



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_1H ^2_1D (deuterio) ^3_1T (trizio)

atomo k si presenta in natura in 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_7N
(= 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 320 g $O_2 \rightarrow n = \frac{320 \text{ g}}{16 \cdot 2 \text{ g/mol}} = 10 \text{ mol}$

4. massa molare Cu

68,17% ^{63}Cu $M_r = 62,36 \text{ g/mol}$

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

$$M_r = \frac{(62,36 \cdot 68,17) + (64,93 \cdot 30,83)}{100} = 63,55 \text{ g/mol}$$

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 necessaria

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

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

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 \rightarrow percentuale isotopi

LUCE

onda elettromagnetica \rightarrow c. elettrico + c. magn. perpendicolari
 (Maxwell)

λ = lunghezza d'onda = distanza tra 2 max \rightarrow m

ν = frequenza "ni" = nro di max per i punti nell'unità di tempo
 \rightarrow s⁻¹ = Hertz (Hz)

(inversam. proporz.)
 λ piccola = + energia

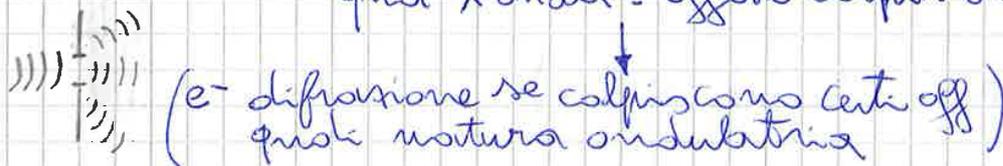
ampiezza = altezza massima \rightarrow + alta + intensa

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

natura ondulatoria luce in esperimenti

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

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



difficile spiegazione: - radiaz. corpo nero
 - effetto fotoelettrico
 - spettro disc. H → e⁻ 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:

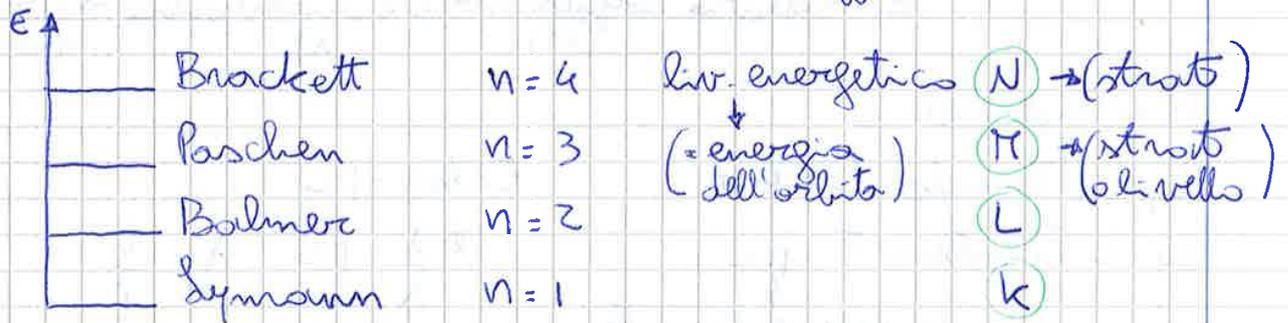
↓
 (= emissione di e⁻ da un metallo colpito da radiaz. luminose)

in tubo catodo colpito radiaz. UV (x essere suff. energiche)
 radiaz. supera frequenza di soglia (ν₀)
 (specifico di ogni metallo)

staccano e⁻ con en. cinetica → (da eccesso en. fornita)
 con ΔV e⁻ verso anodo = corrente fotoelettrica

righe dello spettro emiss. λ raggruppate in serie

gruppi di radiaz. con λ 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 $0 < l < n-1$ → 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 → 50% polo+
 50% polo-

PAOLI → 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, λ 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

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

Δx = 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 Δv 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)

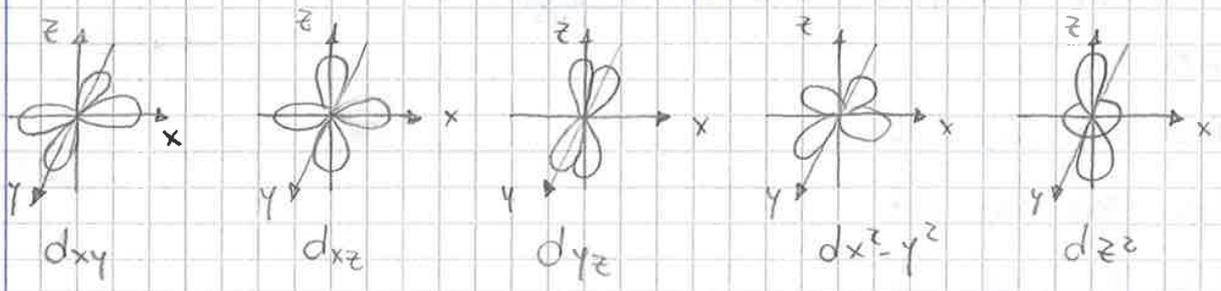
ORBITALI d

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 $\rightarrow d_{z^2}$

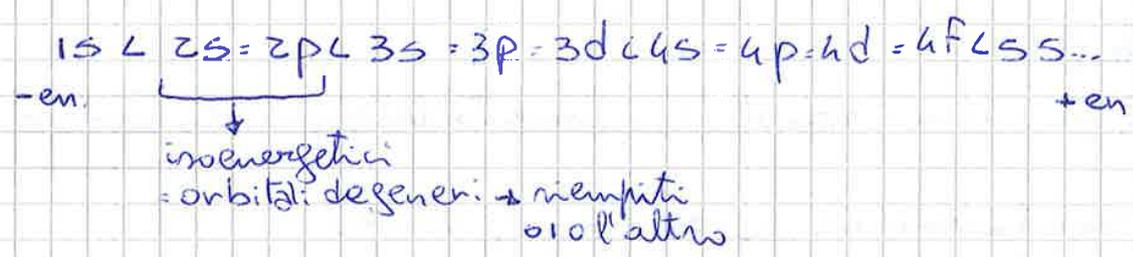


ORBITALI f

+ complessi

lobi divisi da piani nodali

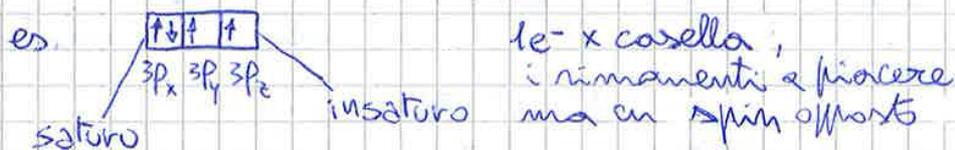
x l e sint isogenoide, $1e^-$, energia orbitali dipende da n crescente



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 no 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: no 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	
1	H 1s ¹																		He 1s ²
1	Li [He] 2s ¹	Be [He] 2s ²											B [He] 2s ² 2p ¹	C [He] 2s ² 2p ²	N [He] 2s ² 2p ³	O [He] 2s ² 2p ⁴	F [He] 2s ² 2p ⁵		Ne [He] 2s ² 2p ⁶
1	Na [Ne] 3s ¹	Mg [Ne] 3s ²											Al [Ne] 3s ² 3p ¹	Si [Ne] 3s ² 3p ²	P [Ne] 3s ² 3p ³	S [Ne] 3s ² 3p ⁴	Cl [Ne] 3s ² 3p ⁵		Ar [Ne] 3s ² 3p ⁶
1	K [Ar] 4s ¹	Ca [Ar] 4s ²	Sc [Ar] 3d ¹ 4s ²	Ti [Ar] 3d ² 4s ²	V [Ar] 3d ³ 4s ²	Cr [Ar] 3d ⁴ 4s ¹	Mn [Ar] 3d ⁵ 4s ²	Fe [Ar] 3d ⁶ 4s ²	Co [Ar] 3d ⁷ 4s ²	Ni [Ar] 3d ⁸ 4s ²	Cu [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	Zn [Ar] 3d ¹⁰ 4s ²							Kr [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
1	Rb [Kr] 5s ¹	Sr [Kr] 5s ²	Y [Kr] 4d ¹ 5s ²							Pd [Kr] 4d ⁸ 5s ²	Ag [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	Cd [Kr] 4d ¹⁰ 5s ²		Sn [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	Sb [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	I [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵			Xe [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
1	Cs [Xe] 6s ¹	Ba [Xe] 6s ²	La [Xe] 5d ¹ 6s ²							Pt [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ²	Au [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	Hg [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²		Pb [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	Bi [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³				Rn [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶
1	Fr [Rn] 7s ¹	Ra [Rn] 7s ²	Ac [Rn] 6d ¹ 7s ²																



elem a sX → forte carattere metallico

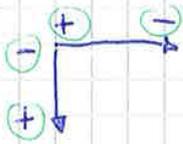
in H₂O reazione basica → ossidi basici

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,)

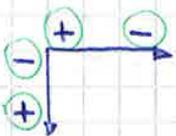
blocco s e p → aumenta scendendo gruppo

(aumenta n, e⁻ + distanti)

diminuisce lungo periodo

(+ p⁺ attraggono di + e⁻)

r_{at} e carica effettiva (Z_{eff}) inversam. proporzionali



energia di ionizzazione → cationi Ne^+ → $\text{Ne} + E_i \rightarrow \text{Ne}^+ + e^-$
 Ne^{2+} → $\text{Ne}^{2+} + E_i \rightarrow \text{Ne}^{3+} + e^-$
 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_{at} e $Z_{\text{eff}} \rightarrow$ molte eccez.

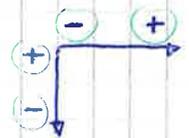
+ ē neg + en. liberata
 AE negativa → se aggiunge e^- facilmente → non metalli
 × config. in gas nobile
 positiva → se aggiunge e^- in difficoltà

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

aumenta periodo → +

(gruppo 16-17 AF molt. negativa (esotermica)
 attirano molt. $e^- \rightarrow$ 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. ionizz. 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



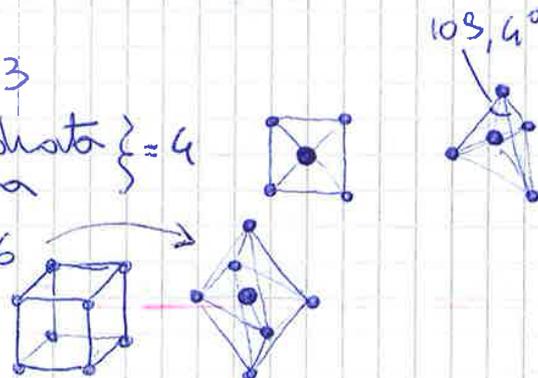
coordinazione lineare = 2

triangolare = 3

planare quadrata } = 4
 e tetraedrica

ottaedrica = 6

cubica = 8



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

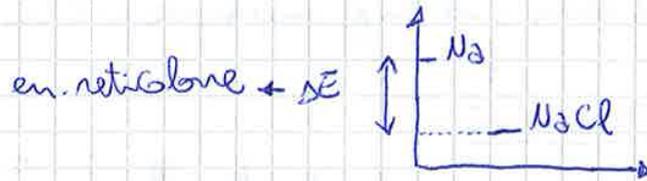
x Conservazione en: somma di tutti i contributi energy = ΔH_f
 ↓
 ciclo di Born-Haber

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

(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. H₂, O₂, F₂, Br₂, Cl₂, I₂, S₈

- eteropolare → tra atomi diversi

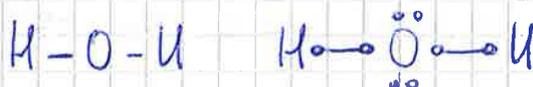
con aumento differenza elettroneg. tra elementi



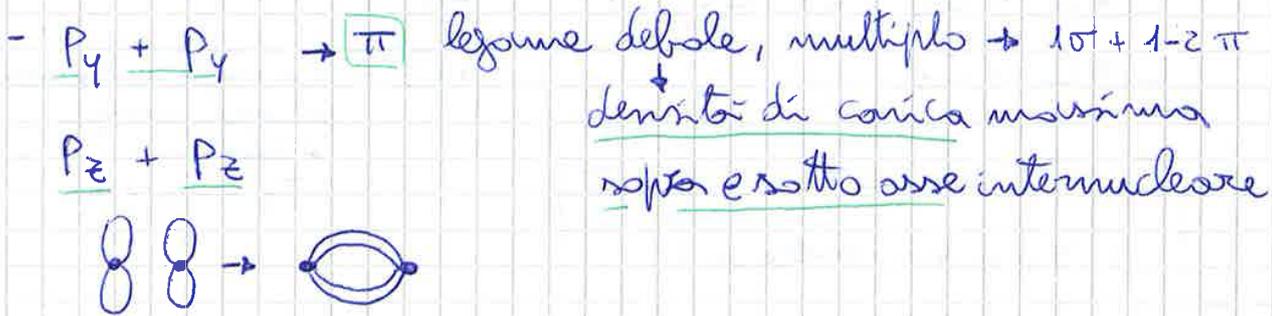
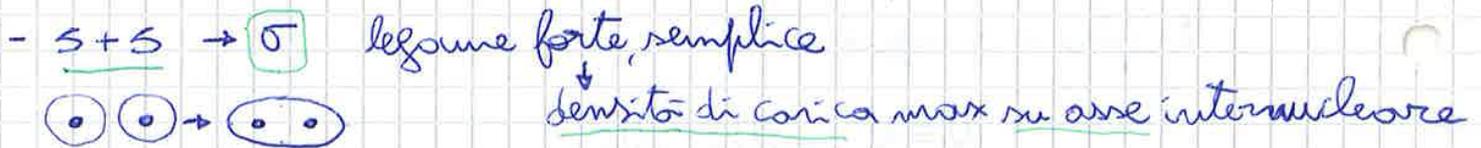
2e⁻ accoppiati

entrambi atomi F hanno 8e⁻ 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 $\frac{en. ion + aff. electr}{2}$

ma alcuni elem. non hanno aff. electr. 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⁻ 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 $1s^2 2s^2 2p^2$ $\uparrow\downarrow \uparrow\uparrow$ → x VBT 2 orb. insaturi = 2 legami
 ma C sempre tetraivalente

x 4 e⁻ promosso da 2s a 2p $\uparrow \uparrow\uparrow$
 4 orb. insaturi x fare 4 legami

Ch₄ C 4 orb. ibridi → 4 legami con H
 legami e angoli uguali

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

↓
 x orb. ibridi isoenergetici, degeneri
 formano legami e angoli equivalenti

orb. ibridi energia Ⓛ en. degli orb. di partenza

x ibridi AAare, orbitali devono avere energie simili

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

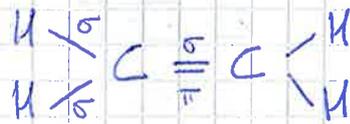
ibridi AAare con tre p → sp^3 $\uparrow \uparrow\uparrow$

4 orb. ibridi → (orb. ha 1/4 carattere s)
 3/4 carattere p)

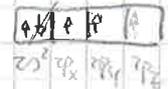
assi orbitali puntano vertici di tetraedro
 (109°)



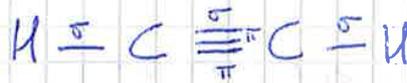
es. etilene C₂H₄



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



acetilene C₂H₂



1 semplice } $\left. \begin{array}{l} 2\sigma \\ 2\pi \end{array} \right\} \rightarrow 2 \text{ ibridi} \rightarrow sp$
1 triplo } $\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 2 \text{ puri}$

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

sp³d'

5 orb. ibridi, degeneri

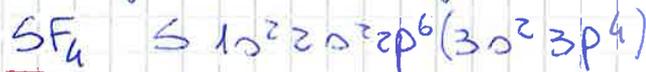
- ④ legami σ
- ① orb. ospita lone

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



+ distante x + carica
negativa, respinge

es. tetrafluoruro di zolfo



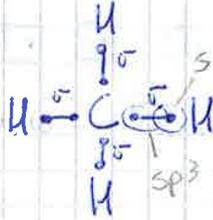
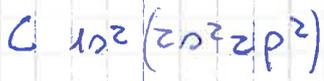
ibridano 1° stato eccitato $3s^2 3p^3 3d^1$



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

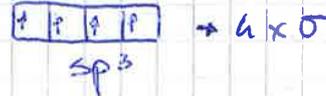
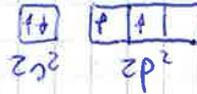
S ha 10 e⁻ di valenza!

CH₄



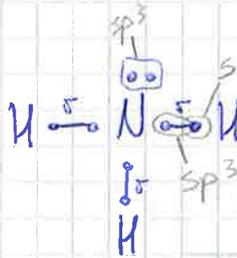
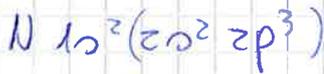
4 σ → 4 orb. ibridi

ibridazione sp³



tetraedro regolare 109°

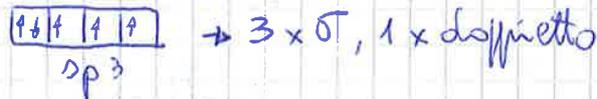
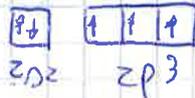
NH₃



3 σ → 3 orb. ibridi, stex lunghezza

(newe ibrids xk con orb. s di H se n' sovrappone p_y o p_z di C. NO σ)

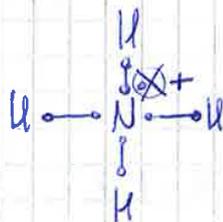
ibridazione sp³



tetraedro irregolare

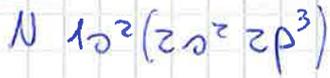
$\hat{N}H_3 = 107^\circ \rightarrow$ x repulsione orb. con doppietto

tetraedro regolare se ione ammonio NH₄⁺

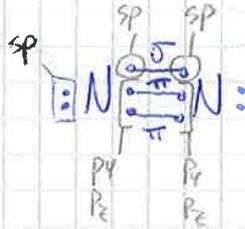


geometria ottaedrica → 6 coppie e⁻
 4 sul piano → quadrato
 2 perpendicolari → 2 vertici

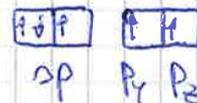
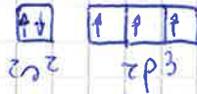
N₂



1σ } ibridi
 2π } P_y P_z
 1π } 1 puro



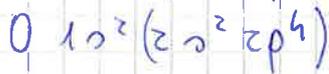
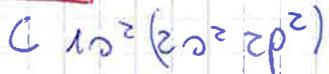
ibridi sp



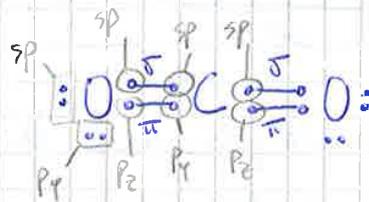
→ 1 x lone pair
 1 x σ
 2 (P_y P_z) x π

disposizione equatoriale dei lone pairs
 ↓
 x minimizzazione
repulsione elettronica

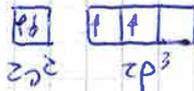
CO₂



C } 2 ibridi
 2π } 2 puri



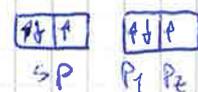
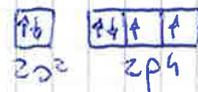
ibridi sp



→ 2 x σ
 (P_y P_z) x π

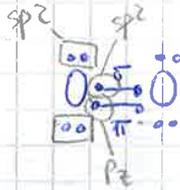
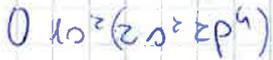
O 1s² → ibridazione sp
 x i orbitali P_y e P_z

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

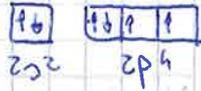


1sp x σ
 1sp x lone pair
 1p x lone pair
 1p x π

O_2



1σ
 1π } ibridata. sp^2



$+ 2 sp^2 \times \text{ lone pairs}$
 $1 \times \sigma$
 $1 p_z \times \pi$

risonanza o mesomeria

KE SENBERG

teoria matematica \times 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 π

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

la + stabile \times en. minore
(energia di risonanza)

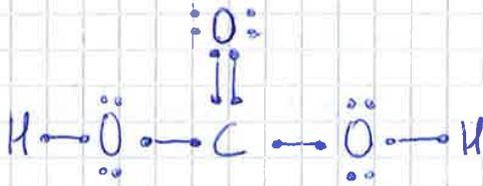
forma mesomera rappresentazione che rispecchia realtà sperimentale

+ forme limiti, + stabile $\hat{=}$ mesomera = energia + minimizzata

mesomeria implica \rightarrow forma allotropica

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

es. $O \rightarrow O_2$
 O_3



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

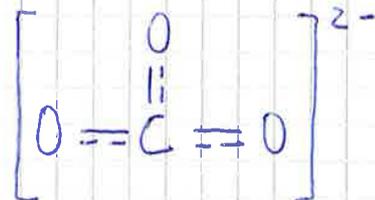
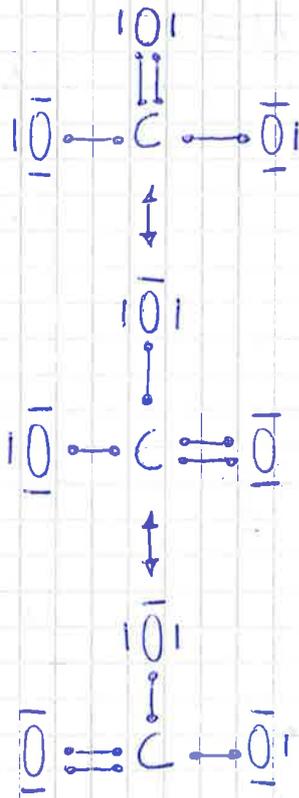
geometria
 trigonale planare
distorta

[negli acidi
 H sempre legato a O]

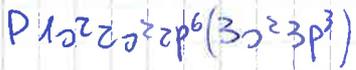
x doppio legame
 x costituenti diversi

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

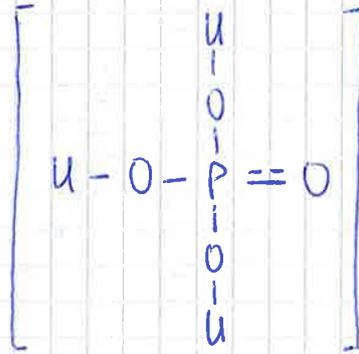
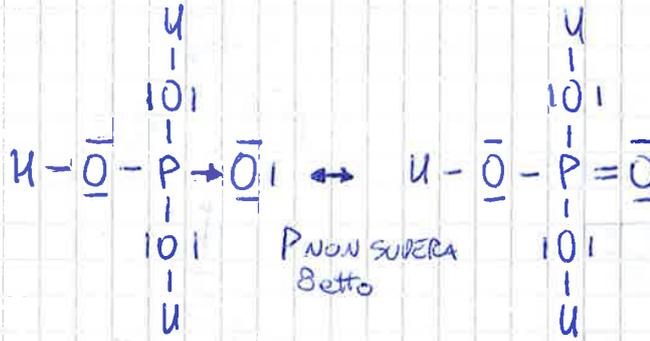
ricavo ione carbonato
 CO_3^{2-}



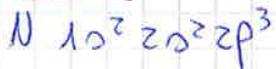
U₃PO₄



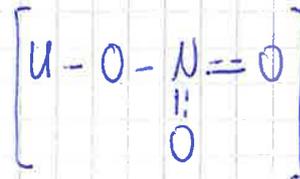
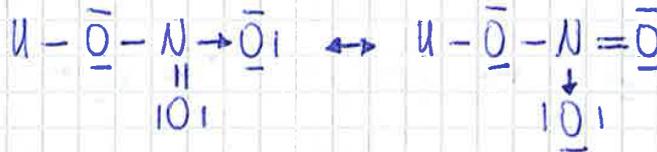
tetraedro distorto
x sostituenti
regolare se PO₄³⁻



UNO₃



trigonale planare dist.
x sostituenti
regolare se NO₃⁻

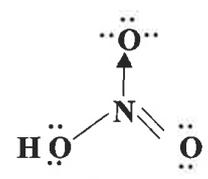
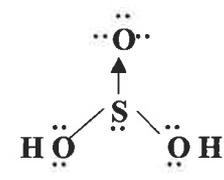
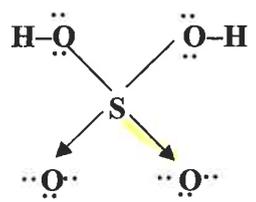
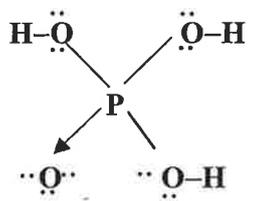
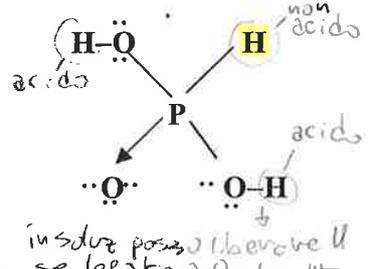


eccezioni 8etto:

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

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

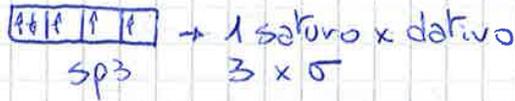
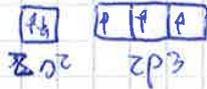
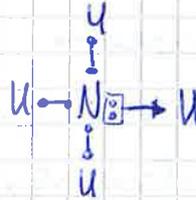
NH ₃	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	AX ₄	N (sp ³)
NH ₄ ⁺	$\begin{array}{c} \text{H} \\ + \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	AX ₄	N (sp ³)
H ₂ O	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ \cdot\cdot \end{array}$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

<p>HNO₃*</p>		<p>AX₃</p>	<p>N (sp²)</p>
<p>H₂SO₃*</p>		<p>AX₄</p>	<p>S (sp³)</p>
<p>H₂SO₄*</p>		<p>AX₄</p>	<p>S (sp³)</p>
<p>H₃PO₄*</p>		<p>AX₄</p>	<p>P (sp³)</p>
<p>H₃PO₃*</p>		<p>AX₄</p>	<p>P (sp³)</p>
<p>* struttura in risonanza</p>	<p>sale $X(U_2PO_3)^-$ $X(UPO_3)^{2-}$ FOSFATI $[UO]_2PO_3^{3-}$</p>		

es. NH_4^+

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

4 σ → 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 di 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]

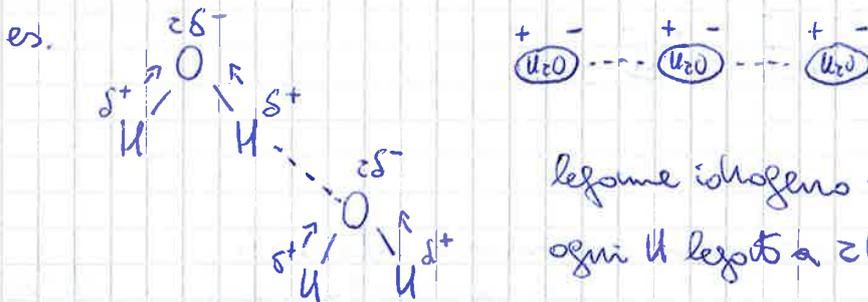
LEGATTE IDROGENO

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

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

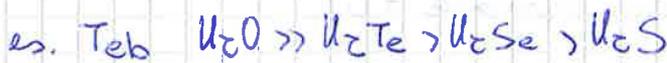
se nella molecola gruppo $\left. \begin{matrix} \text{UN} \\ \text{UO} \\ \text{UF} \end{matrix} \right\}$ U + atomo mlt. elettroneg. ΔE suff. x dipolo

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



legame idrogeno + lungo leg. covalente
ogni H legato a ≥ 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 $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{F}$



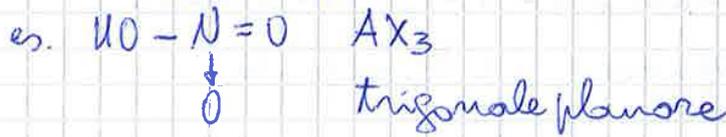
↓
x4 molecole legate dai legami idrogeno

(nei composti U + elem. del 14° gruppo andamento regolare
x4 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 π 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 con energie simili di atomi che costituiscono molecola

(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. O_2



x la VBT e^- non spaiati \rightarrow no c. magn.
 invece O_2 si orienta in c. magn.!

OTT LEGANTI:

energia minore

" Ψ_g "

favoriscono legame $\rightarrow \sigma \pi$

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

OTT ANTI LEGANTI:

en. maggiore

" Ψ_a "

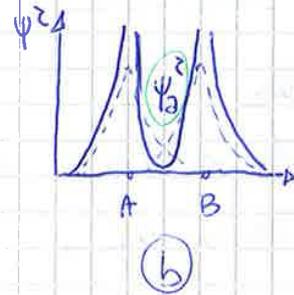
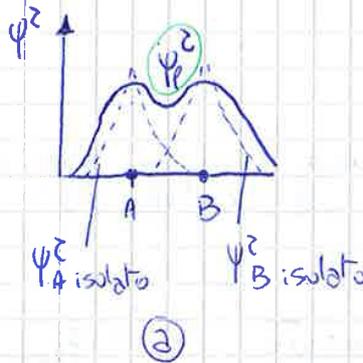
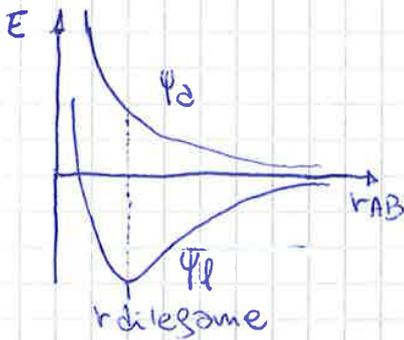
ostacolano legame $\rightarrow \sigma^* \pi^*$

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

OTT leganti e antileganti

concorrono a formazione legame

(ci devono essere + e⁻ in qll legante
(x) 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:

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

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

fratto

nulla

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

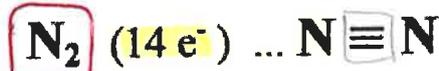
Lungo un periodo: energia
 all'aumentare di Z diminuisce E degli Orbitali Atomici
 al diminuire di Z aumenta E degli Orbitali Atomici

In una molecola eteronucleare:

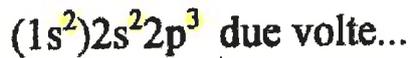
l'OM **LEGANTE** è spostato verso il nucleo dell'atomo **più elettronegativo**, mentre l'OM **ANTILEGANTE** corrispondente è spostato verso il nucleo dell'atomo **meno elettronegativo**

AUFBAU DI ORBITALI MOLECOLARI NELLA COSTRUZIONE DI DIAGRAMMI DI ENERGIA

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



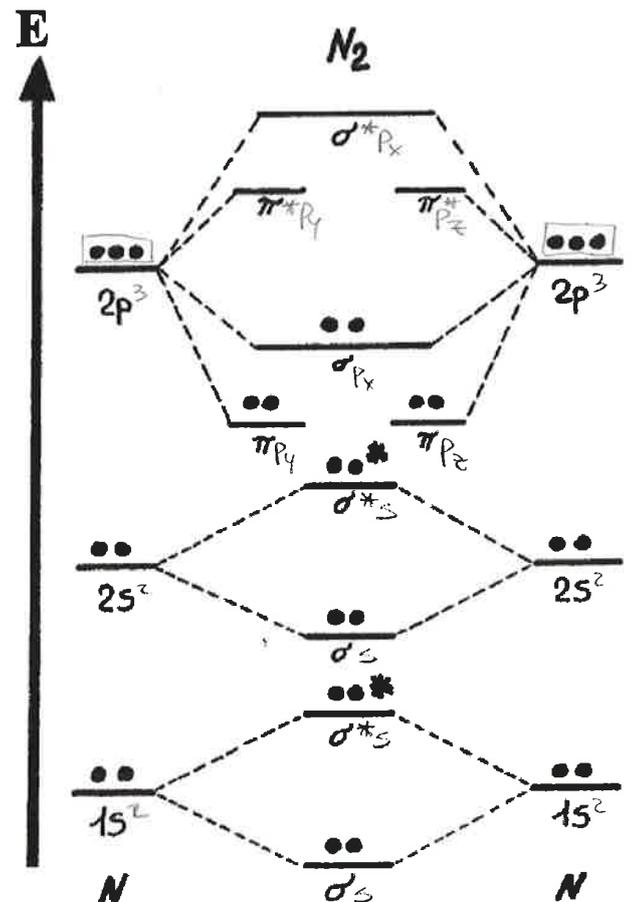
↓
 tutti e⁻ degli atomi

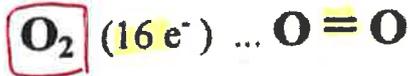


orb. saturi
molecola senza e⁻ spaiati
(DIAMAGNETICA)

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

1. controllo orb. atomici en. simili
2. trattini x orb. atomici
3. trattini x combinaz. lineari → orb. molecolari
4. sistema e⁻ con Aufbau → riempio orb. a en. crescente

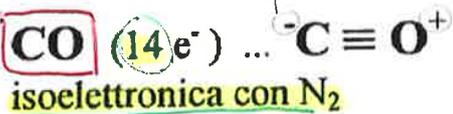
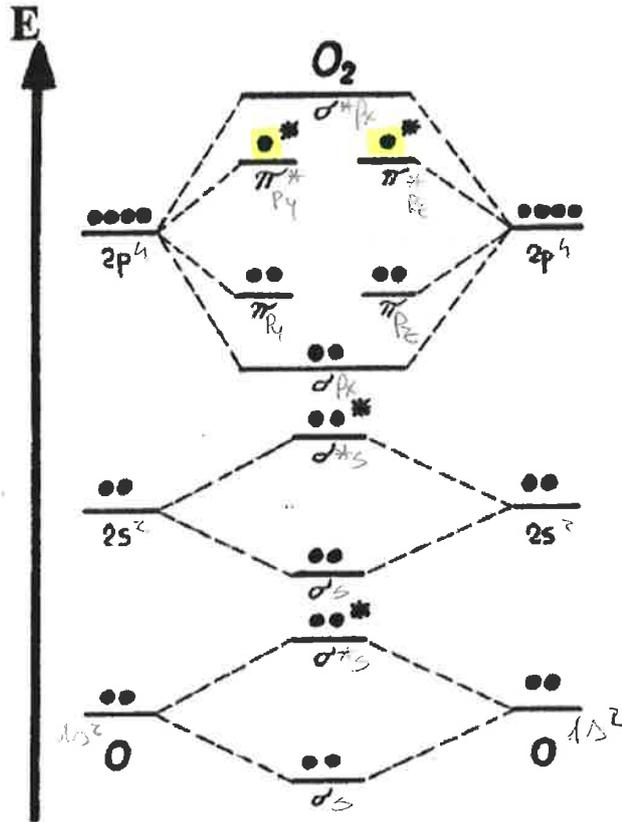




(1s²)2s²2p⁴ due volte...

molecola con e⁻ spaiati
(**PARAMAGNETICA**)

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

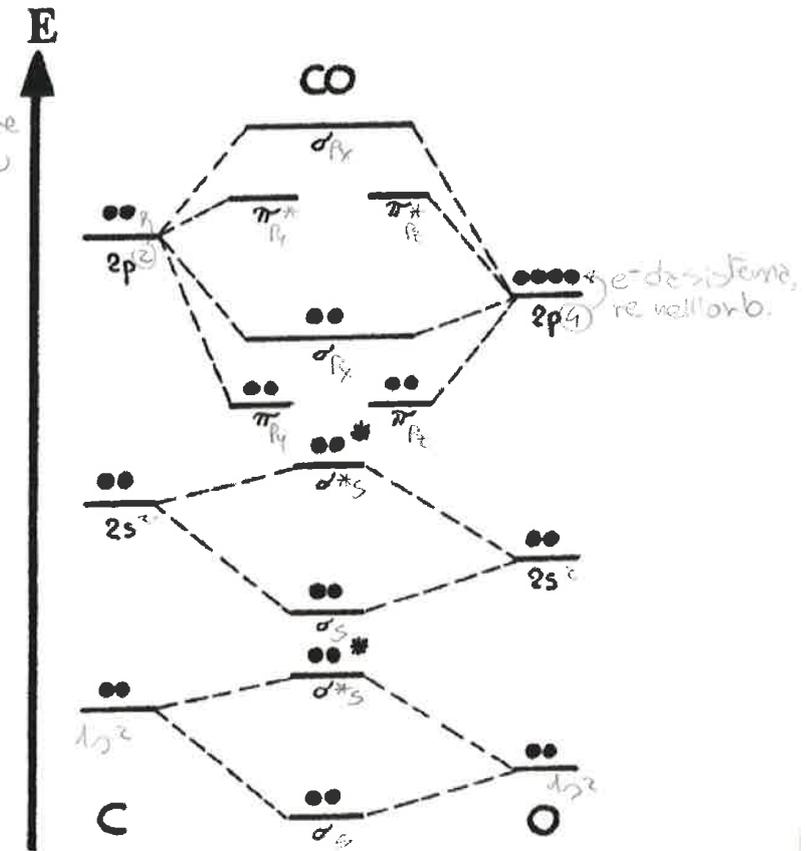


C = (1s²)2s²2p²...

O = (1s²)2s²2p⁴...

molecola senza e⁻ spaiati
(**DIAMAGNETICA**)

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

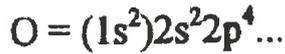
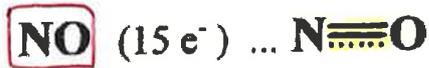


stei
vno e⁻

formale, solo fantomene
f. Lewis, non si sa se e⁻ sia su
C o su O

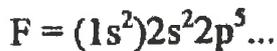
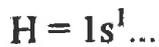
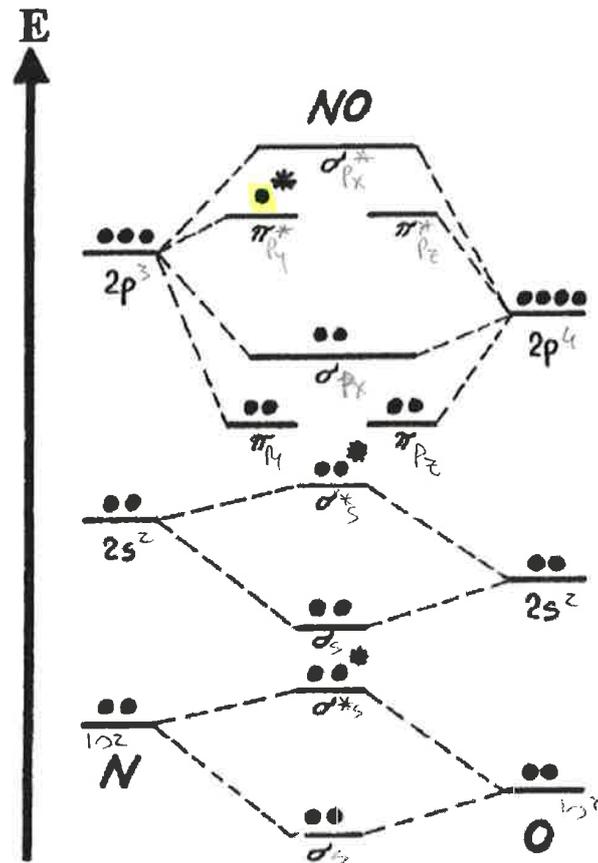
e⁻ del sistema
re nell'orb.

EO > EC,
quindi C + energia di O
↓
trattini orb. atomici
spaiati



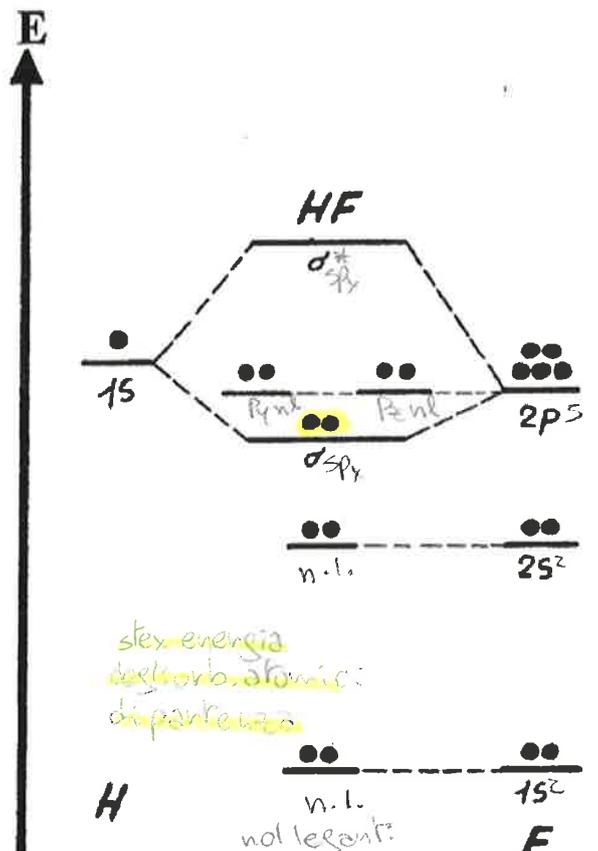
molecola con e⁻ spaiati
(PARAMAGNETICA)

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



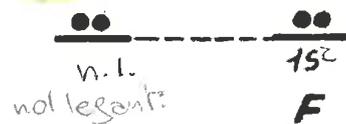
molecola senza e⁻ spaiati
(DIAMAGNETICA)

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



stessa energia
degli orb. atomici
di partenza

H



4 coppie e⁻ non condivise
ospitate dagli orb. non leg.

66

orb. atomici with spaiati:
* $E_F >> E_H$
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

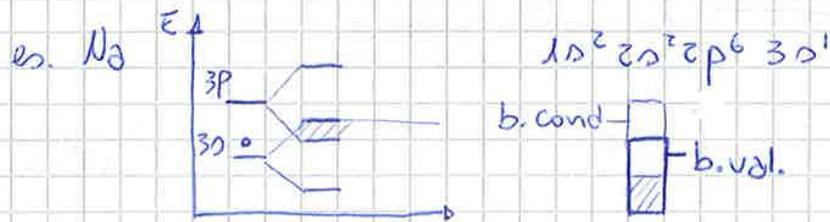
(≠ reticolo cristallino ionico, si sposta)

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

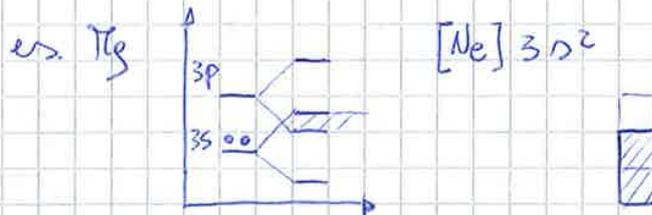


materiali conduttori: materiali in cui banda conduzione sovrapposta banda valenza

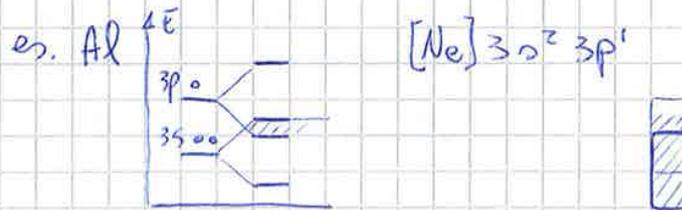
metalli 1° gruppo: b. valenza parzialmente occupata
 b. cond. vuota
 (e⁻ possono muoversi già in b. valenza)



metalli 2° gruppo: b. valenza tt occupata
 b. cond. parzialm. occupata → e⁻ si muovono



metalli 3° gruppo: b. valenza tt occupata
 b. cond. parzialm. occupata (da 1 suo e⁻ + e⁻ da b. valenza)



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



e⁻ nella b. valenza non si muovono
 non possono spostarsi nella b. cond.

STATO GASSOSO

= materia nello stato di max disordine

unità di misura:

massa ν (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)

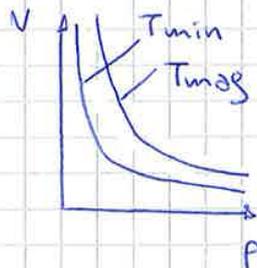
- molecole puntiformi (NON hanno massa, volume)
- NO attrazioni, repulsioni = NO interazioni
- urti con pareti elastici (en. cinetica tot. si conserva, v uguale)
 \rightarrow (non si urtano tra molecole)
- pressione bassa, temperatura alta
- particelle moto continuo e casuale

LEGGE DI BOYLE

T costante, trasformazione isoterma

V del gas inversam. prop. alla sua pressione

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



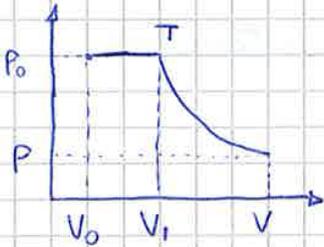
$$V = \frac{k}{P} \rightarrow V \propto \frac{1}{P}$$

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_1, p)

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

ηR , con $\eta = 1 \text{ mol}$

LEGGE DI AVOGADRO

V uguali di gas uguali od diversi,

nelle stes condizioni di temp. e pressione,

contengono lo stesso numero di molecole $\rightarrow \left[\begin{array}{l} \text{mol} = V = \\ \text{molecole} = \% \end{array} \right]$

condizioni normali: 0°C , 1 atm
C.N.

condizioni standard 25°C , 1 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

$$x_{O_2} = \frac{M_{O_2}}{M_{O_2} + M_{N_2}} \quad x_{N_2} = \frac{M_{N_2}}{M_{O_2} + M_{N_2}}$$

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

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

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

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

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

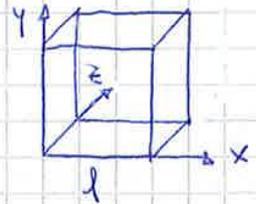
Teoria cinetica molecolare dei gas

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 $\Delta q = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$

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

Δq 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 $F = m \frac{\Delta q}{t} = \frac{Nm\bar{v}^2}{3l}$

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 ~~no~~ urti \rightarrow
 \rightarrow aumento ~~no~~ urti 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 = $\frac{n \text{ del soluto (mol)}}{V \text{ della soluz. (l)}} = []$

α, β determinati sperimentalmente quasi mai = $a, b \rightarrow$ (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 = α
ordine rispetto B = β

k cost. di velocità aumenta se T aumenta

- legge sperimentale di VAN'THOFF

"se T aumenta 10°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

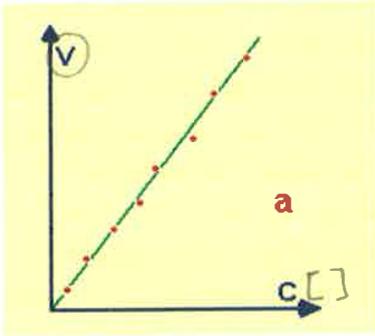
esponente negativo: se aumento T , diminuisce esp. $A e + \text{grande} \Rightarrow k + \text{grande}$

k dipende da A e da T

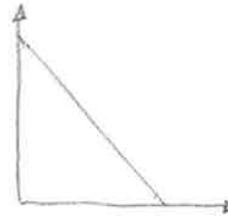
Reazioni cinetiche del **primo ordine**

$v = k [X]^1$ (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⁻¹

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

Es. $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ di 1° ordine perché sperimentalmente
 si trova: $V = k [N_2O_5]^1$

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 $[A] = [A]_0$) e il tempo desiderato t (quando $[A] = [A]_t$)
 $\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k dt$
 $\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$
 $\ln f(x) \rightarrow \frac{f'(x)}{f(x)}$

$$\begin{aligned}
 & \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \\
 & \ln [A] = \ln [A]_0 - kt \\
 & \frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + \frac{kt}{[A]_0} \\
 & y = mx + q
 \end{aligned}$$

Se integriamo otteniamo

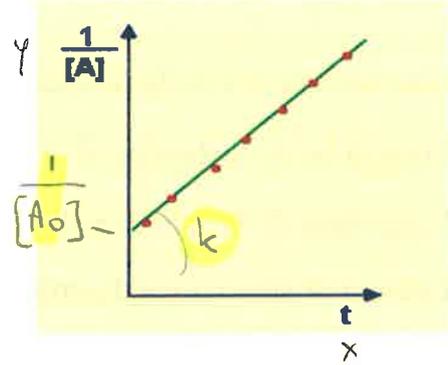
$$1/[A] = 1/[A]_0 + Kt$$

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

$$y = mx + q$$

Cinetica integrata II ord diagrammata

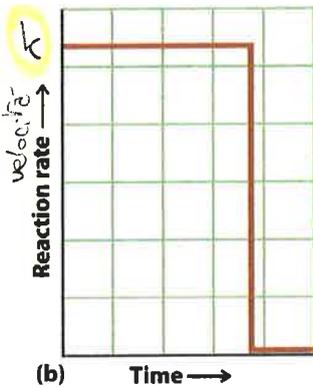
K (positiva) pendenza della retta (L/sec . mol)



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, ...)

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



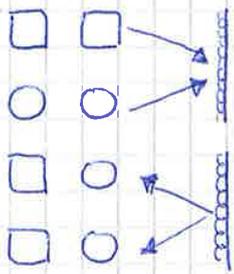
Tempo di dimezzamento $t_{1/2}$

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] ²	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{[A]_t}$	k
	rate = k[A][B]		$\ln \frac{[A]_0[B]}{[A][B]_0}$	k ([B] ₀ - [A] ₀)

catalisi eterogenea = di superficie

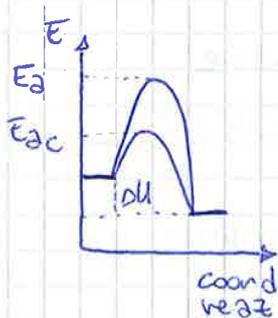


reagenti fisisorbiti (fissicamente) dai catalizzatori
molecole reagenti su superficie catalizzatori.

(con cui hanno affinità fisica)

indeboliscono legami, + facile reagire
dopo reaz. lasciano catalizzatori

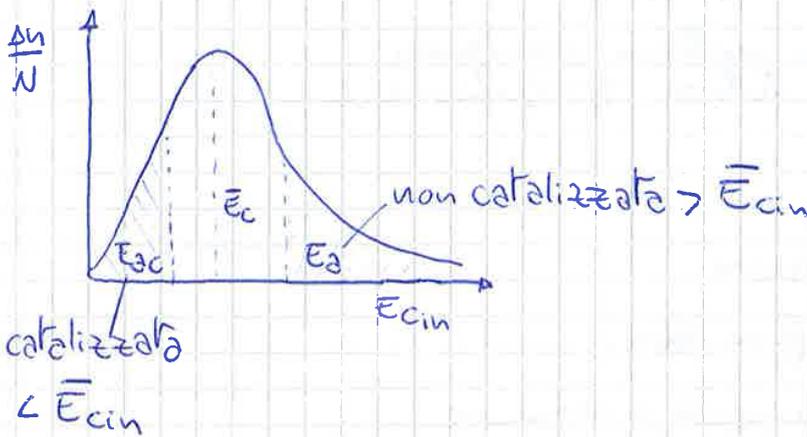
(con cui non hanno aff. chimica)



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