gap energetico grande (> 2 eV)



e<sup>-</sup> nella b. valenza non si muovono  
 non possono spostarsi nella b. cond.

## STATO GASSOSO

= materia nello stato di max disordine

unità di misura:

massa  $\nu$  (mol) ( $m$  (g, kg))

volume  $V$  (l ( $m^3$ ))

pressione  $P, p$  (atm)  $\rightarrow 1 \text{ Pa} = 10^{-6} \text{ atm}$ ;  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$

temperatura  $T$  (K) ( $t$  ( $^{\circ}\text{C}$ ))  $\rightarrow 0^{\circ}\text{C} = 273 \text{ K}$   
 $0^{\circ}\text{C} = 32^{\circ}\text{F} \rightarrow t(^{\circ}\text{C}) = \frac{5}{9}(t(^{\circ}\text{F}) - 32)$

## gas ideale (= perfetto)

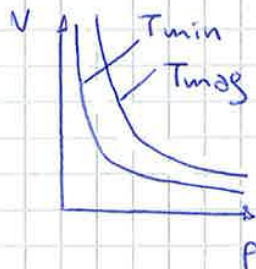
- molecole puntiformi (NON hanno massa, volume)
- NO attrazioni, repulsioni = NO interazioni
- urti con pareti elastici (en. cinetica tot. si conserva,  $v$  uguale)  
 $\rightarrow$  (non si urtano tra molecole)
- pressione bassa, temperatura alta
- particelle moto continuo e casuale

## LEGGE DI BOYLE

$T$  costante, trasformazione isoterma

$V$  del gas inversam. prop. alla sua pressione

$$\left. \begin{array}{l} P_1 = \frac{k}{V_1} \rightarrow P_1 V_1 = k \text{ (costante)} \\ P_2 = \frac{k}{V_2} \rightarrow P_2 V_2 = k \end{array} \right\} P_1 V_1 = P_2 V_2$$



$$V = \frac{k}{P} \rightarrow V \propto \frac{1}{P}$$

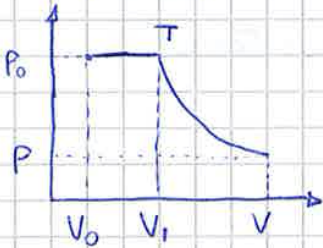


R "costante universale" dei gas

valore in funz. delle u di misura:  $0,0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

$8,31 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$  (termo-elettrodinamica)

ricavare R:



gas ideale a  $(V_0, p_0)$

trasformaz isobara, riscaldamento, gas a  $(V_1, p_0)$  a temp. T

$$V_1 = V_0 \frac{T}{273}$$

trasformaz isoterma a temp. T, gas a  $(V, p)$

$$V_1 p_0 = V p = \left( V_0 \frac{T}{273} p_0 \right)$$

$\eta R$ , con  $\eta = 1 \text{ mol}$

### LEGGE DI AVOGADRO

V uguali di gas uguali od diversi,

nelle stes condizioni di temp. e pressione,

contengono lo stess numero di molecole

$$\rightarrow \left[ \begin{array}{l} \text{stess mol} = V = \\ \text{molecole} = \% \end{array} \right]$$

condizioni normali:  $0^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$   
C.N.

condizioni standard  $25^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$   
C.S.

### VOLUME MOLARE

dalla legge di Avogadro, 1 mol di gas a condiz. normali

$$V = \underline{22,4 \text{ l}}$$

es. miscela  $O_2, N_2$   $x_{O_2} = \frac{M_{O_2}}{M_{O_2} + M_{N_2}}$   $x_{N_2} = \frac{M_{N_2}}{M_{O_2} + M_{N_2}}$

$$\bar{P} = (P_{T_{O_2}} \cdot x_{O_2}) \cdot \left( P_{T_{N_2}} \cdot \frac{M_{N_2}}{M_{O_2} + M_{N_2}} \right)$$

gas ha comportamento ideale se:

$$\frac{PV}{RT} = \eta = 1 \text{ mol} \rightarrow PV = RT$$

### gas reale

ha comp. da gas ideale se P molto bassa e T alta

- molecole hanno volume

$$V_{reale} > V_{ideale}$$

$$V_{ideale} = V_{reale} - b\eta \quad (= V_{occupato} + V_{molecole})$$

$$\left[ \begin{array}{l} b = \text{covolume} + V_{delle\ molecole} = b\eta \\ b \text{ coeff. tipico del gas, tiene conto della } \underline{\text{carica negativa}} \\ \text{nelle molecole} \end{array} \right]$$

- f. repulsive tra molecole, tendono ad allontanarsi
- f. attrattive tra molecole, press. minore su pareti  
xk molecole + attratte verso l'interno

$$P_{reale} < P_{ideale}$$

$$P_{ideale} = P_{reale} + \frac{a\eta^2}{V^2}$$

$$\left[ \begin{array}{l} \frac{a}{V^2} = \text{pressione interna} \\ \frac{\eta}{V} = \text{dens. delle molecole sulle pareti} \\ \frac{\eta^2}{V^2} \times \text{tiene conto anche della press. delle molecole interne} \\ a \text{ coeff. caratteristico del gas} \\ \text{in base alla } \underline{\text{capacità di polarizzarsi}} \text{ della molec.} \end{array} \right]$$

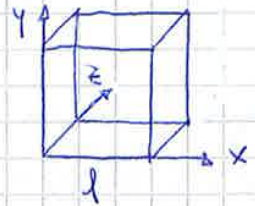
## Teoria cinetica molecolare dei gas

energia cinetica media e velocità media particelle del gas (ideale!)  
sono in funzione della temperatura a cui si trova il gas  
se T aumenta, aumenta anche  $\bar{E}_{cin}$  e  $\bar{v}^2$

x semplificare:

"modello della particella nella scatola"

scatola cubica, di lato  $l$ , assi ortogonali  $x, y, z$   
1 sola molecola gas contenuta, di massa  $m$



molecola si muove a velocità  $v$

contro parete esercita  $F = ma = m \frac{v}{t}$

nell'unità di tempo ( $t=1s$ ),  $F = mv =$  quantità di moto =  $q$

la variaz. di  $q$  di moto, solo lungo asse  $x$  è  $\Delta q = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$

$$\begin{cases} v_x = \text{velocità lungo } x \\ mv_x = q \text{ di moto all'andata} \\ -mv_x = q \text{ di moto al ritorno, uguale alle vrt elastiche} \\ \text{ma verso opposto} \end{cases}$$

$\Delta q$  deve tener conto della frequenza degli urti nell'unità di tempo:

$$f = \left( \frac{\text{nr. urti}}{\text{secondo}} \right) = \frac{v_x}{2l} - \text{distanza percorsa}$$

$$\text{quindi } \Delta q = \frac{v_x}{2l} \cdot 2mv_x = \frac{mv_x^2}{l}$$

se considero un nr. di Avogadro di molecole ( $N$ )  $\Delta q = N \frac{mv_x^2}{l}$

se considero  $v$  nelle 3 direzioni,  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$

$v_x, v_y, v_z$  uguali e hanno stessa probabilità di essere percorse (moto casuale)

velocità quadratica media  $\bar{v}^2 = 3\bar{v}_x^2 \rightarrow \bar{v}_x = \frac{\bar{v}}{\sqrt{3}}$

(serve media alle mult. particelle  $v$  diverse)

$$\Delta q_{\text{tot}} = \frac{Nm\bar{v}^2}{3l}$$

sulla parete  $\perp x$  gas esercita  $F = m \frac{v}{t} = \frac{Nm\bar{v}^2}{3l}$

Le leggi dei gas possono venire interpretate da un punto di vista molecolare.

#### 1- Origine della pressione.

Una molecola di gas che urta una parete del recipiente esercita una forza. Un gran numero di questi urti dà origine alla pressione osservata. Maggiore è il numero di molecole in un dato recipiente, maggiore è la frequenza dei loro urti contro le pareti, e maggiore è la pressione.

#### 2- Legge di Dalton delle pressioni parziali ( $P_{tot} = p_A + p_B$ ).

Ciascun gas esercita una frazione della pressione totale sulla base della frazione di molecole di quel gas nella miscela.

#### 3- Legge di Boyle ( $V \propto 1/P$ )

Poiché le molecole di gas sono puntiformi e separate da distanze considerevoli, aumentando la pressione a temperatura costante, la distanza reciproca tra le molecole diminuisce e anche il volume del gas quindi diminuisce.

#### 4- Legge di Charles ( $V \propto T$ ).

Al crescere della temperatura crescono l'energia cinetica molecolare più probabile e l'energia cinetica media. Pertanto le molecole urteranno contro le pareti più energeticamente e più frequentemente, aumentando così la pressione interna. Di conseguenza le pareti si sposteranno verso l'esterno, aumenterà il volume e la pressione iniziale verrà ripristinata.

## CINETICA CINETICA (# sperimentale)

$A + B \rightarrow AB$  reaz. "omogenea, irreversibile, da  $dx$  a  $dx$ "

reaz. x essere spontanea  $\rightarrow$  criterio termodinamico!  
 $\Delta G < 0$

e avviene se anche  $\rightarrow$  in tempi veloci

## velocità di reazione

= variazione nell' $v$  di tempo della concentraz. dei reagenti

dipende da: - natura e concentraz. reagenti  $\rightarrow$  aumenta se  $[ ]$  aumenta

- temperatura  $\rightarrow$  aumenta se  $T$  aumenta

- catalizzatori  $\rightarrow$  velocizzano (MA un rendimento per re  $\Delta G > 0$ !)

- stato aggregazione reagenti  $\rightarrow$  (gas le + veloci)

- stato suddivisione reaz.  $\rightarrow$  (es. blocchetto o polvere)

## Teoria degli urti

x reagire A e B devono:

- FATTORE ENERGETICO

urto con energia cin. media  $>$  energia di attivazione

- FATTORE STERICO

urto in modo efficace

= orientazione reciproca favorevole

se aumenta concentrazione  $\rightarrow$  aumento urto  $\rightarrow$

$\rightarrow$  aumento urto efficaci  $\rightarrow$  aumento  $v$  reazione

## energia di attivazione ( $E_a$ )

sorpasso di energia rispetto  $E_{cin}$  delle molecole reagenti

serve x iniziare trasformaz.

(en. reagenti  $>$  en. prodotti)

indipendente da  $P, T, [ ]$

## EQUAZIONE CINETICA

$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} \rightarrow \text{specifica x ogni reazione } aA + bB \rightarrow cAB$$

velocità  $v$  aumenta se aumentano concentrazioni

[ ] concentrazioni molarità  $\frac{\text{mol}}{\ell} \rightarrow$  MOLARITÀ =  $\frac{n \text{ del soluto (mol)}}{V \text{ della soluz. (l)}} = [ ]$

$\alpha, \beta$  determinati sperimentalmente quasi mai =  $\alpha, \beta$   $\rightarrow$  (a meno che reac. all'equilibrio)

$k$  = costante di velocità

caratteristica della reazione

non dipende da [ ]  
ma dipende da  $T$

ordine di reazione =  $\alpha + \beta \rightarrow 0, 1, 2$

indica aumento di velocità: se ord = 1  $\rightarrow v = 2v$   
se ord = 2  $\rightarrow v = 4v$

ordine rispetto A =  $\alpha$   
ordine rispetto B =  $\beta$

$k$  cost. di velocità aumenta se  $T$  aumenta

- legge sperimentale di VAN'THOFF

"se  $T$  aumenta  $10^{\circ}\text{C}$  ca,  $v$  reac. raddoppia o triplica"

- equazione di ARRHENIUS

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

$$R = 8,31 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

$A$  = Fattore di frequenza degli urti e della loro efficacia

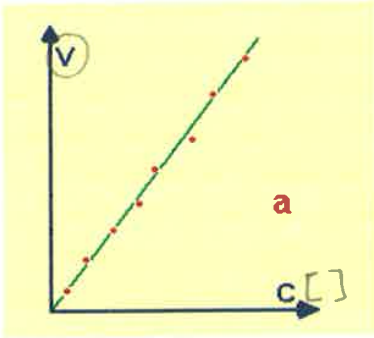
esponente negativo: se aumento  $T$ , diminuisce esp.,  
 $A e + \text{grande} \Rightarrow k + \text{grande}$

$k$  dipende da  $A$  e da  $T$

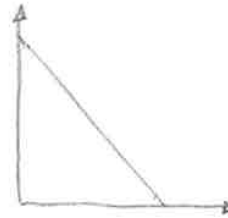
Reazioni cinetiche del **primo ordine**

$v = k [X]^1$  (l'esponente in genere si omette) sperimentalmente !!

Se **v** aumenta **proporzionalmente al crescere di [X]** si dice che la reazione è del primo ordine rispetto a X;



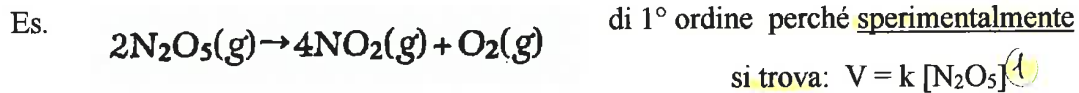
i punti rappresentano dati ottenuti sperimentalmente, misurando la **velocità a concentrazioni diverse di X**; la **K** è data dalla **pendenza della retta** che si ottiene ottimizzando la retta individuata dai punti sperimentalmente; i punti non giacciono tutti esattamente sulla retta dato che sono soggetti a **errori sperimentalmente**.



la **k** (negativa) è data dalla **pendenza della retta**

La **k** ha le dimensioni di **sec<sup>-1</sup>**

La **velocità iniziale** dipende (linearmente) **SOLO** dalla **concentrazione del reagente**



**Legge cinetica integrata per reazione del I ordine**

(x determinare la **concentrazione dei reagenti o dei prodotti in qualsiasi istante successivo all'inizio della reazione.**)

la **velocità di consumo del reagente A nel tempo t** si esprime come: *reaz I ord.*

- **velocità istantanea**  $V = -d[A] / dt = k [A]$   $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$
- **Divido entrambi i membri per [A]**:  $\frac{1}{[A]} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k [A] \cdot \frac{1}{[A]}$   $\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$
- **Integro i due membri tra t=0 (quando [A]=[A]<sub>0</sub>) e il tempo desiderato t (quando [A]=[A]<sub>t</sub>)**  
 $\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k dt$   
 $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$   
 $\ln f(x) \rightarrow \frac{f'(x)}{f(x)}$

$$-z+1 [A]^{-z+1} \Big|_{[A_0]}^{[A_t]} = k t$$

$$+ \frac{1}{[A_t]} - \frac{1}{[A_0]} = k t$$

$$\frac{1}{[A_t]} = k t + \frac{1}{[A_0]}$$

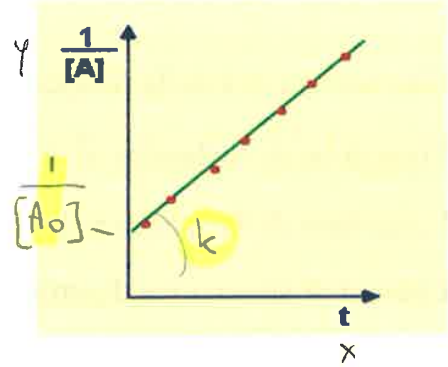
$$y = m x + q$$

Se integriamo otteniamo

$$1/[A] = 1/[A]_0 + Kt$$

Cinetica integrata II ord diagrammata

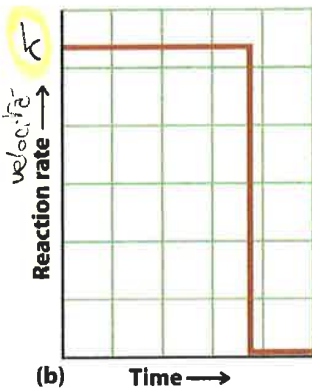
K (positiva) pendenza della retta (L/sec . mol)



### Reazioni cinetiche di ordine zero

Le cinetiche di ordine 0 sono verificabili quando NON dipendono dalla [X], ma da altri fattori (temperatura, presenza di catalizzatori, ...)

$$V = -d[A]/dt = K \rightarrow \text{costante}$$



### Tempo di dimezzamento $t_{1/2}$

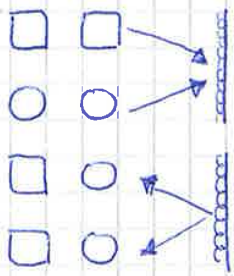
di una sostanza: tempo necessario affinché la sua concentrazione diminuisca fino alla metà del valore iniziale.



Riassunto dei metodi grafici per individuare l'ordine di reazione

Order	Rate law	integrated rate law	Graph vs. time	Slope
0	rate = k	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$[A]_t$	-k
1	rate = k[A]	$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$	$\ln[A]_t$	-k
2	rate = k[A] <sup>2</sup>	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{[A]_t}$	k
	rate = k[A][B]		$\ln \frac{[A]_0[B]}{[A][B]_0}$	k ([B] <sub>0</sub> - [A] <sub>0</sub> )

catalisi eterogenea = di superficie

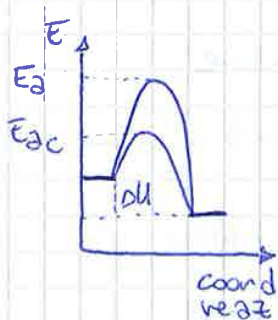


reagenti fisisorbiti (fisicamente) dai catalizzatori  
molecole reagenti su superficie catalizzatori.

(con cui hanno affinità fisica)

indeboliscono legami, + facile reagire  
dopo reaz. lasciano catalizzatori

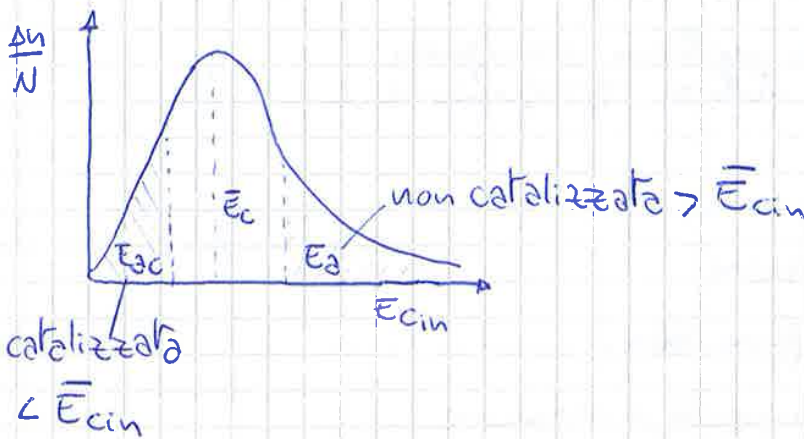
(con cui non hanno aff. chimica)



$E_a$  max. catalizzatori

$E_{a_c}$  en. attivaz. con catalizzatori

en. reag. e prodotti uguale  $\rightarrow \Delta H$  è costante



alcuni composti (es. Pb)

possono "avvelenare" catalizzatori  $\rightarrow$  inattivano catalizzatori  
reagiscono con lui, catalizzatori non adsorbe +

(difficile recuperare catalizzatori avvelenati)  
reazioni chimiche