



**Appunti universitari**  
**Tesi di laurea**  
**Cartoleria e cancelleria**  
**Stampa file e fotocopie**  
**Print on demand**  
**Rilegature**

**NUMERO: 2404A**

**ANNO: 2019**

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

**STUDENTE: Pellegrino Alice**

**MATERIA: Chimica**  
**Prof. Fiorilli**

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

### temi generali

- H<sub>2</sub>O**
- idruro speciale che non segue le regole degli idruuri
  - è un composto (almeno due elementi)
  - per spezzare i legami intramolecolari serve E, di solito quella elettrica → **ELETTROLISI**



si deve ragionare in termini di moli e non di molecole

combustibile che come tutti i combustibili quando brucia si lega all'O. A differenza dei combustibili fossili, però, non viene prodotta CO<sub>2</sub>.

una mole contiene 6.022 x 10<sup>23</sup> pezzi di entità che costano le sostanze



↳ per non dipendenza deve essere usata per sintetizzare prodotti ad alto valore aggiunto

Problema! H<sub>2</sub> non lo trova naturalmente, ma x ricavarlo dalle scimmie molecole → ho bisogno di E (meglio se rinnovabile)

### Doppia faccia della chimica

Aberz - chimico tedesco

- ⊕ sintesi NH<sub>3</sub> (fertilizzanti e campimi)
- ⊖ armi chimiche 45



78% dell'aria gassamente (poco reattivo e molto stabile x il triplo legame tra i 2 atomi)

ma è una reazione impossibile dal p. di v. termodinamico e cinetico perché è una reazione troppo lenta, va spinta



**CATALISI** = agire su un processo chimico, tramite catalizzatori che non vengono consumati, per renderlo più veloce

Es. 2

Cu (rame)

proprietà

fisiche

chimiche

- colore bruno-rossastro
- lucente (e<sup>-</sup> liberi - riflettano luce)
- malleabile } grazie al legame non  
dottile } vengono in contatto  
q di diverse e non si spezza

• forma combinato blu-verde  
con l'umidità

• reagisce con acido nitrico (forma Cu<sup>2+</sup>)  
centel) e acido solforico

• Ottone = rame + zinco

### UNITA' DI MISURA

lunghezza	m
massa	kg
tempo	s
temperatura	K
q chimica di sost.	mol
corrente elettrica	A
intensità luminosa	cd

energia	Joule	$J = \frac{kg \cdot m^2}{s^2}$
forza	Newton	$N = \frac{kg \cdot m}{s^2}$
potenza	Watt	$W = \frac{kg \cdot m^2}{s^3}$
pressione	Pascal	$Pa = \frac{kg}{m \cdot s^2}$
q elettrica	Coulomb	$C = A \cdot s$
differenza di potenziale elettrico	Volt	$V = \frac{J}{C}$

### DEFINIZIONI DI BASE

Sostanza = miscela omogenea che non può essere separata con procedure fisiche; se può essere decomposta tramite trasformazioni chimiche è un composto, se no è un elemento

Lo stato di aggregazione di una soluzione è dato da quello del

## COMPONENTI DELLA MATERIA

**Elemento** = tipo di materia più semplice con proprietà fisiche e chimiche esclusive. È sempre costituito da una sola specie di atomo e non può essere scomposto in un tipo di materia più semplice con metodi fisici o chimici. Un elemento è un tipo di **sostanza pura**.

**Molecola** = è un'unità strutturale indipendente costituita da 2 o più atomi legati chimicamente tra loro.

**composto** = tipo di materia costituito da 2 o più elementi legati chimicamente tra loro. Le sue proprietà sono ≠ di quelle degli elementi componenti (es. sodio-metallo <sup>redox</sup> cloro-gas  $\Rightarrow$  cloruro di sodio).  
 Un composto molecolare è costituito da molecole e rimane così in tutti gli stati di aggregazione.

molecolare - disposiz. tridimensionale es. C <sup>diamante / grafite</sup> leg. covalente  
 solido  $\begin{cases} \text{atomico} \\ \text{ionico} \end{cases}$

Ha una composizione fissa  $\Rightarrow$  sostanza

**Miscela** = 2 o più sostanze (elementi o composti) mescolati fisicamente

## Legge della conservazione della m - Lavoisier

[La massa totale delle sostanze rimane invariata durante una reac. chimica]

$\rightarrow$  nulla si crea e nulla si distrugge, ma tutto si trasforma

Il n° di sostanze può variare, ma la quantità totale di materia rimane costante  $\rightarrow$  somma m reagenti = somma m composti

## Legge delle proporzioni definite e costanti - Proust

Un composto chimico è caratterizzato dall'avere rapporti ponderali definiti e costanti tra gli elementi componenti (nota la quantità dei vari elementi, posso definire la percentuale in m di un det. elemento)

percentuale in m, espressa come %  $\swarrow$   
 parte della m del composto rappresentata da ciascun elemento

- ① gli atomi sono divisibili in particelle ancora più piccole ( $m_{e^-} < m_{\text{atomo H}}$ )
  - ② Le Q sono sempre un multiplo di una Q minima ( $e^-$ ) secondo un n° intero
- $m_{e^-} = 9,109 \cdot 10^{-28} \text{ g}$       $m_{e^-} \ll m_{\text{protoni}}$


Modelli atomici

Thomson      modello a panettone con Q positiva distribuita sull'intera sfera

Rutherford nell'ambito dei primi esperimenti sulla radioattività e sui decadimenti usò le particelle  $\alpha$  (m abbastanza grande e Q pos.  $\rightarrow$  atomo di He senza  $e^-$ ) contro una lamina d'oro  $\rightarrow$  alcune deviate o respinte

$\Rightarrow$  la Q positiva dell'atomo è concentrata nel nucleo che è una porzione di volume atomico estremamente piccola

$m \rightarrow$  n° protoni e neutroni ( $m_p = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ )  
 $v \rightarrow$  n° elettroni

  $r_{\text{nucleare}} \sim 5 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$   
 $r_{\text{atomico}} \sim 1 \cdot 10^{-10} \text{ nm}$

$\hookrightarrow$  è uno dei fattori fondamentali per la F di legame

es.  $\text{H}_2$   
 $\text{Cl}_2$  - d + grande perché  $r_{\text{atomico}} +$  grande  $e^-$  di legame + lontani dal nucleo,  $m_{\text{Cl}} > F_{\text{d}}$  attrazione nucleare

$\text{HCl}$  - acido (libera  $\text{H}^+$ )  
 $\text{HF}$  -  $\text{H}^+ + \text{F}^-$  + e forte rompere il legame e  $e^-$  cat

$\text{HCl}$  + acido di  $\text{HF}$  perché  $F_{\text{legame}} > (r_{\text{atomico}} <)$   
 $\text{H}$  e  $\text{F}$  si avvicinano di più  $\rightarrow$  attraz. nucl.  $>$

Chadwick  $\rightarrow$  scoprì i neutroni      $\text{H} - 1p - m = 1$   
 $\text{He} - 2p - m = 2$  dovrebbe  $\rightarrow$  invece  $m = 4$

$\left[ \begin{matrix} Q = 0 \\ m = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g} \end{matrix} \right]$

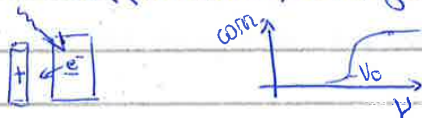
$m_{\text{di m}} = Z + \text{n° neutroni}$   
 $\begin{matrix} A \\ X \\ Z \end{matrix}$  - elemento  
 $m_{\text{atomico}} = m_{\text{protoni}}$

isotopo = atomi di un elemento con  $Z, m_{\text{Cl}} \neq A$   
 la % isotopica concorre a determinare il peso atomico finale

Ogni variazione dell'E dell'atomo è determinata dall'acquisto o dalla cessione di uno o più "quanti" ( $E = h\nu$ )  $\Delta E_{\text{atomo}} = E_{\text{rad. emessa}} = \Delta(h\nu) =$  differ. tra stati energetici dell'atomo

[EFFETTO FOTOELETTRICO]

emissione di  $e^-$  dalla superficie di un metallo illuminato da luce monocromatica di E sufficiente, con generazione di corrente fotoelettrica



$\nu_0 =$  frequenza soglia minima che dipende dal tipo di metallo

Per la fotoemissione non conta, quindi, l'intensità (teoria classica), ma la frequenza  $\rightarrow$  problema

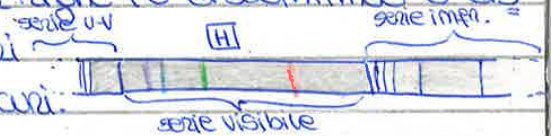
Einstein  $\Rightarrow$  considera la radiazione incidente come un fascio di particelle di  $E = h\nu$  (fotoni) e non un fascio di onde  $\Rightarrow$  natura particellare della luce.

Ogni atomo varia la propria E quando assorbe o emette un fotone. In questo caso, urtando il metallo, ogni fotone cede la sua E ad una  $e^-$ . Se  $E > W_{\text{mec.}}$  ad estrarre l' $e^-$ , si ha l'effetto fotoelettrico e l' $e^-$  viene emesso con E cinetica pari a  $E = \frac{1}{2} m v^2$

Intensità luce  $\rightarrow$   $\frac{N}{t} \cdot E$  no fotoni

[SPETTRI ATOMICI]

Un elemento vaporizzato e eccitato termicamente o elettricamente emette una radiazione che, attraversando una fenditura sottile e venendo rifratto da un prisma genera uno spettro a righe (o discontinuo o discreto) dove le righe sottili corrispondono ai singoli colori e sono intervallate da spazi oscuri.



Eq. di Rydberg  $\frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{m_1^2} - \frac{1}{m_2^2} \right)$   $m_2 > m_1$  no int. pos.  $e^-$  associata alle varie righe spettrali  $\rightarrow$  cost =  $1,096 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$   $\rightarrow$  ha origine empirica

Le righe dello spettro di una luce policromatica fatta passare attraverso un mezzo dispersivo sono associate ai salti energetici (se l'atomo

Dim. atomo di Bohr

Bohr calcolò tutti i raggi e le E delle orbite permesse

1<sup>a</sup> orbita H allo stato fondamentale =  $53 \cdot 10^{-12} \text{ m}$

$$r = a_0 \frac{m^2}{Z}$$

cost. di Bohr  
~ 1<sup>a</sup> orb. H

~  $m^2$  - andam. non lineare

Il momento angolare dell'elettrone  $e^-$  quantizzato  $mvr = m \frac{h}{2\pi}$

Livelli energetici dell'atomo  $E = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} \cdot \frac{Z^2}{n^2}$

Numero d'onda → grandezza per esprimere gli spettri d'onda

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H Z^2 \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{con } Z=1 \rightarrow \text{eq. di Rydberg}$$

Dualismo onda-particella di materia ed E

La materia e l'E sono forme alternabili di una stessa entità  $E = mc^2$

La teoria di Bohr era solo un'ipotesi → de Broglie tesi: se la E e di mat. particellare, forse la materia e di mat. ondulatoria ... prende in considerazione i SISTEMI RISTRETTI in cui si ha un vincolo e sono permesse solo certe note es. corde della chitarra possono vibrare solo in certe  $f$  e multipli di una certa  $f$

↳ gli  $e^-$  si muovono di moto ondulatorio e sono limitati a orbite di  $r$  fissi → possono avere solo certe  $f$  ed E  
↳ multipli di una certa  $\lambda$  (senno' l'onda si dipendenebbe met. se non fossero in fase)

$$mvr = m \frac{h}{2\pi} \quad \text{quantizzaz. mom. angolare}$$

$$2\pi r = m \frac{h}{mv} \quad \text{orbita}$$

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$E = mc^2$$

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$mc^2 = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{mc}$$

Tutte le  $m$  possono essere associate ad una certa  $\lambda$  e tutta la materia si comporta come se si muovesse di moto ondulatorio

Le  $\lambda$  sono inversam. prop. alla  $m$  e alla velocità del corpo; negli  $e^-$  ne vediamo l'effetto sia se essi si muovono lenti sia veloci



$$\left[ \Delta x \cdot m \Delta v \geq \frac{h}{4\pi} \right]$$

non si possono assegnare agli elettroni orbite fisse, ma solo avere la probabilità di trovare un  $e^-$  in una data regione di spazio

Sull'atomo di H per esempio si ha un'incertezza maggiore della dimensione dell'atomo!  
 $\Rightarrow$  ciò comporta legami  $\neq$  che dipendono dalle orientazioni degli orbitali

### EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

È un'equazione che descrive l' $e^-$  considerato come un'onda e ci indica l'E dei livelli permessi nei vari atomi ad un  $e^-$  determinato in  $e^-$  associate un'onda

La Funzione d'onda  $\Psi$  (soluzione dell'equazione) descrive:

- ① L'E dell' $e^-$  con una data  $\Psi$
- ② La probabilità di trovare l' $e^-$  in un determinato volume di spazio  $\rightarrow$  moto della materia onda

L'eq. può essere risolta esattamente solo per l'H; per gli altri atomi si hanno solo soluzioni approssimate perché l'eq. si complica a causa delle interazioni repulsive  $e^- - e^-$  e dell'azione schermante tra nucleo e gli  $e^-$

$$H\Psi = E\Psi$$

operatore hamiltoniano (insieme di operaz. matematiche)

$\Rightarrow$  ORBITALE ATOMICO - funzione matematica priva di signifi. fisico ( $\Psi$ ) - può essere  $> 0$  o  $< 0$

lo attribuiamo a  $\Psi^2$  (sempre  $> 0$ ), esprime la prob. di trovare l' $e^-$  in un punto

$$\left[ \frac{-h^2}{8\pi^2 m_e} \left( \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) + V(x,y,z) \right] \Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$

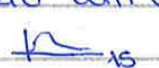
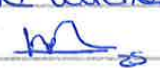


desorbiamo come  $\Psi$  varia nello spazio em. pot.

Numeri quantici

Un orbitale atomico  $e^-$  specificato da 3 n° quantici

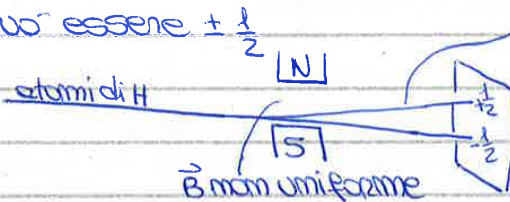
- $n$  principale - n° int. pos. (d  $e^-$ -nucleo) dimensione ed E
- $l$  del momento angolare -  $0 \leq n° \text{ int.} \leq n-1$  forma
- $m$  magnetico -  $-l \leq n° \text{ int.} \leq l$  orientamento (sottoguscio)

Più orbitali si dicono degenerati se hanno lo stesso E

- I livelli o gusci energetici dell'atomo sono dati dal valore di  $n$  ( $\leq n$ , più basso è il livello energetico).
- I sottolivelli o sottogusci designano la forma dell'orbitale; ognuno di essi è designato con una lettera:
  - $l=0 \Rightarrow s$    $\Rightarrow$  con nucleo in centro
  - $l=1 \Rightarrow p$  (3 orbitali degenerati x, y, z)   $\Rightarrow$  due lobi da parti opposte rispetto al nucleo (sul piano nodale)
  - $l=2 \Rightarrow d$  (dal 4° periodo)   $\Rightarrow$  4 lobi
  - $l=3 \Rightarrow f$    $\Rightarrow$  forma complessa multilobata (ne esistono 7)
- Ciascuna combinazione perfetta di valori di  $n, l$  e  $m_l$  specifica uno degli orbitali dell'atomo

Se c'è una coppia di  $e^-$  per interferenza  $\psi^2$  cresce

di spin elettronico ( $m_s$ ) verso di rotazione dell' $e^-$  attorno al proprio asse e può essere  $\pm \frac{1}{2}$



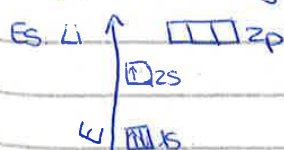
splitting del fascio  $\rightarrow$  l' $e^-$  genera un mini miscelo  $B$  (q in movim.)  $\rightarrow$  le opposte direzioni dei  $B$  dell' $e^-$  fanno sì che metà degli  $e^-$  siano attratti da  $B$  est. e metà ne siano respinti.

est. paramagnetiche

Principio di esclusione di Pauli: in un atomo non esistono 2  $e^-$  con gli stessi 4 numeri quantici

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA

Definisce come gli elettroni sono distribuiti tra i vari orbitali atomici di un atomo



Regole di Hund: gli orbitali degenerati vengono prima occupati tutti singolarmente e solo successivamente da  $e^-$  di spin opposto al prec.

Nella tavola periodica sono fornite con il principio di Aufbau le configurazioni elettroniche dello stato fondamentale degli elementi.

Da un gruppo all'altro si è riempito tutto un guscio (lungo un periodo)

↳ lungo il periodo la schermatura è costante e la  $q$  nucleare aumenta →  $\sigma$  ha un effetto sul  $n$  atomico che diminuisce

$e^-$  di valenza =  $e^-$  dello shell esterno, quelli in più rispetto alla configurazione elettr. del gas nobile precedente

Le affinità chimiche dipendono dal n° degli  $e^-$  di valenza

$CO_2$  - particolarità

$H_2O$  - specie anfotera

$Cl^-$  - con il suo  $e^-$  spaiato  $<$   $Cl_2$  stato elem. amidrivi

### PROPRIETÀ ELETTRONICHE DEGLI ELEMENTI

Il comportamento fisico e chimico si basa sulle configurazioni elettroniche degli atomi che compongono l'elemento, esse influenzano delle proprietà:

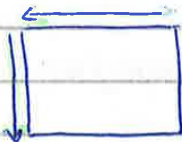
- $n$  atomico
  - $E$  di ionizzazione
  - affinità elettronica
  - elettronegatività
- } periodiche → tendenze riguardanti l'atomo di per sé
- } nei legami covalenti

### Raggio atomico

Lo definiremo pari alla metà della distanza di legame tra due atomi identici. In un metallo tra i nuclei di atomi adiacenti in un cristallo; in una molecola tra i nuclei dei 2 atomi legati covalentemente.

2 atomi si avvicinano → il nucleo di uno attrae anche gli  $e^-$  dell'altro, ma poi interviene la repulsione nucleo-nucleo

↳ posiz. di equilibrio →  $U$  minima → sistema stabile  
 ↳ come cosa che lo fa spostare dall'equilibrio aumenta  
 ↳  $U$  diminuisce



esso aumenta      lungo il gruppo      e lungo il periodo

cambia guscio ( $n$ )  
 $q$  nucleare eff. 10 pochis  
 simo x l'effetto di  
 schermatura

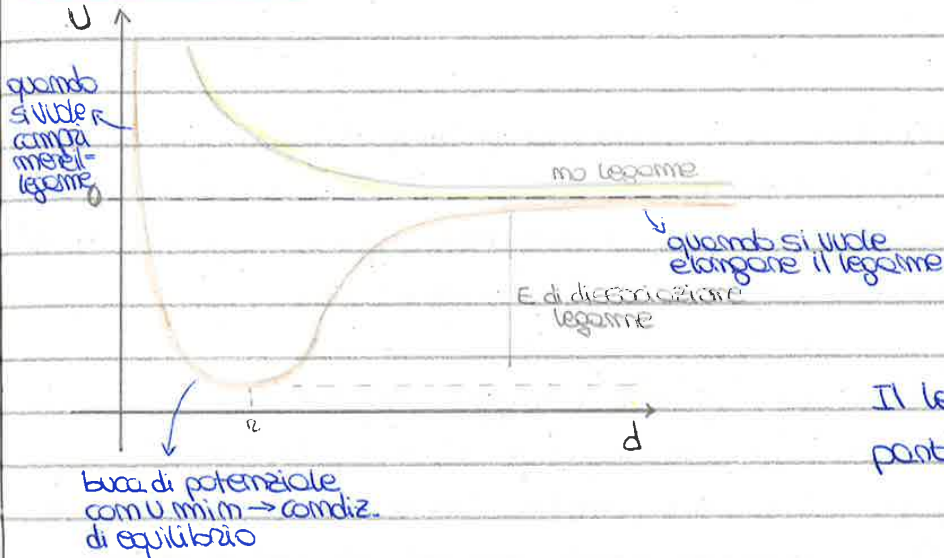
guscio =, sottoguscio +  
 interaz.  $e^-e^-$  ↑  
 $q$  nucleare ↑  
 eff. schermatura cost  
 ⇒  $q$  nucleare eff.

⇒ conseguenza di queste 3 proprietà è il  
**COMPORTAMENTO METALLICO**



metalli → cedono e<sup>-</sup>  
 1° e 2° gr. → agenti riducenti

**LEGAMI CHIMICI**



Il legame abbassa la U tra  
 particelle positive e negative

E di legame = E investita per rompere il legame costituito (E di dissociaz.)

↳ segno + (entro nel sistema per rompere i legami)

E reticolare × l'aggregato solido di ioni

① Legame IONICO → trasferimento di e<sup>-</sup> da un metallo a un non-metallo

② Legame COVALENTE → condivisione di e<sup>-</sup> tra 2 non metalli

③ Legame METALLICO → "mare" di e<sup>-</sup> tra 2 metalli

mobilità e<sup>-</sup> → conducibilità

Modello a bande - deriva dagli orbitali molecolari (metalli, semimetalli, non metalli)

**Struttura di Lewis**

Mostro gli e<sup>-</sup> di valenza



la disposiz. del doppietto e degli e<sup>-</sup> spaiati è arbitraria

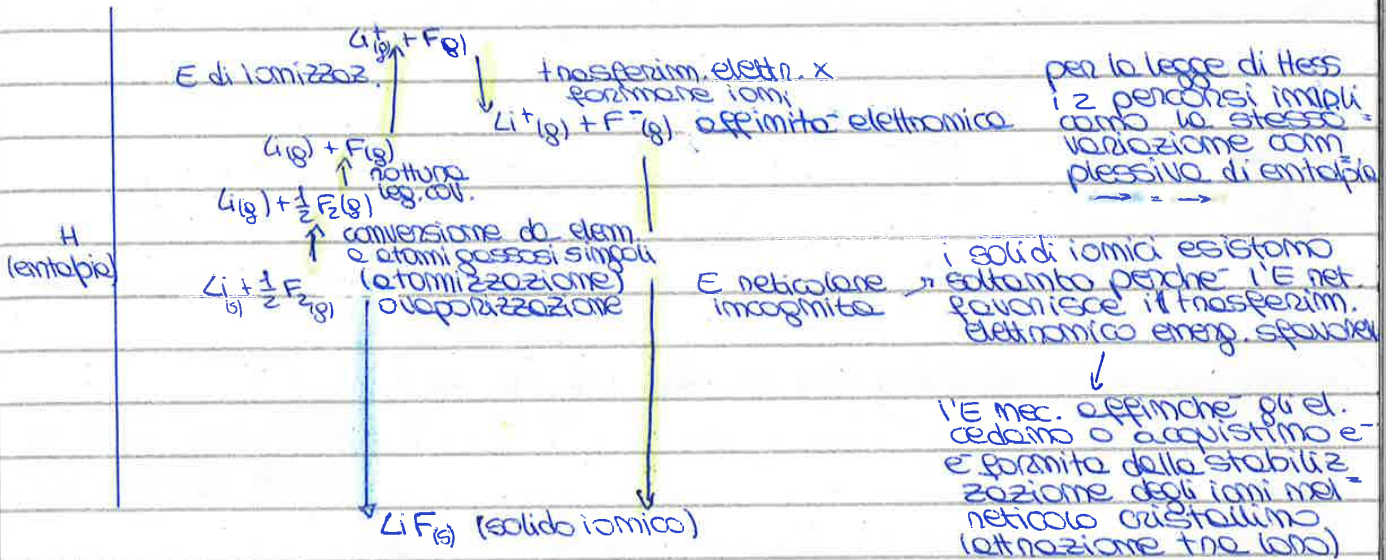
usa gli e<sup>-</sup> spaiati per formare NH<sub>3</sub>

geometria di legame → angoli di 107° (tetraedro 109,5)

usa doppietto per NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (leg. dativo)

ma doppietto e<sup>-</sup> + da altri 3 vertici  
 forme ibridizzate degli orbitali (non solo p → altri orb. s, d)

uguale alla somma di tutte le variazioni di E dei vari stadi (sono tutte note tranne una che è quella dell'E reticolare da trovare).



Modello ionico

I composti ionici sono duri, rigidi e fragili → nel cristallo, gli ioni positivi e quelli negativi sono disposti in modo da massimizzare la loro attrazione. Quando si applica una forza esterna, le q dello stesso segno si avvicinano una all'altra e le repulsioni rompono il campione.

La > parte dei composti ionici non conducono l'elettricità nello stato solido, ma sono buoni conduttori allo stato liquido → il solido è costituito da ioni immobilizzati, ma quando fonde o si scioglie o si sciolgono diventano liberi.

Punto di ebollizione e di fusione a T elevate. Es. in solventi polari (es. H2O dissocia i comp. ionici).

Es. NaCl - ogni ione ha 6 ioni opposti e dist. d. = 12 dello stesso segno 12d e 8 opposti 8d. composto ionico in soluzione è detto elettrolita e contiene cariche.

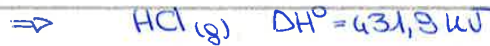
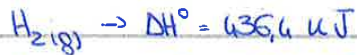
6 ioni primi vicini → no di coordinazione

E<sub>net</sub> tiene conto sia dei termini di attrazione che di repulsione

$$E_c = \frac{6z^2}{4\pi\epsilon_0 d} - \frac{12z^2}{4\pi\epsilon_0 12d} = \frac{Nz^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left( 6 - \frac{12}{12} + \frac{8}{13} \right)$$

primi vicini vanno a scemmare

↳ costante di Madelung dipende dal no di coord.

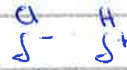


non e' la media come ci si potrebbe aspettare!!

se la densita' elettronica e' piu' spostata verso un atomo o l'altro si formano dei dipoli (q temporanee).  
 si ha uno spostamento di q da un lato e un arricchimento dall'altro

piccola frazione di carica

$\delta$  di entita' di q uguale e opposta



si attraggono con tributo all'e di leg. elettrostatico

**MOMENTO DI DIPOLO (M)** =  $\int \cdot l$  <sup>Debye</sup>  $d$  tra 2 q = e  
 eccesso di q <sub>opposte</sub>



e' tipico delle molecole polari ed e' una grandezza vettoriale che si indica con una coda sull'elemento meno elettronegativo. Piu' e' elevato e piu' la capacita' di orientamento in un  $E$  delle molecole sono elevate, esso diminuisce, invece, con l'aumentare della T.



Il momento di dipolo si presenta quando si ha un legame covalente polare ovvero un legame con un'elevata densita' elettronica attorno ad uno dei due atomi e ne possiamo vedere gli effetti su scala macroscopica  $\rightarrow$  solubilita' (sost. polare sciolta in un'altra polare)  
 $\hookrightarrow$  T delle transiz. di stato (ebulliz, solid, fus.)

Il legame ionico e quello covalente sono 2 modelli limite del legame chimico; in realta' alcuni legami possono essere considerati parzialmente ionici e parzialmente covalenti

$\hookrightarrow$  **ELETTRONEGATIVITA'**  $\Rightarrow$  capacita' relativa di un atomo legato di attirare verso di se' gli e- di legame

Esso dipende da config. elettr. e n atomico  $\rightarrow$  e' la densita' elettronica (q e / V atom.  $\rightarrow$  grandezza intensiva),  $>$  e' l'elettronegativita' dell'elemento, + e' piccolo l'atomo e + e' elettronegativo

E' una propr. periodica  $\rightarrow$  diminuisce lungo i gruppi e aumenta lungo i periodi  $\Rightarrow$  l'elem. piu' elettronegativo e' il F, il piu' positivo  $\mu$

E' una grandezza che non puo' essere calcolata sperimentalmente,

• solidi <sup>ionici</sup> / <sup>covalenti</sup> - atomi = unità fondamentali

es. diamante (f. allotropico del C) cristallo in cui ogni C è legato ad altri 4 C, e le dist. sono in mat.

quarzo (biossido di silicio o silice  $SiO_2$ ) T fus. e durezza molto alte

vetro → liquido sottoraffreddato (non ha ritrovato la sua struttura cristallina perché si è raffreddato troppo in fretta)

Strutture di Lewis

- H 1 solo leg.: sempre in posizione terminale
- ogni elem. da tanti leg. quanti sono gli e<sup>-</sup> che servono a complet. l'ott.
- ossiacidi → non met. in posiz. centrale circondato da O e a visano leg. H
- molecole poliatomiche → al centro l'atomo con elettroneg. <

Procedimento

ES.  $NF_3$

① sommare e<sup>-</sup> di valenza (x gli ioni aggiungere / togliere e<sup>-</sup>)  $5 + (3 \cdot 7) = 26 e^-$

② collocare gli atomi

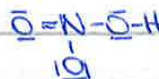


③ posizionare leg. semplici (2e<sup>-</sup>)

④ disporre e<sup>-</sup> restanti come coppie solitarie x regola del l'ottetto; se non e<sup>-</sup> verificata aggiungere leg. doppi o tripli

Es. 2  $CO_3^{2-}$   $O=C-O$   $(6 \cdot 3) + 4 + 2 = 26 e^-$  di val.  $\begin{array}{c} \bar{O} \\ | \\ \bar{O} - C - \bar{O} \\ | \\ \bar{O} \end{array}$

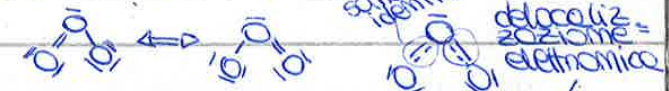
Es. 3  $HNO_3$   $O-N-O-H$   $5 + (3 \cdot 6) + 1 = 26 e^-$   $\begin{array}{c} \bar{O} \\ | \\ \bar{O} - N - \bar{O} - H \\ | \\ \bar{O} \end{array}$  ma N ha solo 6 e<sup>-</sup> quindi



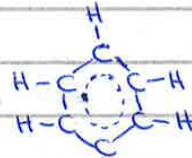
ECCEZIONE: CO  $e^- = 4 + 6 = 10$   $IC = \bar{O} |$  oppure  $IC \equiv O : \bar{O}^+$

Ibrido di risonanza (legame o coppie di e<sup>-</sup> delocalizzati)

Es. 1  $O_3$  (ozono → f. allotropico dell'O)

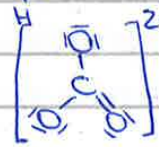


Es. 2  $C_6H_6$  (benzene)



ordine di legame =  $\frac{\text{coppie } e^-}{\text{leg. st. st.}} = \frac{9}{6} = \frac{3}{2}$  densità elettr. di 2 coppie di e<sup>-</sup> è distribuita sull'intera molecola

Es. 3  $CO_3^{2-}$  (ione carbonato)



rende a fare neoz. di sostituz. e non di addizione altrimenti si avrebbe una perdita di E di stabilizzazione (perdita di aromaticità)

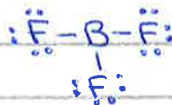
di legame  $\begin{cases} A-B (A \neq B) \rightarrow \text{all'atomo più elettronegativo} \\ A-A \rightarrow \text{equipartendo gli } e^- \end{cases}$

Le reazioni redox sono reazioni di trasferimento elettronico  $\rightarrow$  il n° di oss. degli elementi varia  $\Rightarrow$  entità di ossidaz. = entità di riduz.

Eccezioni alla regola dell'ottetto

① OTTETTO INCOMPLETO (<8) (molecole elettrone deficenti)

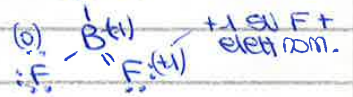
Es. trifluoruro di boro  $BF_3$



Il boro ha solo 6e<sup>-</sup> di legame perché il F (alogeno) è molto + elettronegativo  $\rightarrow$  le 9 formalità dicono che la struttura sarebbe improbabile

Per completare lo shell si formano legami

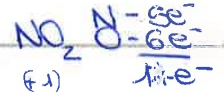
addizionali nelle reazioni  $\rightarrow$  Es. reattività comune di  $BF_3$  con  $NH_3$



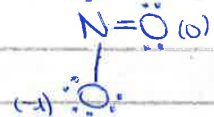
② Molecole con N° DISPARI DI e<sup>-</sup> (radicali liberi)

e<sup>-</sup> spaiato che li rende paramagnetici e reattivi

L'atomo con l'e<sup>-</sup> solitario ha 9 formalità +1 (di solito su atomo meno elettronegativo)



I radicali liberi possono reagire uno con l'altro per appaiare i loro e<sup>-</sup> solitari

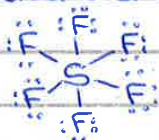


③ GUSCI DI VALENZA ESPANSI (>8)

orbitali che non sono così lontani dal livello di valenza (S, F  $\rightarrow$  3d)

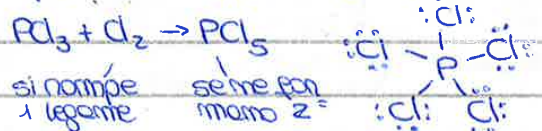
Se ne formano più legami, si usano orbitali d esterni vuoti oltre agli orbitali s e p occupati (solo non metallo con periodo  $\geq 3$ )

Es. esafluoruro di zolfo  $SF_6$



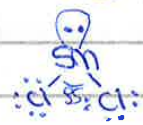
S  $\rightarrow$  12e<sup>-</sup> molto stabile

pentacloruro di fosforo  $PCl_5$




Non tutti gli elementi possono espandere il loro guscio di valenza  $\rightarrow$  es. N ha un limite fisico (troppo piccolo e ci sarebbero troppe repulsioni e<sup>-</sup>-e<sup>-</sup>) inoltre ci sarebbe bisogno di troppa E per promuovere gli e<sup>-</sup> che non verrebbe recuperata dalla formazione del legame.



Classe	n° atomi leg. e q. b. centrale	n° coppie solitarie	disposiz. coppie e / geom. molecolare	Es.
AB <sub>2</sub>	2	0	lineare	BeCl <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
AB <sub>3</sub>	3	0	trigom. planare	BF <sub>3</sub>
AB <sub>4</sub>	4	0	tetraedrica	CH <sub>4</sub>
AB <sub>5</sub>	5	0	trigom. bipiram.	PCl <sub>5</sub>
AB <sub>6</sub>	6	0	ottaedrica	SF <sub>6</sub>
AB <sub>2</sub> E	2	1	trigom. planare ⇒ trigonale angolare (piegato)	SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> 

una coppia solitaria respinge le coppie di legame più fortemente rispetto a quanto le coppie di legame si respingono mutuamente.

AB <sub>3</sub> E	3	1	tetraedrica ⇒ trigon. piramidale	NH <sub>3</sub> , ClO <sub>3</sub>
AB <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	2	2	tetraedrica ⇒ angolare	H <sub>2</sub> O  α = 104°

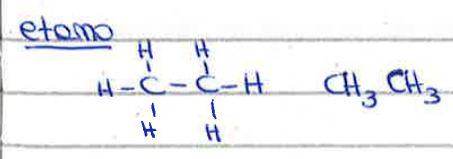
Fattori che influenzano l'angolo di legame:

① doppi legami  $\text{H}-\overset{116^\circ}{\underset{122^\circ}{\text{C}}}-\text{O}$  anziché 120° teorici

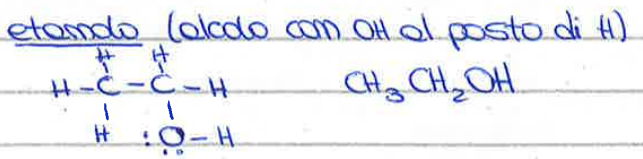
② coppie solitarie di e<sup>-</sup>

gli atomi cercano di disporsi il più lontano possibile

AB <sub>4</sub> E	4	1	trigonale bipiramidale ⇒ tetraedro distorto
AB <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	3	2	// ⇒ forma T
AB <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	2	3	// ⇒ lineare
AB <sub>5</sub> E	5	1	ottaedrica ⇒ quadrato piramidale
AB <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	4	2	// ⇒ quadrato planare



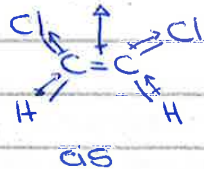
2 tetraedri  
con α = 109,5°



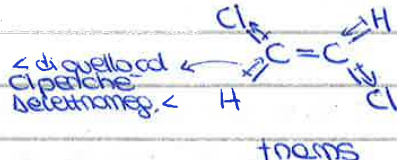
2 tetraedri + 3° tetraedro con O al centro con α di leg. ~ e quello dell' H<sub>2</sub>O × effetto delle 2 coppie di e<sup>-</sup> libere

Il momento di dipolo può essere usato per distinguere molecole che hanno la stessa formula molecolare, ma ≠ formule di struttura

es. dicloroeterne  $C_2H_2Cl_2$



cis



trans

più molecolare + di foglio con i 2 atomi di C

≠ solubilità      cis >  
 ≠ T di ebollizione (distillazione)      cis > perché i dipoli permanenti reagiscono (il mo di dipoli istantanei ~ mo di e<sup>-</sup> → più la molecola è grande e più si formano)

### Teorie del legame covalente

#### ① Teoria del legame di Valenza (VB) e ibridazione degli orbitali

Si forma un legame covalente quando gli orbitali di due atomi si sovrappongono e la regione di sovrapposizione, situata tra i 2 nuclei, è occupata da una coppia di e<sup>-</sup>. Le due funzioni d'onda sono in fase e l'intensità si amplifica →  $\psi$  aumenta →  $\psi^2$  aumenta ed è max in una specifica regione tra i 2 nuclei.

- nella zona di max sovrapposizione ci sono al max 2 e<sup>-</sup> con spin opposto
- > è la sovrapposiz. degli orbitali e + forte è il legame (F leg. → attrazione esercitata dai due nuclei)
- per massimizzazione la sovrapposizione gli orbitali coinvolti nel legame sono quelli che si trovano nella direzione giusta

es.  $H_2$  → 2 orbitali 1s

$F_2$  → 2 orbitali  $2p_x$

$HF$  → 1s dell'H con  $2p_x$  del F

— sull'asse internucleare → legame sigma (+ forte)

- affinché si formi un legame
  - gli orbitali atomici devono avere E poco ≠
  - ognuno dei 2 atomi deve contribuire con orbitali atomici che descrivono un solo e<sup>-</sup>
  - la direz. di max sovrapposiz. degli orbitali corrisponde alla direzione di legame

- nei legami multipli es.  $N_2$  si formano 3 legami, ma essi non sono =
  - $2p_x$  sigma + forte xue sovrapposiz. tra gli orbitali >
  - $2p_y/2p_z$  pignico orbitali sovrapposti lateralmente (o sotto l'asse) > probab. elevata sopra

ramificata trigonale) a causa della coppia solitaria di e<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O ha forma piegata a causa delle 2 coppie solitarie che riempiono 2 orbitali sp<sup>3</sup> dell'O

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

s + p<sub>x</sub> + p<sub>z</sub> + p<sub>y</sub> + d = 5 orbitali sp<sup>3</sup>d

• **piramidi trigonali e ottaedriche**

s + p<sub>x</sub> + p<sub>z</sub> + p<sub>y</sub> + d<sub>x</sub> + d<sub>z</sub> = 6 orbitali sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>

Es. SF<sub>6</sub>

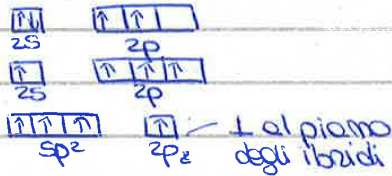
tabella a p. 323

**CARBONIO**

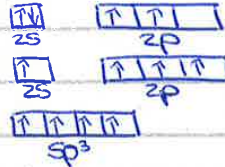
sp



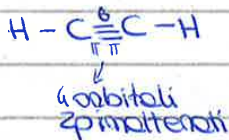
sp<sup>2</sup>



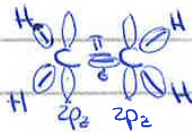
sp<sup>3</sup>



Es. CO<sub>2</sub> etimo o acetilene

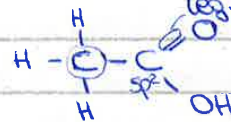


Es. etilene C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>



creano il legame π (- efficace → e<sup>-</sup> il 1° ad essere rotto nella reazione di addizione)

Es. acido acetico leg. π comp dell'O



② Teoria degli **orbitali molecolari** (per spiegare le proprietà magnetiche e spettroscopiche delle molecole e la delocalizz. elettronica)

interazioni tra materia e radiazioni (se assorbita, allora frequenza corrisponde al salto elettronico)

para - attratta da B<sup>+</sup>  
dia - respinta da B<sup>+</sup> (es. N)  
una sost. param. ha gli e<sup>-</sup> spaiati (es. radicali) → allora l'O<sub>2</sub> dovrebbe essere diam. perché non ha e<sup>-</sup> spaiati O=O  
invece è param. (2 orbitali degeneri)

teoria VB  
teoria MO

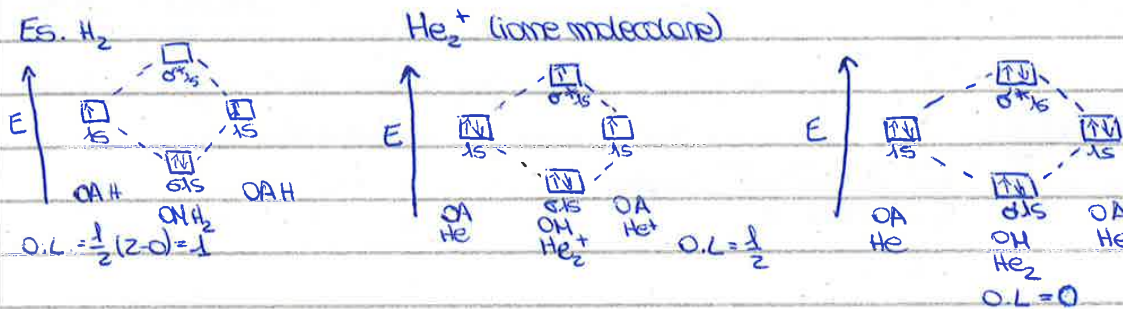
molecola

gruppo di atomi legati con sovrapposizione localizzata di orbitali atomici

insieme di nuclei con orbitali delocalizzati sull'intera molecola

orb. atomici → atomo  
orb. molecolari → molecola

- ⑥ Il n° di OH e' sempre uguale al n° di OA combinati
- ⑦ Tanto piu' e' stabile un OA legante tanto meno e' stabile il suo corris. pendente OA antilegante
- ⑧ Il n° di e- negli OH e' uguale alla somma di tutti gli e- degli atomi leganti



Tra 2 orbitali p equivalenti possiamo avere 2 tipi di intenzioni  $\begin{matrix} \sigma \\ \pi \end{matrix}$

Molecole biatomiche omonucleari

Es.  $N_2, O_2, F_2, Li_2, Be_2, B_2, C_2$  e  $Ne_2$  (periodo 2)

paramagn. o l'0 non si forma  
 ↓ vapori di C. (O.L. = 2) si forma diamagn.  
 ↓ instabile (se forma diamagn.  
 O.L. = 0) 2 forme  
 ↓ Ge di valenza, si ossa diamagn.  
 (paramagn.)

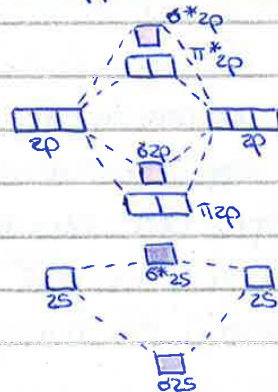
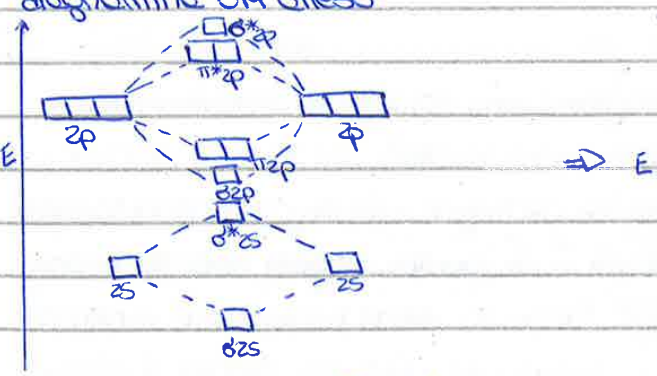
$O_2 \rightarrow \alpha = 2$ , ma paramagn. per 2 e spaiati nell'orbitale anti-legante (popolato come ultimo  $\rightarrow$  destabilizza)

Man mano che ci si muove lungo il periodo z vengono coinvolti gli orbitali atomici 2p  $\rightarrow$  combinazione

OH  $\sigma_{2p}$  e  $\sigma_{2p}^*$  (sovrapposiz. di testa  $\rightarrow$  q legante + imp.)  
 2 OH  $\pi_{2p}$  e  $\pi_{2p}^*$  (sovrapposiz. laterale)

$\sigma_{2p} < \pi_{2p} < \pi_{2p}^* < \sigma_{2p}^*$

diagramma OH atteso




gli OA 1s non concorrono  $\rightarrow$  O di val. = 2s e p

- ⊖  $E \sigma_{2s}$  e  $E \sigma_{2s}^*$
- ⊕  $E \sigma_{2p}$  e  $E \sigma_{2p}^*$
- $\Rightarrow$  inversione delle due di  $\sigma_{2p}$  e  $\pi_{2p}$
- i  $\pi_{2p}$  si popolano prima del  $\sigma_{2p}$

Cio' avviene solo per  $O_2, F_2, Ne_2$  dove gli orbitali s e p hanno  $E \neq$  da non interagire uno con l'altro (repulsioni fra e' spaiati ma 2p innalzano l'E dei 2p)

$B_2, C_2$  e  $N_2$  dove i 2p sono semipienu (repulsioni piccole)  $\rightarrow$  E dei 2p molto vicina a E dei 2s  $\Rightarrow$  mescolamento d'onda hanno intenz. fra loro


 $\pi$ , densità elettronica al di sopra e al di sotto del piano dei c  
 i 6 orbitali p inalterati + al piano molecolare si combinano  
 a formare 6 orbitali molecolari  $\left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ leganti (popolati)} \\ 3 \text{ anti-leganti (non popol.)} \end{array} \right.$   
 (e-delocaliz  $\rightarrow$  stabiliz) es.  $2 \text{ CO}_3^{2-} \rightarrow$  C ibridizzato  $sp^2$

HOMO  $\Rightarrow$  orb. mol. ad E + alta occupato

LUMO  $\Rightarrow$  orb. mol. ad E + bassa libero  $\rightarrow$  1° livello energetico occupabile  
 se vengono assorbite radiazioni con  $f$  tale per cui è possibile il salto (GAP HOMO-LUMO)

Il passaggio dall'eccitazione elettronica alla corrente elettrica è sfruttato nelle celle solari

molecola colorante  
 $\downarrow$   
 assorbe nel visibile e<sup>-</sup> eccitato a livello alto di  $\text{TiO}_2$

### LEGAME METALLICO

Riguarda gli elementi dei primi 2 gruppi -metalli  $\left\{ \begin{array}{l} \text{alcalino} \\ \text{alcalino-terrosi} \end{array} \right.$ , gli e  
 lementi di transizione e quelli metallici del gruppo p

Proprietà metalli (influenzate dalla delocalizzazione degli e<sup>-</sup>)

- ① Durezza e malleabilità (gli e termine sotto)  $\rightarrow$  scorrimento dei piani
- ② Elevata conducibilità elettrica, magnetica e termica
- ③ opacità (mai trasparente  $\rightarrow$  non passa radiazione, viene assorbita)
- ④ lucentezza (riflette la luce)
- ⑤ strutture estremamente compatte (denso)

### Modello mare di elettroni

Tutti gli atomi metallici (cationi) tengono gli e<sup>-</sup> di core e mettono in condivisione quelli di valenza a formare un "mare di elettroni", "collante" delocalizzato su tutta la sostanza. Gli ioni metallici vi sono immersi in una disposizione ordinata, ma sono liberi di muoversi per  $\Delta V$  o  $\Delta T$ .

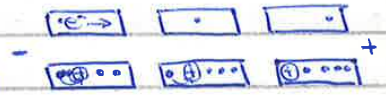
- Questa mobilità e, quindi, lo scorrimento dei piani reticolari spiegano la
- ottiaz. catione-e<sup>-</sup> mobili  $\left\{ \begin{array}{l} \text{non vince nella fusione} \rightarrow T \text{ non troppo alte} \\ \text{vince nell'ebollizione} \rightarrow T \text{ elevate} \end{array} \right.$   $\begin{array}{l} \text{gr} \ll \text{gr} \\ \text{gr} \gg \text{gr} \\ \text{gr} \gg \text{gr} \end{array}$   $\rightarrow$   $z^+ e^-$  div.

• Avendo e<sup>-</sup> mobili, quando si collega una batteria ad un metallo, gli e<sup>-</sup> defluiscono da un polo della batteria al metallo e dal metallo all'altro polo della batteria + e<sup>-</sup> delocalizzati nel metallo spostano calore velocem.  $\rightarrow$  ②

### SEMICONDUTTORI INTRINSECI

Es. si quando alcuni  $e^-$  si spostano nella banda di conduzione, nella b. di valenze si formano delle buche di  $e^-$  (lacune)

sotto l'effetto di un  $E^{\rightarrow}$  gli  $e^-$  migrano verso il polo positivo e le lacune verso quello negativo (movimento apparente  $\rightarrow$  continuamente occupate dal passaggio degli  $e^-$  vicini)



### SEMICONDUTTORI ESTRINSECI

Per incrementare l'efficienza della conduzione (relativam. piccola) si può effettuare un drogaggio inserendo ppm di elementi che abbiano

$\leftarrow$   $e^-$  in più (tipo n)  $\rightarrow$  la b. di v. si avvicina a quella di cond. nella banda di valenze  
 $\leftarrow$   $e^-$  in meno (tipo p)

$\hookrightarrow$  i legami in meno da formare si costituiscono più lacune positive  $\rightarrow$  si crea una b. accettrice vuota tra le 2 b. che si riempie quando gli  $e^-$  entrano da quella di valenza

giunzione p-n in cui fluisce corrente unidirezionale



### FORZE INTERMOLECOLARI tabella p. 355

Le F intramolecolari tengono insieme gli atomi in una molecola

Le F intermolecolari sono F attrattive tra le molecole e sono in genere più deboli di quelle intramolecolari

Entrambe si originano da attrazioni elettrostatiche

- cationi-anioni (i. ioni)
- nuclei e coppie  $e^-$  (l. cov.)
- cationi metallici e  $e^-$  di val. delocaliz. (met.)
- q parziali
- ioni-molecole

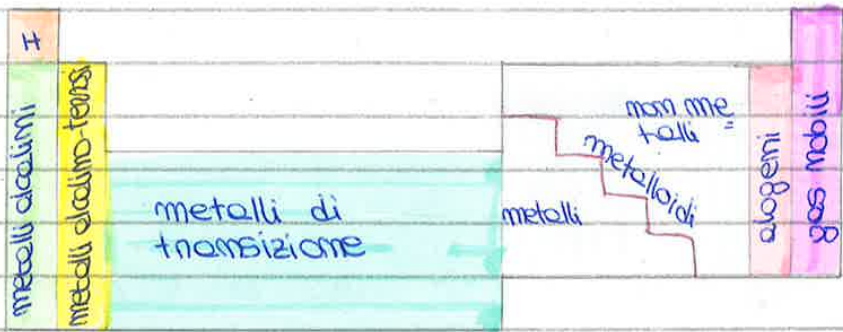
### Forze di Vander Waals

Sono interazioni dipolari - es.  $Cl_2$   $\frac{1}{2}$  dist. min. di avvicinamento di molecole (punto in cui le attraz. intermolecolari eguagliano le repulsioni delle nuvole elettr.)

Sono dette a corto r. perché esistono solo a piccolissime distanze  $E_p = -\frac{C}{r^6}$

= raggio di van der Waals (sempre  $>$  del suo raggio covalente)

TAVOLA PERIODICA



La tavola periodica raggruppa e cataloga gli elementi in base alle loro proprietà fisiche e chimiche

colonna = GRUPPO  $\Rightarrow$  caratteri chimici e fisici simili

riga = PERIODO  $\Rightarrow$  aumenta il n° atomico (n° di protoni)

- ① metalli alcalini (tranne H)
  - ② metalli alcalino-terrosi
  - ③-⑫ metalli di transizione
- $\left. \begin{array}{l} \text{solidi lucenti a T ambiente (tranne Hg liquido)} \\ \text{conducono calore e elettricità, sono malleabili e duttili} \end{array} \right\}$   
 si combinano con  $O_2$  per dare ossidi basici  
 formano composti con stato di ossidaz.  $< \frac{1}{2}$  per  
 dando  $e^-$  (gr. 1-2)  $+1$   
 formano cationi  $< +2$
- $\swarrow$   
 + el. di trans. int. (contaminati e allimidi)  $\rightarrow$   $\text{met.} + O_2 \rightarrow \text{ossidi} \xrightarrow{+H_2O} \text{idrossidi}$

(linea) metalloidi o semimetalli - proprietà intermedie

(xalto) non metalli - solidi fragili o gas a T ambiente (tranne Br liquido) conducono male calore ed elettricità

C - diamante, grafite, fullenene, grafene - in f. elementare  
 $\swarrow$   
 con  $O_2$   $\left\{ \begin{array}{l} CO \text{ leg. ionico monossido di C} \\ CO_2 \text{ anidride carbonica molecole (leg. cov. all'int.)} \end{array} \right.$   
 se in  $H_2O$  - pH acido - acido carbonico  $H_2CO_3$

non met. +  $O_2$   $\rightarrow$  anidridi (molecole, non composti ionici)  $+ H_2O \rightarrow$  acidi

comprendiamo:

⑦ alogeni (17)

⑧ gas nobili (18)  $\rightarrow$  sono stabili, non tendono a dare composti

attenzione agli ioni!

ottetto elettronico  $\rightarrow$  x configuraz. vedere tab. per.

NOMENCLATURA IUPAC - DI STOCK - TRADIZIONALE

- Iupac => ufficiale, utilizza prefissi di origine greca.
- Stock => indica lo stato di ossidazione con cifre romane tra parent.
- tradizionale => discrimina i ≠ stati di ossidazione con prefissi e suffissi

IPRO-	-OSO
	-OSO
PER-	-ICO
	-ICO

Numero di ossidazione

È una carica positiva o negativa che viene attribuita formalmente a ciascun elemento in un composto

sostanze elementari => 0  $N_2$   $H_2$

ioni => carica dello ione  $Na^+$   $Cl^-$

idrogeno => +1  $H_2O$   
=> -1 negli idruri  $NaH$

ossidi =>  $O_2 = -2$   $CO_2$

ossigeno => -1 in composti con legame O-O come i perossidi  $H_2O_2$

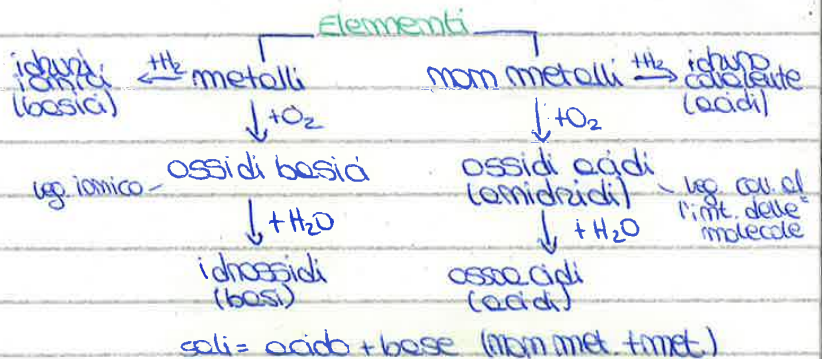


composto  $\begin{cases} \text{neutro} = \text{somma dei m.o.} = 0 \\ \text{carico} = \quad \quad \quad = \quad \quad \quad = \text{carica stessa} \end{cases}$

1°/2°/3° gruppo => +1, +2, +3

C	Si	Sn	Pb
±4, ±2	±4	+2, +4	+2, +4

N	P	Sb
-3, -1, +3, +5	+3, +5	+3, +5
S		
-2, +4, +6		
7° => F, gli altri ±1, +3, +5, +7		





**ACIDI** → in  $H_2O$  si dissociano in ioni  $H^+$  e un anione che ha tante q. neg. quanti H persi

① **idracidi** → non hanno l'O e non derivano dagli ossidi

debo	(HF - acido fluoridrico	$H^+ + (F^-)$ - ione fluoruro
forti	HCl - acido cloridrico	$H^+ + (Cl^-)$ - ione cloruro
	HBr - acido bromidrico	$H^+ + (Br^-)$ - ione bromuro
	HI - acido iodidrico	$H^+ + (I^-)$ - ione ioduro
	acido + nome elem. - ico	anione + nome el. - uro

HF è molto corrosivo nei confronti del silicio, ma è un acido debole perché non si dissocia del tutto (un acido è tanto più forte tanto più si dissocia)

$H_2S$  - acido solfidrico  $2H^+ + (S^{2-})$  - ione solfuro ≠ solfato  $SO_4^{2-}$   
de idracido                      de ossiacido

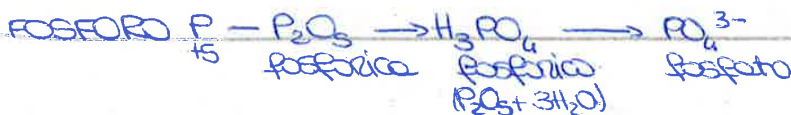
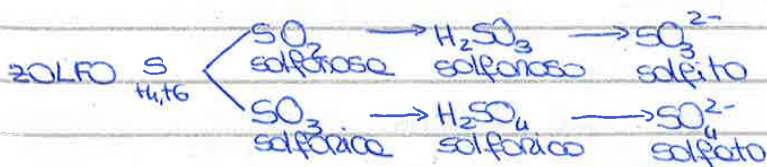
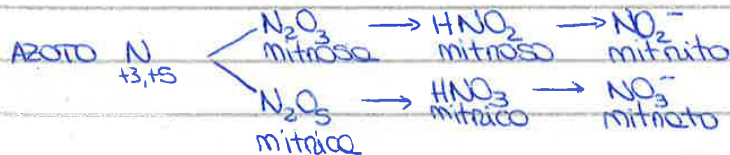
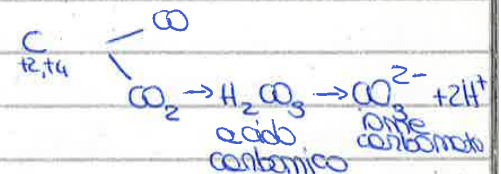
HCN - acido cianidrico  $H^+ + (CN^-)$  - ione cianuro      Ciano = CN = C+N

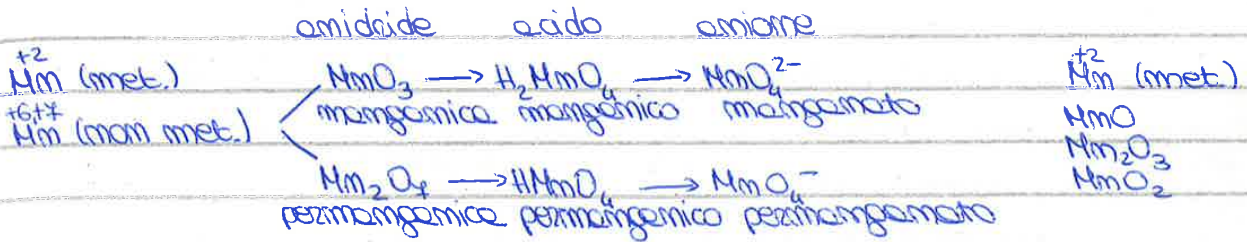
② **ossiacidi** → amidi +  $H_2O$

	ipo-	-oso	↓ mo <	ipo-	-ito
<u>acido</u>	nome elemento	-oso		<u>anione</u>	-ito
	per-	-ico	↓ mo >	per-	-ato
		-ico			-ato

Non tutti gli ossidi di non metalli danno acidi →

amidi      acido      anione





SALI

Sono ottenuti dalla reazione di un acido con una base e sono composti ionici formati da un metallo e un non metallo



nome sale = nome anione + nome catione



- catione da idrossido
- cationi metallici  $Cu^+, Cu^{2+}, Al^{3+}, Na^+, Ca^{2+}$
- catione ammonio  $NH_4^+$
- anione da acido
- anioni da ossiacidi  $CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_3^{2-}, ClO_4^-, Cr_2O_7^{2-}$
- anioni da idracidi  $F^-, S^{2-}, Cl^-, CN^-$

$AgCl$  - cloruro d'argento

$Cu(NO_3)_2$  - nitrato rameico

$Ca_3(PO_4)_2$  - fosfato di calcio

$Fe_2(CO_3)_3$  - carbonato di ferro(III)

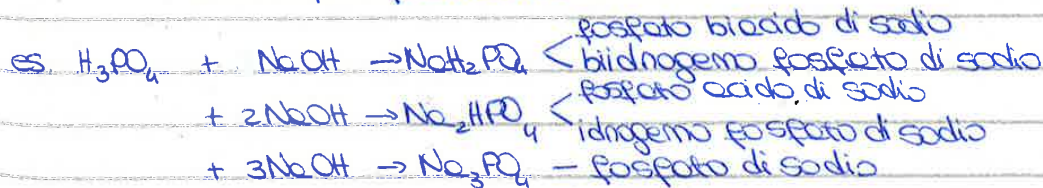
$PbI_2$  anione ioduro

Ha 2 m.o. e può formare 2 cationi  $Pb^{2+}$  e  $Pb^{4+}$

$\Rightarrow$  ioduro di piombo II

il composto deve essere neutro -  $Pb^{2+}$  catione di piombo II

Sali acidi  $\rightarrow$  da acidi di/triprotici sono sali, ma possiedono ancora H



## STECIOMETRIA

Massa atomica (o peso atomico) → m di un atomo espressa in unità di m atomica (uma) o Dalton (Da)

$$1 \text{ u.m.a.} = \frac{1}{12} m^{12}\text{C} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Spettrometria di massa → tecnica analitica utilizzata per conoscere la massa e l'abbondanza relativa delle particelle cariche su scala atomica, ci permette di conoscere gli isotopi di un certo elemento e la % di abbondanza di essi



viene inserito all'interno di un campo  $E$  che accelera le particelle cariche e le collima (allinea) verso la regione dove è presente il campo  $B$ . Le particelle cariche in movimento generano un  $B$  che interagisce con il  $B$  est.

SPLITTING dei vari isotopi (separaz. particelle)   
 $^{20}\text{Ne}^+$   $^{21}\text{Ne}^+$   $^{22}\text{Ne}^+$    
 ← più pesanti / più leggere

La m atomica di un elemento è la media delle masse dei suoi isotopi naturali ponderate secondo le rispettive abbondanze

La mole (mol) è la quantità di sostanza di un sistema che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi in 12g di  $^{12}\text{C}$  → ovvero 1 mol contiene un numero di Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ) entità

Massa molare è la massa di 1 mole di ... (atomi) in grammi (M)

Per ogni elemento una quantità in grammi = m atomica dell'elemento in u.m.a. e contiene  $N_A$  particelle

1 mole atomi Na (22,98 u.m.a.) = 22,98 g di Na

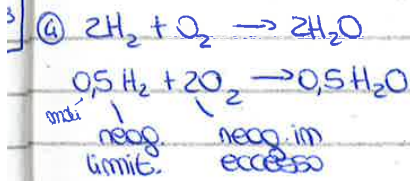
m per mole delle sue entità → g/mol

Esercizi

1) 25 g di  $Fe_2O_3$   $2(55,85) + 3(16) = 159,7 \text{ g/mol}$   
 mol = ?  $mol = \frac{25}{159,7} = [0,156 \text{ mol}]$

2) a) 20 g di C = ?      b) g di O = ? in 400 g di  $CaCO_3$   
 c) 1 mol di  $CaCO_3$  (da  $H_2CO_3$  da  $CO_2$ )  $MH = 40,08 + 12 + 3(16) = 100,08 \text{ g/mol}$  [12 g di C]  
 d)  $100,08 : 1 = 400 : x$       mol = 4 di  $CaCO_3$       4 moli di O  $\rightarrow 16 \text{ g/mol} \cdot 4 \text{ mol} = [64 \text{ g}]$

3) g di N in 252 g di  $HNO_3$  = ?  
 $MH = 1(14) + 3(16) = 63 \text{ g/mol}$       mol =  $\frac{252}{63} = 4 \text{ mol di } HNO_3$   
 4 mol di N  $4 \cdot 14 = 56 \text{ g}$



5) % in peso di K/N/O in  $KNO_3$  = ?  
 $m K = 39 \text{ g/mol} \Rightarrow 38,4\%$   
 $m N = 14 \text{ g/mol} \Rightarrow 13,8\%$   
 $m O = 3(16 \text{ g/mol}) = 48 \text{ g/mol} \Rightarrow 47,5\%$   
 $m \text{ unita' formula} = 39 + 14 + 48 = 101,1 \text{ g/mol}$

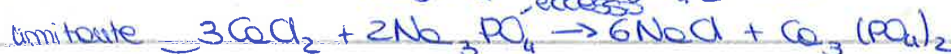
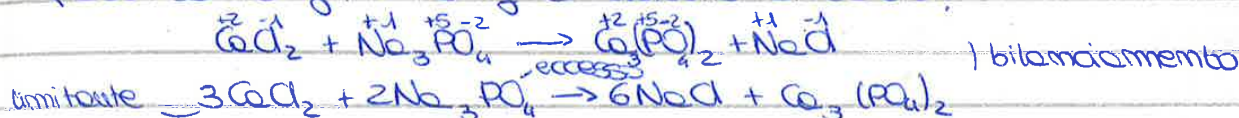
6)  $K = 56,58\%$      $C = 8,69\%$      $O = 34,73\%$     formula minima = ?  
 Prendo un campione di 100 g di composto e calcolo le moli  
 $mol K = \frac{56,58}{39,01} = 1,447$      $mol C = \frac{8,69}{12,01} = 0,724$      $mol O = \frac{34,73}{16} = 2,170$   
 $\frac{K}{0,724} = 1,998 \sim 2$        $\frac{O}{0,724} = 2,998 \sim 3$   
 $K_2CO_3$       carbonato di potassio (sale)

scritto in ordine di elet.  
 ronegativita' crescente

$$1:2 = 0,191 : x \text{ - moli di NO} \quad x = 0,382$$

$$g \text{ NO} = 0,382 \cdot (14,01 + 16) = [11,485 \text{ g di NO}]$$

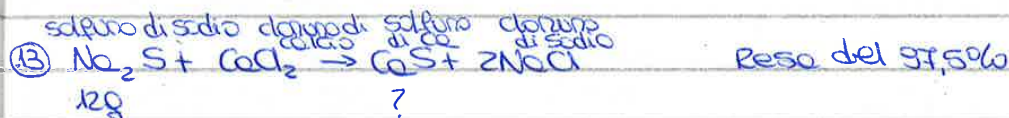
12) Dalla reazione tra cloruro di calcio e fosfato di sodio si ottengono cloruro di sodio e fosfato di calcio. Quanti g di cloruro di sodio facendo reagire 150 g di cloruro di calcio?



$$M \text{ CaCl}_2 = 111 \text{ g/mol} \quad \text{mol CaCl}_2 = \frac{150 \text{ g}}{111 \text{ g/mol}} = 1,35 \text{ mol}$$

$$3:6 = 1,35 : x \text{ / moli cloruro di sodio} \quad x = 2,70 \text{ mol NaCl}$$

$$g \text{ NaCl} = 2,7 \cdot 58,5 = 158 \text{ g}$$



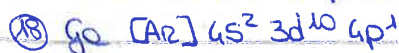
$$\text{mol} = \frac{12}{78,03} = 0,154 \text{ mol} \quad \text{reso teorica} = 11,1 \text{ g} \quad [10,83 \text{ g effettivi}]$$



15) Ne, Kr, Li, C, F max E di 1° ioniz. ? Ne



17) max m nel 4° periodo? si riempiono orbitali 3d  $m=3$   $l=2$   $m=1,2,1$



↳ core

quando facciamo cationi  
 togliamo  $e^-$  dall'orbitale  
 con  $m$  quantico  $[m >]$   
 se stesso  $m \rightarrow [l >]$

## GAS IDEALI

I gas non hanno forma propria e riempiono completamente il volume in cui sono contenuti.

Hanno un comportamento ideale in certe condizioni di P e T

- particelle puntiformi aventi  $V$  trascurabile  $\rightarrow V_{gas} = V_{recip}$ .
- non si attraggono reciprocamente, non vi sono interaz. tra molecole; siamo complet. miscibili
- si muovono a grandi velocità in tutte le direzioni con un movimento disordinato  $\rightarrow$  il loro moto è interrotto da urti elastici con le altre particelle e con le pareti del contenitore (variaz. quantità di moto delle particelle)

$\rightarrow$  T critica al di sotto della quale gas = vapore

$\hookrightarrow$  generiamo una F che ag. applicata su una S da origine alla P;  $\rightarrow$  se la T è più e più alta saranno più gli urti  $\rightarrow$  la P  $\sim$  dalla T

La P reale è inferiore a quella ideale per cui per correzione dobbiamo aggiungere quella di Van der Waals

eq. di Van der Waals per correggere la P

## PRESSIONE

Causata dalla F delle collisioni con le pareti del recipiente

$$P = \frac{F}{A} \quad 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr} = 101,3 \text{ kPa} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \left( \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right) \sim 1 \text{ bar}$$

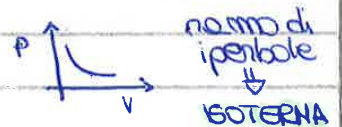
strumento  $\Rightarrow$  manometro a tubo  $\begin{cases} \text{aperto} \\ \text{chiuso} \end{cases}$

$V$   $P$  o  $m^3$

$T$   $T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15$

## La legge di Boyle

A T cost  $P \cdot V = \text{cost}$  se il gas si comporta idealmente  
 m cost  $P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2$



Il n° di urti per unità di  $V$  aumenta se il volume diminuisce per cui la P aumenta (il n° di particelle rimane costante)

## La legge di Charles

A P cost  $\frac{V}{T} = \text{cost}$   
 m cost  $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$



retta  $\Rightarrow$  ISOBARA

$T = P$  Kelvin

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

espansione / compressione gas

## Proprietà fisiche e chimiche sostanze

sono influenzate dalle F intermolecolari

Es. effetto legame H sulle T di ebollizione → aumentano all'aumentare della m. molare, ma i legami H in  $NH_3$ , HF,  $H_2O$  conferiscono loro  $T_{eb.}$  >

### Stato liquido

TENSIONE SUPERFICIALE = è la q. di E. mec. per stirare o aumentare la superficie di un liquido di un'unità d'area.

Le molecole interne di un liquido sono attratte dalle altre da ogni lato, mentre le molecole sulla superficie libera sono soggette ad un'attrazione verso il basso → la superficie libera di un liquido tende ad avere la minima q. nec. possibile (calotta sferica ~ pelle tesa).

Più forti sono le F intermolecolari in un liquido, > è la tensione superficiale ( $H_2O$  alta x legami H multipli) → es. sost. organiche con zona idrofila e zona lipofila (idrofoba) micelle

I TENSIOATTIVI riducono la t. sup. dell' $H_2O$  aggregandosi sulla sup. e rompendo leg.

VISCOSITÀ = è la misura della resistenza del fluido al suo scorrere

Più forti sono le F intermolecolari, > è la viscosità. Essa, quindi, diminuisce con l'aumentare della T perché le F diventano meno efficaci a causa della più difficile orientazione dei dipoli nel momento in cui le molecole si muovono più veloci e aumenta se le molecole sono più lunghe (f. mol.)

CAPILLARITÀ = capacità di risalire attraverso un tubo di piccole dimensioni

Essa è dovuta a una competizione tra  $F_{coesive}$  (intermolecolari) e  $F_{adesive}$  (tra liquido e pareti)

→ concavo es.  $H_2O$   $F_{adesive}$  e  $F_{coesive}$  combinate fino a quando si equilibrano con le g

→ convesso es. Hg prevalgono  $F_{coesive}$

### $H_2O$

molecola piegata e altamente polare → formaz. 4 leg. H con molecole vicine

① grande potere solvente (x polarità e capacità leg. H)

② elevata capacità termica specifica (misura della quantità di C assorbita da una sostanza per un dato aumento di T)

- $M$  (in molane gas)  $M = \frac{dRT}{P} = \frac{mRT}{VP}$
- peso molecolare medio  $\bar{M} = X_1 M_1 + \dots + X_m M_m$   $\bar{M}_{ARIA} = 0,2 M_{O_2} + 0,8 M_{N_2}$

Legge delle P parziali di Dalton

Ogni gas presente in una miscela esercita una pressione parziale, cioè una parte della P totale della miscela, uguale alla P che eserciterebbe se il gas fosse presente da solo nel recipiente  $\Rightarrow$  per una miscela di gas non reagenti, la  $P_{TOT}$  è uguale alla somma delle P parziali dei singoli gas  $P_{TOT} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_m$

Es. 2 gas, A, B, in un recipiente di volume V  $P_A = \frac{M_A RT}{V}$   $P_B = \frac{M_B RT}{V}$   
 $P_{TOT} = \frac{(M_A + M_B) RT}{V} = P_A + P_B$

$$\frac{P_A}{P_{TOT}} = \frac{M_A RT/V}{(M_A + M_B) RT/V} = \frac{M_A}{M_A + M_B} = X_A$$

$$[P_i = X_i P_{TOT}]$$

Il vapore acqueo che si miscela con il gas fornisce una parte della P parz., detta P di vapore, che dipende soltanto dalla T dell'acqua.

Teoria della cinetica molecolare dei gas (Maxwell e Boltzmann)

Spiega il comportamento macroscopico dei gas dal punto di vista molecolare

- 1) Le molecole possiedono una m, ma hanno V trascurabile e sono separate tra loro a grande distanza  $\Rightarrow$  comprimibilità
- 2) Le particelle si muovono di moto rettilineo casuale continuo, tranne quando urtano tra loro o con le pareti
- 3) urti elastici  $\Rightarrow K_{TOT}$  costante (le particelle si scambiano E, ma non ne dipendono)   
 $\Rightarrow$  tra 2 urti consecutivi le particelle non si influenzano (impul. da al. tra gas)

2)  $P = \frac{F}{S}$  derivato dalla somma delle variazioni della quantità di moto (p) di una particella durante ogni singolo urto

2)  $\downarrow$  2° legge di Newton = ad ogni variazione di p in un sistema corrisponde F

e in relaz. a:  $\downarrow$  F di urti inters.  $\Rightarrow$   $\rightarrow F$  variazione vettoriale  $\rightarrow$  modulo =, ma verso e direzione opposti

$\Delta p = \frac{1}{3} \frac{N \cdot m \cdot v_{media}^2}{e}$  lato contenitore cubico

$P = \frac{F}{e^2}$   $F = P \cdot e^2$   $\Delta p = F$

$P \cdot e^2 = \frac{1}{3} \frac{N \cdot m \cdot v_m^2}{e}$   $P \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot v_m^2 = RT$

$v = \frac{1}{2} m v^2 \rightarrow$  moltiplica e di vido x 2



Legge di Graham → ad una data T e P, il gas più leggero effonde più velocemente perché la velocità più probabile delle sue molecole è  $\bar{v} >$ , quindi fugge un  $> m_e$  di molecole per unità di t es  $\left\{ \begin{array}{l} \text{He} + \text{veloce} \\ \text{O}_2 + \text{lento} \end{array} \right.$

è usata per trovare M di un gas sconosciuto confrontando la sua v di effusione con quella di un gas noto

**Diffusione** ⇒ graduale mescolamento delle molecole di un gas con le molecole di un altro in virtù delle loro proprietà cinetiche

$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$  le molecole più leggere hanno  $\bar{v} >$  e quindi percorrono un cammino  $>$  in un certo intervallo di t

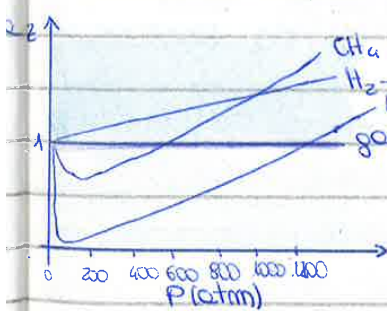
**GAS REALI: deviazioni dall'idealità**

Bisogna correggere l'equazione di stato dei gas per spiegare il comportamento reale (gas non puntiformi e interazioni tra le particelle).

Gas  $\left\{ \begin{array}{l} \text{alta T} \\ \text{basso P} \end{array} \right. \Rightarrow$  comportamento ideale

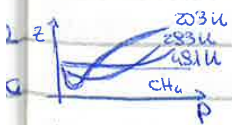
deviazione sempre  $>$  al decrescere della T fino a T di liquefazione

Il **fattore di comprimibilità** è definito come  $z = \frac{PV}{RT}$  (per una mole di gas)



$z > 1$  (P elevate) effetto volume molecolare (F repulsive)  $V_{libero} < V_{recipiente}$   
 a seconda delle polarità e della M  
 $z < 1$  (P moderate) effetto attrazioni intermolecolari (F di dispersione quasi nulle)  
 $z = 1$  gas ideale

Per la  $P \rightarrow 0$  tutti i gas si comportano idealmente



La diminuzione della T rallenta le molecole, che vengono attratte dalle molecole vicine fino a condensare il gas in liquido

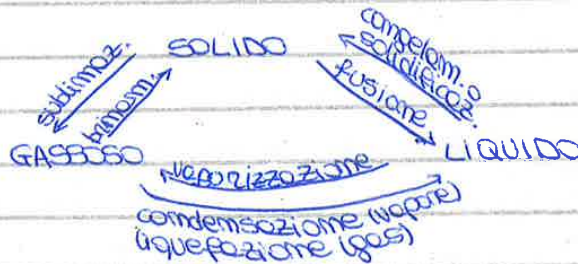
Un gas raggiunge un minimo dove interviengono le F repulsive che riporto

ma  $z$  in risalita il gas è più comprimibile di quanto sarebbe se si comportasse idealmente  
 se stessa P, ma  $\neq T$  la curva ha il minimo + accentuato a T  $<$

T di Boyle ⇒ agitazione termica per cui non interviene più deviaz. vengono più le F attrattive ⇒ dall'ideal.

**ENTALPIA** = grandezza estensiva del calore svolto a P cost.

- ⊖ nei processi esotermici (liberazione di  $\epsilon$ )
- ⊕ nei processi endotermici (richiesta di  $\epsilon$ )



endotermici  $\Rightarrow$  fusione, evaporazione, sublimazione

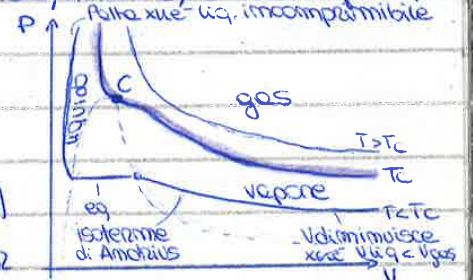
esotermici  $\Rightarrow$  solidificazione, liquefazione

La variazione di entalpia per mole è misurata alla  $P = 1 \text{ atm}$  e  $T$  della trasformazione (es. calore di vaporizzaz./fusione = in modulo, ma con segno opposto a  $\Delta H$  di condensazione e solidificazione)

**vaporizzazione** = da stato liquido a aeriforme

- EVAPORAZIONE  $\Rightarrow$  avviene in modo lento e interessa solo gli strati superficiali di
- EBOLLIZIONE  $\Rightarrow$  avviene in modo veloce e interessa l'intero m del liquido ( $T_{\text{ens. vap.}} = P_{\text{est}}$ ) ad una det.  $T$  e  $P$

L'evaporazione avviene a tutte le  $T$ , ma con  $\neq I$  ( $\propto$  per  $T$  per aumento  $n$  molecole). La quantità di particelle che evaporano dipende, inoltre, dalla superficie libera del liquido. Se l'evaporazione avviene in ambiente chiuso, si raggiunge una condizione di equilibrio tra il liquido e il vapore (no di particelle che vaporizzano = no di particelle che si liquefanno)  $\Rightarrow$  vapore è saturo a  $P =$  tensione di vapore ( $\neq$  per



ogni liquido, aumenta con la  $T$ , ma è indep. dalla  $m \rightarrow$  misura la volatilità)

Ogni sistema gassoso è caratterizzato da una **temperatura critica**:

- aeriforme o  $\left\{ \begin{array}{l} T < T_c \text{ VAPORE} \rightarrow \text{può essere liquefatto aumentando } P \\ T > T_c \text{ GAS} \rightarrow \text{non può essere liquefatto} \end{array} \right.$  Finintermolec.

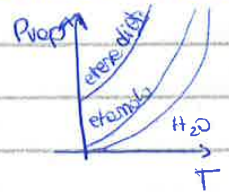
La **pressione critica** è la  $P$  minima che deve essere esercitata per oltre

La P di vapore di una sostanza dipende dalla T direttamente e inversamente dalle F intermolecolari. La P di vapore varia in modo esponenziale al crescere della T.

$$\left( \frac{n}{n_{tot}} = \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \right)$$

$E_a$  di una molecola

modo esponenziale al crescere della T.



All'equilibrio  $v_{vap} = v_c$

$$c_1 e^{-\Delta H_{vap}/RT} = c_2 P$$

$$P = c_3 e^{-\Delta H_{vap}/RT} \quad \text{con } c_3 = \frac{c_1}{c_2}$$

$$\Rightarrow \ln P = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + C$$

equazione di Clausius-Clapeyron

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

↳ da: l'inclinazione (coeffic. angolare) ≠ per ogni sostanza

più è basso il  $\Delta H$  di vaporizzazione + sana alta la P di vapore ad una certa T

**Il punto di ebollizione** è la T alla quale  $T_{ens} \text{ di vap. liq.} = P_{est}$ . (es. equilibrio all'interno della palla con la pressione atmosferica che se non imploderebbe subito). Raggiunta la  $T_{ebulliz}$ . essa rimane costante fino a che tutte le molecole non sono evaporate, perché il calore fornito viene utilizzato per vincere le interazioni molecolari

$T_{eb} \rightsquigarrow$  altitudine perché varia la  $P_{est}$  (varia la T a cui  $T_{vap} = P_{est}$ )

se  $P \uparrow \Rightarrow$  allora  $\Rightarrow$  anche  $T_{eb}$

Il punto normale di ebollizione è la T a cui un liquido bolle quando  $P_{est} = 1 \text{ atm}$

**Il punto di fusione / congelamento** è la T a cui le fasi solide e liquide coesistono all'equilibrio. Il calore molare di fusione ( $\Delta H_{fus}$ ) è l'E mec. per fondere 1 mole di una sostanza solida al suo punto di congelamento.

**Il punto di sublimazione / bruciamento** è la T a cui le fasi solide e vapore coesistono all'equilibrio. Il calore molare di sublimazione ( $\Delta H_{sub}$ ) è l'E mec. per sublimare 1 mole di un solido.

Es. iodio solido in eq. con il suo vapore - sublima in condiz. ~ c.n. (non passa per lo stato liquido)

## SOLUZIONI

soluzione = miscela omogenea di più composti chimici

Il **soluto** (componente presente in < quantità) si scioglie nel **solvente** (componente più abbondante). "Il simile scioglie il simile" => sostanze con tipi simili di Fmolecolari si sciolgono l'una nell'altra (quando un soluto si scioglie in un solvente le interazioni soluto-soluto < soluto-soluto / solvente-solvente vengono sostituite da interazioni soluto-solvente => per questo affinché possa avvenire il passaggio in soluzione l'intensità delle interazioni delle essenze confrontabile)

- ⊕ ione-dipolo  
legame H  
dipolo-dipolo  
ione-dipolo ind.  
dipolo-dip. ind.  
di dispersione
- ⊖

Es. metallo e  $H_2O \rightarrow$  leg. H  
-> le 2 sost. sono **miscibili**

↓  
solubili l'una nell'altra in quel  
stesso rapporto

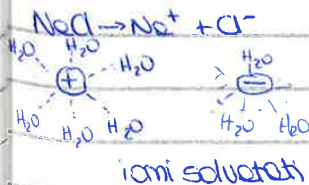
La **solubilità** (s) di un soluto è la quantità massima di soluto che si scioglie in una quantità fissa di un particolare solvente ad una data T.

"diluito" e "concentrato" = termini qualitativi per designare quantità relative di soluto.

- ① soluz. gassose => miscela gassose sempre omogenee; i gas sono miscibili in tutte le proporzioni
- ② soluz. liquide => gas, solidi o altri liquidi sciolti in un liquido (solvente) es.  $O_2$  in  $H_2O$
- ③ soluz. solide => es. leghe metalliche => miscela omogenea [lo stato fisico del solvente determina quello della soluz.]

### Forze ione-dipolo

Quando un sale si scioglie, ogni ione attrae l'estremità carica di segno opposto del dipolo  $H_2O \rightarrow$  F attrattive che demoliscono la struttura del cristallo. Attorno alle prime molecole d'acqua legate allo ione si legano con legame H altre molecole di  $H_2O$  a formare **sfera di idratazione** (o di solvatazione)



se solvente =  $H_2O$

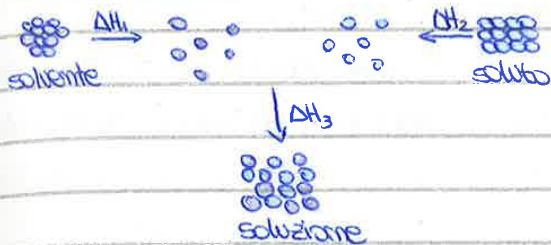
dipende dalla q nucleare effettiva dello ione ovvero dalla q dello ione e dal suo raggio ionico (se > allora la F di idrataz. e <)

una particella di soluto si circonda di particelle di solvente



$H^+$  (liberato da sost. acide in  $H_2O$ ) è sempre idratato in modo che la sfera di idratazione lo stabilizzi (sempre dovuto a causa di q alta)

Solubilizzazione



\* vincere attraz. intermolec.

- $\Delta H_1^{\oplus}$  endotermico sol. agg. + calore  $\rightarrow$  sol. sep.
- $\Delta H_2^{\oplus}$  endotermico soluto agg. + calore  $\rightarrow$  soluto sep.
- $\Delta H_3^{\ominus}$  esotermico soluto + sol.  $\rightarrow$  soluz. + cal.

$$\Delta H_{soluz.} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

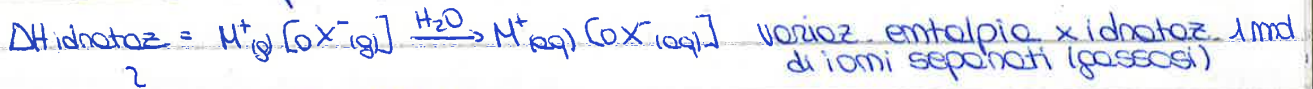
$\Delta H =$  variaz. ENTALPIA  $\Rightarrow$  f. di stato che indica la variazione di calore associata alla formazione della soluzione

Dissoluz. composti ionici

$\Delta H_{solvente} + \Delta H_{mescol.} = \Delta H_{solvatazione} =$  calore di idratazione se avviene in  $H_2O$

$$\Delta H_{soluz} = \Delta H_{soluto} + \Delta H_{idrataz.}$$

La rottura dei legami H dell'acqua nella dissoluzione di un solido ionico è compensata dalla formazione di F ione-dipolo forti  $\Rightarrow$  l'idratazione di uno ione è sempre esotermica



densità di q dello ione (q riferita al suo volume)  
 $>$ , più  $e^-$  meg.  $\Delta H_{idr.}$  ( $<$  è la d. a cui si possono avvicinare e  $>$  è l'attrazione)

ⓐ ioni con q 2+ hanno  $\Delta H_{idrat.} >$  di ioni con q 1+

ⓑ lungo un gruppo  $\Delta H_{idr.}$  diminuiscono (q cost., ma z ionico aumenta; densità di q diminuisce)

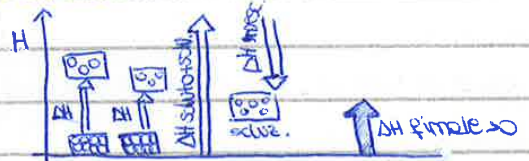
$$\Delta H_{soluz.} = - \Delta H_{reticolare} + \Delta H_{idrat.}$$

- E nec. a separare un solido ionico

Se devo giudicare quando il modulo di  $\Delta H$  (calore prodotto quando si scioglie) e poi il segno  $\rightarrow$  se vi è un aumento di disordine il processo è spontaneo

Utilizzando un approccio ~ a quello per il ciclo di Born-Haber

La dissoluzione del nitrato di ammonio è endotermica (ghiaccio istantaneo); se invece lo stato finale è più basso di quello in, il sistema è esotermico.



La solubilità dei gas in  $H_2O$  diminuisce all'aumentare della  $T$



Quando la  $T$  aumenta, aumenta  $u$  delle particelle in soluz. permettendo alle particelle di gas di rimanere facilmente le  $F$  deboli e di tornare nella fase gassosa (il gas tende a sfuggire al liquido).



è un corpo di fondo  
in soluz. per cui la  
sua concentrazione è

$$d = \frac{\text{mol } CaCO_3}{V \text{ CaCO}_3}$$

ed è cost. anche se  
aumentato o diminuisce  
la quantità

$\rightarrow$  reagisce con acidi che liberano  
nesso  $H^+ CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$   
 $HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$

gli anticalcarei contengono  
acidi

devo agire sugli ioni in soluz.  
solitamente (diminuendo la  
concentrazione) per perturbare  
l'equilibrio

portando  
via un prodotto  
il sistema  
me produce  
altro con  
sommato  
 $CaCO_3$

se perturbo l'equilibrio un sistema  
all'equilibrio cerca di minimizzare  
l'effetto spostando l'eq. a dx o a sx.

### Effetto P su solubilità

scorso su solidi e liquidi (praticamente incompressibili), alto su gas.



se aumenta  $P$ , diminuisce  $V$  e le particelle gassose urtano più  
e frequentemente contro la sup. libera del liquido  $\rightarrow$  il n° di partic.  
che entrano è  $>$  di quelle che escono  $\rightarrow$  si scioglie altro gas per ridurre  
la perturbazione all'equilibrio. (La reaz. si sposta verso dx)



La solubilità di un gas aumenta nel momento in cui la  $P$  parziale del  
gas sul liquido aumenta

$$S_{\text{gas}} = K_{H,i} \times P_{\text{gas}} \quad \text{legge di Henry}$$

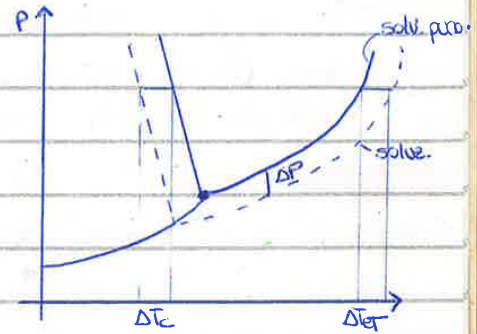
cost. di Henry

Se un componente viene miscchiato con un altro la sua  $T$  di vapore dimi-  
nuisce (tanto più scende, tanto più sta aumentando la concentrazio-  
ne molare dell'altro)

soluz. ideali  $\rightarrow$  se le  $P_{\text{vaz.}}$  sono prop. alla loro fraz. molare (legge di Raoult)  $\rightarrow P_i = x_i P_i^0$   
 $P_{\text{tot}} = P_A + P_B$  (Dalton) A  $T$  cost se B ha  $T_{\text{vaz.}}$  di vap. alta  
è la componente più volatile (ha tendenza a passare allo stato vapore)

innalzamento T di ebollizione e abbassamento T di congelamento

La T di ebollizione di una soluzione è più alta di quella del solvente puro perché la P di vapore di una soluzione è < di quella del solvente puro per cui ha bisogno di una > T per uguagliare la P esterna.



Innalzamento ebullioscopico

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m \cdot i$$

cost. che dipende dalla natura del solvente

coefficiente di Van't Hoff  
ioni provenienti da ogni  
unità formula

$$i = [1 + \alpha(m-1)]$$

grado di  
dissociazione  
(= 1 x elettroliti  
forti)

m° di ioni in cui  
si dissocia la  
molecola

- elettroliti forti → i = m
- non elettroliti → i = 1

< perché la P vap. soluz.  
è < di quella del  
solvente

Abbassamento crioscopico

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m \cdot i$$

Alla T di solidificazione P vap. soluz. = P vap. solvi. puro  
solo il solvente solidifica, il soluto rimane  
in soluzione rendendola più concentrata

Pressione osmotica

Proprietà applicata solo alle soluzioni acquose quando 2 soluzioni di differenti concentrazioni sono separate da una membrana semipermeabile (lascia passare H<sub>2</sub>O, ma non il soluto) ⇒ processo detto OSMOSI



flusso netto di H<sub>2</sub>O dall'esterno all'interno della soluzione aumenta il V della soluzione e diminuisce la sua concentrazione.

La Δh nei 2 tubi all'equilibrio crea una P che finisce per equalizzare il flusso di solvente in entrambi i versi ⇒ la P osmotica (π) è la P applicata necessaria per impedire l'aumento di volume

$$\pi = \frac{n \text{ soluto}}{V \text{ soluzione}} RT$$

→ la sua entità dipende  
dalla concentrazione

Due soluz. che hanno la stessa P osmotica sono dette ISOTONICHE

## SOLIDI

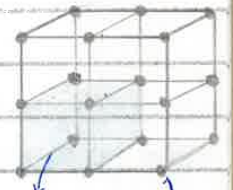
① **solidi cristallini**  $\Rightarrow$  forma ben definita, particelle (atomi, molecole o ioni) in una disposizione ordinata di ordine a lungo raggio, si ha un impaccamento di piani reticolari (immaginato tramite i raggi x perché hanno  $\lambda$  compatibile con la d tra i piani reticolari). Le sup. piane dette **facce cristalline** sono orientate le une rispetto alle altre secondo angoli ben definiti. Hanno p. di fusione definiti.

② **solidi amorfi**  $\Rightarrow$  Hanno un ordine a corto raggio, ovvero sono costituiti da piccoli domini ordinati in uno stato di disordine ( $\bar{L} + veloce$ ). Presentano assenza di netta transizione di fase. Es. gomma e vetro (liquido sottoraffreddato  $\rightarrow$  catene di atomi di Si e  $O_2$  non si orientano abbastanza rapidamente e solidificano in un'acozzaglia).

Le particelle in un solido cristallino formano una disposizione regolare detta **reticolo cristallino** (costituito da tutti i punti con vicini identici).

La **cella elementare** è l'unità strutturale ripetitiva di un solido cristallino (la parte più piccola ripetuta in tutte e 3 le direzioni).

Il **numero di coordinazione** di una particella in un cristallo è il n° di primi vicini che la circondano. Ogni cella elementare ha degli elementi di simmetria (assi di rotazione, piani di riflessione, centri di simmetria).



In natura si distinguono 7 sistemi cristallini: cubico, tetragonale, rombico, trigonale, ESAGONALE, monoclino, triclino.  $\frac{\text{atomi}}{\text{V cristallo}} = \frac{\text{atomi}}{\text{interst.}}$

Nel sistema cubico esistono 3 tipi di celle elementari:

① **cubica semplice**  $\rightarrow$  8 particelle ai vertici di un cubo che si attraggono e si toccano lungo i lati del cubo, ma non lungo le diagonali. Il n° di primi vicini di ogni particella è 6; 4 nel suo stesso strato, 1 in quello sup. e 1 in quello inf.  
 $\frac{1}{8} \text{ atomo} \cdot 8 \text{ vertici} = 1 \text{ atomo}$



## Tipi di solidi cristallini

① **ATOMICI** ⇒ singoli atomi tenuti insieme da F di dispersione con T di fusione e ebollizione basse che crescono al crescere della M  
es. gas nobili

② **MOLECOLARI** ⇒ aggregati di molecole tenute insieme da F intermolecolari; proprietà fisiche che dipendono dal tipo di F, ma in generale < durezza e punti di fusione bassi

③ **COVALENTI RETICOLARI** ⇒ atomi legati covalentemente (leg. direzionale).  
durezza, rigidità e elevati punti di fusione ed eboll.  
Es. silicati, grafite, diamante

④ **METALLICI** ⇒ cationi metallici circondati da un mare di e<sup>-</sup> (F potenti)  
cristallizzano in una delle 2 strutture a impac. compatto  
e<sup>-</sup> delocalizzati ⇒ elevata conduttività elettrica e termica, durezza, duttilità e malleabilità

- esag. compatto Mg, Zn, Co
  - cubico compatto Cu, Ag, Pb
  - cubico a corpo centrato Fe, Na, K
- esagonale hcp  
 cubico (spazio vuoto) ← tetraedriche  
 ottaedriche (tra 6 atomi alla stessa d)

Le leghe metalliche possono essere

- └ interstiziali → se atomi di dim. molto + piccole (es. C)
- └ sostituzionali → se atomi di dim. ~

⑤ **IONICI** ⇒ F elettrostatiche attrattive tra ioni di q opposta, e repulsive tra ioni con la stessa q (attraz. coulombiane → inversam. prop. alla d<sup>2</sup>) ⇒ per massimizzare le attrazioni il + piccolo dei 2 ioni giace negli spazi (buchi) formati dall'impaccamento di quello più grande. Il n° di coordinaz. e<sup>-</sup> dato dal n° di ioni vicini. La cella elementare ha lo stesso rapporto cati/ani/ioni della formula empirica.

$\frac{r_c}{r_a}$  cationico  
 $\frac{r_c}{r_a}$  anionico

Sono duri, friabili, con elevati p. di fusione e isolanti (calore e elettricità)

• imp. cubico semplice es. CsCl  $0,73 \leq \frac{r_c}{r_a} \leq 1$

• imp. cubico compatto es. NaCl  $0,414 \leq \frac{r_c}{r_a} \leq 0,73$  - Na<sup>+</sup> cubico ottaed.

### Difetti lineari

causano distorsioni reticolari attorno ad una linea e si creano durante la solidificazione dei cristalli, ma principalmente nella deformazione plastica. Avviene una dislocazione solo su una porzione di cristallo, non su tutto

⇒ distorsione

- o vite → un pezzo ruotato in un verso, un pezzo nel verso opposto
- o spigolo (o a cuneo)

### Difetti di superficie

La superficie è in generale una zona di difetto

materie → monocristallini ⇒ molto rari

↳ policristallini ⇒ molti cristalli detti grani orientati in modo casuale → al confine tra essi vi è una zona di difetto + tensionata

BORDO DI GRANO = interfaccia di separazione tra due cristalli aventi la stessa composizione, ma ≠ orientaz. cristallograf.



x avere un n° di siti esposti + elevato

↓  
NANOPARTICELLE

Il  $w$  e il  $q$  non sono  $f$  di stato perché dipendono da come è avvenuta la trasformazione → per un sist. non isolato  $\Delta E = E_f - E_i = q + w$

Unità di misura dell'E   
 - Joule (J)  $1 J = 1 \frac{kg \cdot m^2}{s^2}$    
 - caloria (cal)  $1 cal = 4,18 J$    
 $< 0$  uscente nel sistema   
 $> 0$  entrante

la loro PV  $\Rightarrow$  tipo di lavoro in cui un V varia contro una P esterna

L'E è una  $f$  di stato perché dipende solo dallo stato attuale del sistema (m, P, V, T).

$\Rightarrow \Delta E$  può avvenire mediante innumerevoli combinazioni di  $q$  e  $w$ , ma la  $\Delta E$  complessiva sono sempre la stessa.  $q+w = \text{cost}$  anche se  $q$  e  $w$  variano

Anche la P e il V sono  $f$  di stato

Generalmente nelle reazioni chimiche il  $w$  compare come  $w$  compiuto dal sistema sull'ambiente (neg.  $\rightarrow$  espansione) o come  $w$  compiuto sul sistema per effetto di una P est. (pos.  $\rightarrow$  compressione)

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

$$w = F \cdot s \quad P = F/A$$

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

$$w = P \cdot A \cdot s = P \cdot \Delta V$$

compress.   
 expans.

$$[H = E_{int.} + PV]$$

$$\Delta H = E_{int.} + P \Delta V = \text{calore di reazione a P costante } (q_p)$$

Per noi il calore di reazione sarà sempre l'entalpia di reazione perché P cost.

$\Delta E + P \Delta V = q_p = \Delta H \Rightarrow$  la  $\Delta H$  è uguale alla quantità di  $q$  acquistata o ceduta a P costante

endotermica (assorbim. di  $q$ )

esotermica (svolgimento di  $q$ )

P cost  $\Delta H = H_{prod.} - H_{reag.} > 0$

$\Delta H = H_{prod.} - H_{reag.} < 0$

V cost  $\Delta E = E_{prod.} - E_{reag.} > 0$

$\Delta E = E_{prod.} - E_{reag.} < 0$

Componente ent.  $\Delta H$  e  $\Delta E$

① reazioni senza gas (precipitaz., acido-base, ossid-riduz.)  $\rightarrow$  i liquidi e i solidi si

bisognano  $\Delta V$  piccolissimi  $\Delta H = \Delta E + P \Delta V \quad \Delta H \sim \Delta E$

② reazioni in cui  $\Delta n_{gas} = 0 \quad P \Delta V = 0 \quad \Delta H = \Delta E \quad \Delta S = 0$  entropia

③ reazioni in cui  $\Delta n_{gas} \neq 0 \quad P \Delta V \neq 0$ , ma  $q_p$  è molto  $>$  di  $P \Delta V$  per cui  $\Delta H \sim \Delta E$  ( $\Delta W$  molto piccolo rispetto a  $\Delta H \rightarrow$  si può approssimare)  $\Delta S \neq 0 \times$  transiz. di fase

esotermica me e' sfavonita, una endotermica favorita

Calore molare

Si definisce calore molare o capacita' termica molare a V cost ( $C_V$ ) la quantita' di calore mec. per elezione di 1°C la T di una mole di sostanza

in un processo a V cost  $C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T}$

... a P costante ( $C_P$ ) la quantita' di calore mec. per elezione di 1°C la T di una mole di sostanza in un processo a P cost  $C_P = \frac{\Delta H}{\Delta T}$

$C_P > C_V$

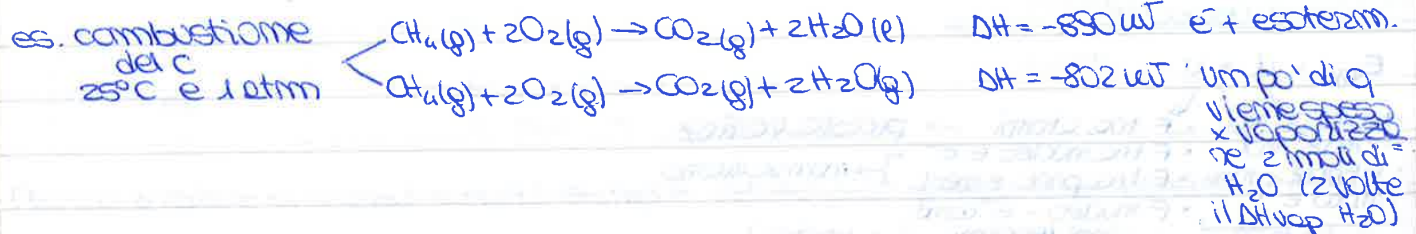
capacita' termica =  $\frac{q}{\Delta T}$  (cap. di assorbire calore ≠ per ogni sost.)

calore specifico =  $\frac{q}{m \cdot \Delta T}$

calore spec. molare (c) =  $\frac{q}{n \cdot \Delta T}$

Entalpie di reazione

~ P, T e stato in cui si trovano i reagenti e i prodotti



Conviene definire uno stato standard convenzionale

- gas gas puro comp. ideale
  - liquidi liquido puro
  - soluto in soluz. concentraz. 1 mol/l
  - solidi solido puro
- } P = 1 atm

⇒  $\Delta H^\circ$  entalpie standard di reazione se tutti i componenti in stato standard sono molarari se riferite ad 1 mole

Calorimetro

dispositivo x misurare q rilasciato o assorbito durante un processo fisico o chim.

⊙ a P cost trova  $\Delta H$

⊙ a V cost (bomba calorimetrica) trova  $\Delta E$

$$\Delta S_{\text{sist.}} = \mu \ln \frac{W_e}{W_i} = \mu \ln z^{NA} = 5,46 \text{ J/K} \quad (\text{per una mole } \times 2 \text{ palloni di Neon})$$

② metodo - scambi di calore

$$\Delta S = \frac{q_{\text{revers.}}}{T} \quad \text{in un processo lentissimo tanto che la sua direzione (dato che è sempre in equilibrio) può essere invertita da una perturbaz. infinitesima}$$

es. Neon con sabbia  $\rightarrow$  se togliamo/aggiungiamo un grammo di sabbia alla volta durante espansione/compressione infinitesime

### 2° principio della termodinamica

L'entropia di un sistema isolato aumenta in un processo spontaneo e rimane invariata in un processo all'equilibrio

Tutte le trasformazioni avvengono spontaneamente nella direzione che aumenta l'entropia dell'universo; essa tende ad aumentare continuamente.

### 3° principio della termodinamica

L'entropia di una sostanza perfettamente cristallina è 0 alla  $T=0$  assoluta

$$S = \mu \ln W = 0$$

$\rightarrow$  tutte le particelle hanno  $E_{\text{min}}$  e possono essere disposte in 1 solo modo

Es. dissoluzione sale in  $H_2O$  pura  $\rightarrow +\Delta S$  gli ioni si separano  
di solido  $S_{\text{soluz}} > S_{\text{solvente}} + S_{\text{sol. ionico}}$   $-\Delta S$  molecole  $H_2O$  attorno agli ioni

Es. etanolo in  $H_2O \rightarrow$  leg. H intermolecolari  $\rightarrow$  la loro libertà di mov. varia poco  $\rightarrow \Delta S$  picc.

Es. gas (es.  $O_2$ ) in  $H_2O \rightarrow \Delta S$  (diminuz.) molto grande

Es. con l'aumentare della  $T$  aumenta  $W \rightarrow$  aumenta  $S$  nelle trans. di stato (graduale aumento entro una fase e improvviso aumento durante transiz.)

Si possono determinare sperimentalmente le entropie molar standard di una sostanza a  $25^\circ C$  e  $1 \text{ atm}$   $S^\circ = \frac{J}{\text{mol} \cdot K}$

- $S^\circ$  standard di un elemento non è 0
- sost. con strutture rigide e compatte hanno  $S^\circ$  standard minori
- a parità di stato di aggregazione  $S^\circ$  aumenta con la complessità della molecola
- $S^\circ$  aumenta all'aumentare della  $T$

$\Delta G > 0$  spontanea  
 $\Delta G = 0$  all'equilibrio  
 $\Delta G < 0$  non spontanea (spontanea nella direzione inversa)

$\Delta H > 0$  (eudoterm.)  $\Delta S > 0$  se  $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$   
 $\Delta H < 0$  (esoterm.)  $\Delta S > 0$  ad ogni T  
 $\Delta S < 0$  se  $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$

$\Delta G^\circ$  non spontanea (spontanea nella direzione inversa)  $\Delta H > 0$  (eudot.)  $\Delta S < 0$   
 L'E libera standard di reazione ( $\Delta G^\circ_{\text{reazione}}$ ) è la variazione per una reazione che si verifica in condizioni standard

$$\Delta G^\circ_{\text{reaz.}} = \sum \Delta G^\circ_{\text{form.}}(\text{prodotti}) - \sum \Delta G^\circ_{\text{form.}}(\text{reagenti})$$

L'E libera standard di formazione ( $\Delta G^\circ_f$ ) è la variazione di E libera che si verifica quando 1 mole del composto si forma dai suoi elementi costituenti nelle loro forme stabili allo stato standard di riferimento (1 atm, 25°C, 1 M)

$\Delta G^\circ_f$  di qualsiasi elemento è 0.

### ΔG e W

- ① Per una trasformazione spontanea  $\Delta G = -W_{\text{max}}$  (si ottiene dal sistema con la trasformazione)
- ② // non spontanea:  $\Delta G = W_{\text{min}}$  (che si deve compiere sul sistema per far avvenire il processo)

### Temperatura

Di solito  $\Delta H$  molto  $>$  di  $T\Delta S$ , ma la T a cui avviene una reazione ne influenza la spontaneità.

- ①  $\Delta H$  e  $\Delta S$  con segni opposti - reazione spontanea a tutte le T o nessuna T
- ②  $\Delta H < 0$   $\Delta S < 0$   $\Delta H$  favorisce spontaneità,  $-T\Delta S$  no  $\Rightarrow \Delta H$  deve essere  $>$   $-T\Delta S$   
 cioè avviene solo a T basse
- ③  $\Delta H > 0$   $\Delta S > 0$   $\Delta S$  favorisce spontaneità,  $\Delta H$  no  $\Rightarrow -T\Delta S$  deve essere  $>$   $\Delta H$  per rendere  $\Delta G < 0$ ; cioè avviene solo a T alte

$\Rightarrow$  si può determinare la T alla quale si passa dall'impossibilità di un processo ( $\Delta G > 0$ ) alla sua spontaneità ( $\Delta G < 0$ )

Ponendo  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$  si determina la T alla quale la reazione è all'equilibrio ovvero la  $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$  a cui la reazione diventa spontanea

$\Delta G > 0$  spontanea  $\Delta H > 0$  (eudoterm.)  $\Delta S > 0$  se  $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$   
 $\Delta G = 0$  all'equilibrio  $\Delta H < 0$  (esoterm.)  $\Delta S > 0$  ad ogni T  
 $\Delta S < 0$  se  $T < \frac{\Delta H}{\Delta S}$

$\Delta G < 0$  non spontanea (spontanea nella direz. inversa)  $\Delta H > 0$  (eudot.)  $\Delta S < 0$

L'E libera standard di reazione ( $\Delta G^\circ_{\text{reazione}}$ ) è la variazione per una reazione che si verifica in condizioni standard

$$\Delta G^\circ_{\text{reaz.}} = \sum \Delta G^\circ_{\text{form.}}(\text{prodotti}) - \sum \Delta G^\circ_{\text{form.}}(\text{reagenti})$$

L'E libera standard di formazione ( $\Delta G^\circ_f$ ) è la variazione di E libera che si verifica quando 1 mole del composto si forma dai suoi elementi costituenti nelle loro forme stabili allo stato standard di riferimento (1 atm, 25°C, 1 M)

$\Delta G^\circ_f$  di qualsiasi elemento è 0.

### $\Delta G$ e $W$

- ① Per una trasformazione spontanea  $\Delta G = -W_{\text{max}}$  (si ottiene dal sistema con la trasform.)
- ② " non spontanea:  $\Delta G = W_{\text{min}}$  (che si deve compiere sul sistema per far avvenire il processo)

### Temperatura

Di solito  $\Delta H$  molto  $>$  di  $T\Delta S$ , ma la T a cui avviene una reazione ne influenza la spontaneità.

- ①  $\Delta H$  e  $\Delta S$  con segni opposti - reazione spontanea a tutte le T o nessuna T
- ②  $\Delta H < 0$   $\Delta S < 0$   $\Delta H$  favorisce spontaneità,  $-T\Delta S$  no  $\Rightarrow \Delta H$  deve essere  $>$   $-T\Delta S$  cioè avviene solo a T basse
- ③  $\Delta H > 0$   $\Delta S > 0$   $\Delta S$  favorisce spontaneità,  $\Delta H$  no  $\Rightarrow -T\Delta S$  deve essere  $>$   $\Delta H$  per rendere  $\Delta G < 0$ ; cioè avviene solo a T alte

$\Rightarrow$  si può determinare la T alla quale si passa dall'impossibilità di un processo ( $\Delta G > 0$ ) alla sua spontaneità ( $\Delta G < 0$ )

Ponendo  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$  si determina la T alla quale la reazione è all'equilibrio ovvero la  $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$  a cui la reazione diventa spontanea

Quando A e B si trasformano nei prodotti e perché si sono rotti i legami → sono avvenuti urti, collisioni tra molecole.

Le molecole si urtano continuamente per la  $U(r)$ , ma la > parte degli urti sono inefficaci e non otteniamo le molecole A e B; se invece  $U > U_{soglia minima}$  permette di cambiare U → trasformazione di U in U e allontanarsi di atomi (i legami si staccano fino alla rottura) → formazione nuovo legame con abbassamento di U. E di attivazione =  $U_{soglia min}$

Se voglio aumentare u per farle superare l'E attivaz. e far partire la reaz. posso aumentare T.

Ogni reazione ha la propria velocità caratteristica, che è determinata dalla natura dei reagenti. Quattro fattori influenzano la v di una reazione:

① **concentrazione** ⇒ le molecole devono urtarsi per reagire e la frequenza degli urti è tanto maggiore quanto > è il n° di molecole presenti in un dato vol. La v di reazione è direttamente proporzionale alla concentraz. dei reagenti

② **stato fisico** ⇒ per urtarsi le molecole devono mescolarsi

• carattere omogeneo → gas > liquido > solido

• carattere eterogeneo (post ≠) → solidi (atomi interzi legami saturi / atomi alla sup. cenq. mo leg. x abbassare la loro E, ma ad un certo punto la sup. si satura e x quanto aumento concentraz. gas la reazione non accelera). Per risolvere il problema devo rendere le particelle del solido + piccole in modo da aumentare la sup. specifica ( $\frac{m^2}{g}$ ) e avere molti + siti attivi ⇒ + finemente e diviso un reagente solido o liquido > è l'area della sua sup. riferita all'unità di V e più veloce è la reazione.

③ **temperatura** ⇒ le molecole devono urtarsi con E sufficiente

All' aumentare della T aumenta sia il n° di urti in un dato intervallo di t, sia l'E delle collisioni ⇒ aumenta la velocità di reazione

④ **catalizzazione** ⇒ abbassa l'E di attivazione e non subisce reazioni chimiche



Si determiniamo le  $V_{stant.iniz.}$  mantenendo costanti le concentraz. di tutti i reagenti tranne uno

[NO]	[H <sub>2</sub> ]	V
6 · 10 <sup>-3</sup>	1 · 10 <sup>-3</sup>	20
6 · 10 <sup>-3</sup>	2 · 10 <sup>-3</sup>	40
6 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-3</sup>	60
1 · 10 <sup>-3</sup>	6 · 10 <sup>-3</sup>	3
2 · 10 <sup>-3</sup>	6 · 10 <sup>-3</sup>	12
3 · 10 <sup>-3</sup>	6 · 10 <sup>-3</sup>	27

$x = 1$

$y = 2$

$V = k [H_2] [NO]^2$

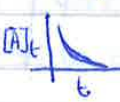
Leggi cinetiche integrate

A → prodotto reazioni del 1° ordine

$V = k [A] = -\frac{d[A]}{dt}$  se considero in funzione del t e uso il calcolo differenziale

$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad \int_{t_0}^{t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad \ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$

mod. in cui sta variando la concent. (mi dice la comp. ob. po un det. int. det)

decaimento di [A] di natura esponenziale 

calcolo di k ⇒

$\ln[A] = -k(t) + \ln[A]_0$   
 $y = mx + q$    $-k$  pendenza

stabilità isotopi radioattivi

Il tempo di dimezzamento ( $t_{1/2}$ ) è il tempo richiesto perché la concentrazione di un reagente diminuisca alla metà delle concentrazioni iniziali

Da esso si può risalire alla k

$t_{1/2} = t$  quando  $[A] = [A]_0 / 2$

$t_{1/2} = \frac{\ln([A]_0 / ([A]_0 / 2))}{k} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$

$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}$   $t_{1/2}$  e k sono inversam. prop. x reaz. di 1° ordine



reazioni del 2° ordine

A → prodotto  $V = k [A]^2 = -\frac{d[A]}{dt} \quad \frac{d[A]}{[A]^2} = -k dt \quad \int_0^t \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$

$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$



$t_{1/2} = t$  quando  $[A] = [A]_0 / 2$  non è più cost., ma dipende da concentraz.

$\frac{1}{[A]_0/2} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2} \quad t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

Una reazione reversibile ha 2  $E_a$

- $E_a(\text{diretta}) = E_{st. \text{attivato}} - E_{reag.}$
- $E_a(\text{inversa}) = E_{st. \text{attivato}} - E_{prod.}$

Un'efficacia  $\left\{ \begin{array}{l} E \text{ suffic.} \\ \text{orientaz. adatta} \end{array} \right. \cdot p$  (fattore di prob. di orientam.)

specie transitoria a max E potenziale  $\rightarrow$  molto breve (instabile)

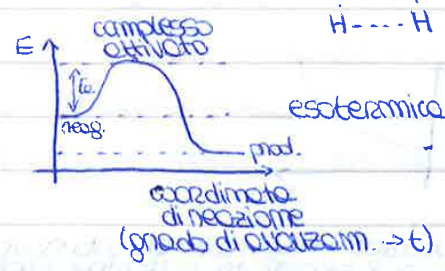
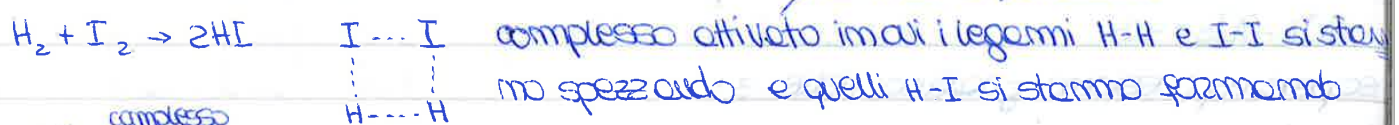


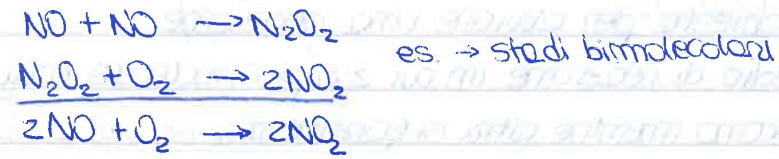
grafico che indica il modo in cui l'E potenziale evolve al decorrere della reazione

intermedio di reazione = specie che si forma in uno stadio e scompare nell'altro, ma  $t$  di vita decisamente  $>$  di complesso attivato

Meccanismi di reazione

Il processo globale di una reazione chimica può essere rappresentata a livello molecolare da una serie di stadi elementari o reazioni elementari; la loro sequenza che porta alla formazione dei prodotti è il meccanismo di reazione. Ogni stadio porta alla formazione di un intermedio di reazione che viene consumato nello stadio successivo.

Lo stadio elementare + lento determina la velocità della reazione globale



La MOLECOLARITÀ di una reazione è il n° di molecole reagenti in uno stadio elementare  $\rightarrow$  di solito è bassa (la reaz. avviene così come la scrivo)

- stadi  $\left\{ \begin{array}{l} \text{unimolecolari } A \rightarrow Z \quad v = k[A] \\ \text{bimolecolari } A+B \rightarrow Z \quad v = k[A][B] \\ \text{trimolecolari } 2A+B \rightarrow Z \quad v = k[A]^2[B] \end{array} \right.$

- la somma deve dare l'equazione globale
- lo stadio più lento deve coincidere con l'eq. cinetica della reazione globale