

APPUNTI DI CHIMICA

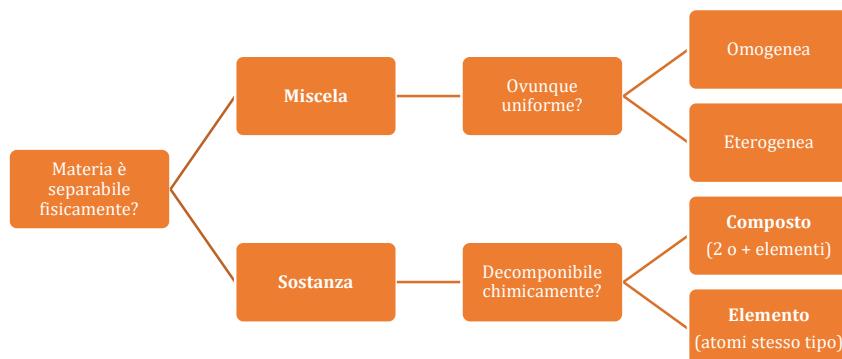
1. LA MATERIA

METODO SCIENTIFICO = insieme di procedure per spiegare i fenomeni naturali [da Galileo]:

Osservazioni [dati e leggi naturali] → Ipotesi → Esperimento → Teoria [Legge]

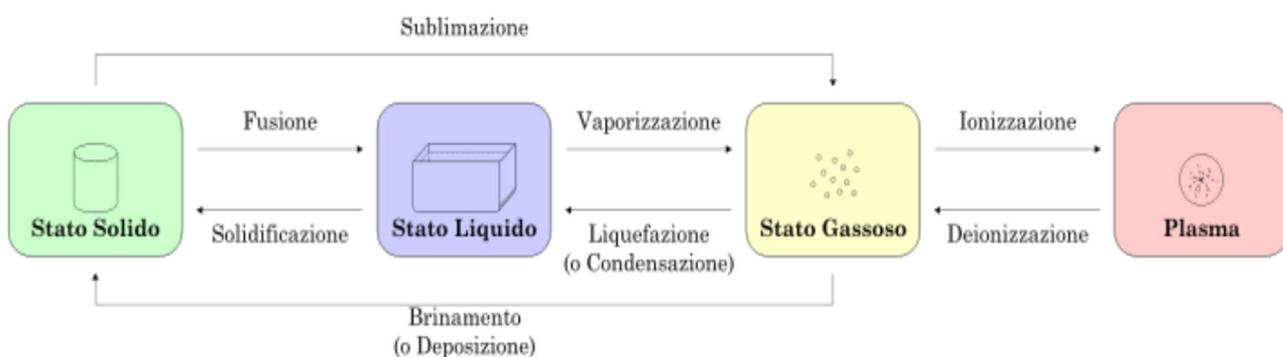
MATERIA (ciò che ha massa e volume):

- Composizione: descrive gli elementi e le loro proporzioni;
- Proprietà: Fisiche (proprie della sostanza) o Chimiche (interazioni / trasformazioni) e Extensive (dipendono dalla quantità del campione) o Intensive (non dipendono);



- Trasformazioni: Fisiche (modifica allo stato, non alla composizione) o Chimiche (Reazioni riassumibili con equazioni chimiche -> modificata la composizione). Le trasformazioni comportano una variazione di energia [ΔE].

CAMBI DI STATO (trasformazioni fisiche):



SISTEMA = spazio con tutta la materia ed energia in esso; può essere eterogeneo (costituenti proprietà diverse in alcuni punti del sistema di 10^{-6} cm) e omogeneo (o fase -> proprietà = ovunque).

2. ATOMO E TEORIA ATOMICA

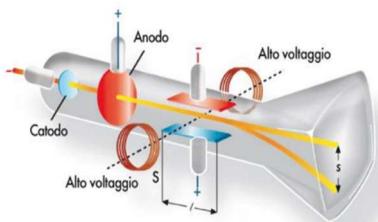
Percorso della teoria atomica:

- **LEGGE DELLA CONSERVAZIONE DELLA MASSA** (Lavoisier): $m_{Prodotti} = m_{Reagenti}$
- **LEGGE DELLA COMPOSIZIONE DEFINITA E COSTANTE** (Proust): sostanza pura è costituita da particelle uguali, costituite a loro volta dallo stesso n° di elementi (disposti in = modo)

- **POSTULATI** di Dalton:

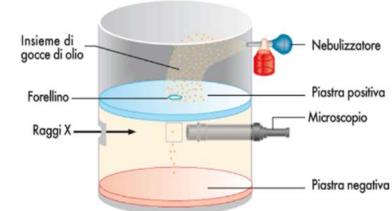
1. Tutta la materia è costituita da atomi indivisibili e eterni di un elemento [Falso];
2. Gli atomi di un elemento non si possono trasformare in altri elementi [Falso];
3. Gli atomi di un elemento sono identici in massa e proprietà (\neq dagli altri elementi) [Falso];
4. I composti sono formati dalla combinazione chimica di uno specifico rapporto di atomi di elementi [Vero].

- **LEGGE DELLE PROPORZIONI MULTIPLE** (Dalton): se 2 sostanze (A e B) reagiscono formando 2 composti (AB e BA), le \neq masse di B (che si combinano con una massa fissa di A) possono essere espresse come rapporti di numeri interi piccoli \rightarrow Modello dell'atomo indivisibile di Dalton.

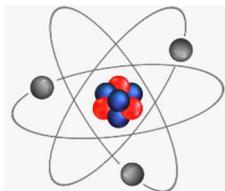


- **ESPERIMENTO DI THOMSON**: in un tubo catodico sottovuoto soggetto ad elettrodi, si creano raggi catodici; sfrutta \vec{E} e \vec{B} per deviare le traiettorie dei raggi (visti come particelle) e trova il rapporto carica/massa. Dato che la massa trovata $\ll m_H$, esistono particelle più piccole dell'atomo, ovvero gli **elettroni** \rightarrow Modello di Thomson: nube carica positivamente con elettroni intorno.

- **ESPERIMENTO DI MILLIKAN**: le gocce d'olio caricate negativamente dai raggi X si comportano come gli elettroni; vengono respinte dalla piastra negativa e attirate dalla positiva, quindi rimangono sospese in un \vec{E} . Viene così misurata la carica dell'elettrone.



- **ESPERIMENTO DI RUTHERFORD**: le particelle α vengono in piccolissima parte deviate, ma non dagli elettroni bensì da masse maggiori nel nucleo dell'atomo, i **protoni** \rightarrow Modello di Rutherford \rightarrow poi Chadwick scoprì anche l'esistenza dei **neutroni**.



STRUTTURA ATOMICA:

Elettroni \rightarrow se aggiungo (anioni) o tolgo (cationi) e- dalla configurazione fondamentale, ottengo ioni [$n^{\circ} H^+ \neq n^{\circ} e^-$]; con $n^{\circ} H^+ = n^{\circ} e^-$, atomo neutro;

Protoni + Neutroni = Nucleoni [composti da quark]

L'atomo ha dimensioni nell'Årmstrong ($1\text{\AA} = 1 \cdot 10^{-10}[\text{m}]$) e la massa atomica viene misurata in u.m.a. [unità di massa atomica unificata]: $1 \text{ u.m.a.} = \frac{1}{12}$ della massa del $^{12}\text{C} = 1\text{ Dalton} = 1,6605 \cdot 10^{-24}\text{ g}$.

Nel nucleo, soggetto anche al difetto di massa ($d_m = |m_{nucleo} - m_{Neutroni}|$), i protoni sono a distanza $d = 10^{-15}\text{ m}$; tra loro c'è una forza di attrazione gravitazionale debole e una repulsione elettrostatica forte: c'è quindi una forza nucleare attrattiva che incolla gli H^+ (vincendo la repulsione).

ELEMENTO CHIMICO:

A = n° di massa = n° di nucleoni (protoni + neutroni);

Z = n° atomico = n° protoni \rightarrow n° Neutroni = **A** - **Z**

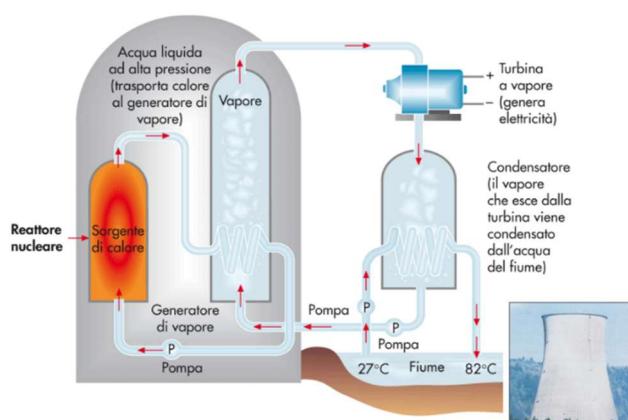
Numero di massa **A** Carica
Numero atomico **Z** Indice
SIMBOLO CHIMICO

Atomi dello stesso elemento con **Z** =, ma **A** \neq (quindi \neq n° Neutroni) si dicono **ISOTOPi**; in natura, gli isotopi più stabili sono quelli con n° Protoni $\cong n^{\circ}$ Neutroni (ovvero $A \cong 2Z$). La maggioranza degli isotopi di un elemento in natura si calcola con l'abbondanza isotopica percentuale, mentre quella rispetto all'isotopo più presente in natura si chiama abbondanza isotopica relativa. I vari isotopi si differenziano con lo spettrometro di massa, da cui poi si ricava lo spettro di massa.

IL NUCLEARE: la stabilità nucleare viene studiata con una curva, ottenuta con $\frac{E_{associata ad ogni nucleo}}{A}$, da cui si vede che i nuclei più stabili sono quelli intermedi.

Radiazioni nucleari (massa >, meno attraversano la materia):

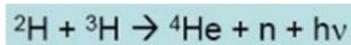
- Radiazione γ (elettromagnetica ionizzante): altissima energia, no massa;
- Decadimento α ($\alpha = He^{2+}$): perdita di 2 protoni e 2 neutroni, con formazione di un nuovo elemento [Z-2, A-4];
- Decadimento β^- : perdita di $1e^-$ e 1 antineutrino \rightarrow 1 neutrone diventa protone [Z+1, A=];
- Decadimento β^+ : perdita di 1 neutrino e 1 positrone \rightarrow 1 protone diventa neutrone [Z-1, A=];
- Cattura elettronica K: $1e^-$ catturato da 1 protone, formando 1 neutrone [Z-1, A=].



→ **Fissione** = frammentazione indotta di nuclei pesanti attraverso neutroni e energia; elementi si dicono fissionabili se richiedono neutroni veloci, fissili se richiedono neutroni lenti. Per esempio, la fissione dell'Uranio 235 (fissile) si genera mediante Krypton 94, Bario 139 e neutroni che continuano la reazione; tutto ciò avviene a massa critica o a pressioni altissime (per tenere gli atomi più vicini).

A sinistra: schema di un reattore nucleare ad acqua pressurizzata.

→ **Fusione** = avviene nelle stelle per generare elementi più grandi da più piccoli ed è stata riprodotta nella bomba a idrogeno (a differenza della bomba nucleare che si basa sulla fissione) in maniera incontrollata (oggi l'energia necessaria alla fusione è > di quella prodotta da essa → il progetto ITER sta lavorando ad un reattore a fusione termonucleare deuterio – trizio che produca più energia di quanta ne consuma).



3. MOLE E BILANCIAMENTI

- **REGOLA DI CANNIZZARO:** le ≠ quantità in peso di uno stesso elemento, contenute in molecole di sostanze ≠, sono tutte multipli del peso atomico dell'elemento.

PESO ATOMICO [PA] = massa di 1 atomo (misurata in u.m.a.) che tiene conto dell'abbondanza naturale degli isotopi di quell'elemento (è quindi una media pesata)

$$PA = (A_{isotopo1} \cdot abb.\ rel_{isotopo1}) + (A_{isotopo2} \cdot abb.\ rel_{isotopo2}) + \dots [uma]$$

PESO MOLECOLARE [PM] = somma delle masse degli atomi ($PM_{H_2O} = (2 \cdot 1,008 + 16) \cong 18[uma]$); pari al peso atomico/molecolare, ma misurata in [g/mol], è la **MASSA MOLARE** → $MM = \frac{m}{n} \left[\frac{g}{mol} \right]$

MOLE → nel Sistema Internazionale, *mol* indica la quantità di sostanza (n); 1 mole di sostanza = 1 n° di Avogadro di quella sostanza ($1 N_A = 6,022 \cdot 10^{23} [mol^{-1}]$) = PM di quella sostanza in [g]

$$n = \frac{m}{MM} [mol] \rightarrow m = n \cdot MM [g] \rightarrow N_{molecole} = n \cdot N_A \rightarrow N_{atomi} = n \cdot N_A \cdot i \rightarrow m_{atomi} = \frac{N_{atomi} \cdot MM}{N_A \cdot i}$$

COMPOSIZIONI PERCENTUALI (di un elemento X che compare i volte in un composto C):

$$\%_x = \frac{i_x \cdot MM_x \left[\frac{g}{mol} \right]}{MM_c \left[\frac{g}{mol} \right]} \cdot 100 \} \Sigma = 100\% \rightarrow i_x = \frac{\%_x \cdot MM_c}{MM_x \cdot 100}$$

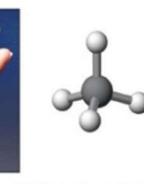
FORMULE CHIMICHE

Formula
bruta
 CH_4

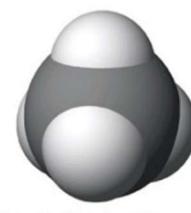
Formula di
(semi)struttura

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}—\text{C}—\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

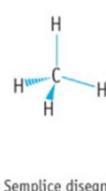
Formula di struttura
(con geometria
della molecola)

Modello a sfera e bastoncino



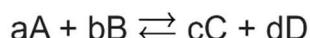
Modello volumetrico

Semplifico disegno
in prospettiva

Oltre a quelle qui sopra, si parla di formula molecolare (come si presenta in natura -> $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) e formula minima (minimizzata -> CH_2O). Per determinare la formula chimica di sostanze a noi sconosciute, occorre determinare:

- Elementi presenti e le loro % in peso (composizione elementare);
- Formula minima -> poi formula molecolare (se molecola) o unità di formula (se ionico);
- Peso molecolare.

EQUAZIONE CHIMICA = descrizione semplificata di un processo reale più complesso, che necessita eventualmente del bilanciamento di masse e cariche:



- Lettere minuscole = coefficienti stechiometrici (quantitativi) $\rightarrow N_{\text{atomi reagenti}} = N_{\text{atomi prodotti}}$
- Lettere maiuscole = elementi \rightarrow il “+” dei reagenti significa “reagisce con”, mentre la freccia indica “per dare” (freccia singola nelle reazioni irreversibili, doppia nelle reversibili).

NUMERO DI OSSIDAZIONE (o STATO) [n.o.] di un elemento in un composto è uguale al n° di elettroni ceduti o acquistati durante la formazione del composto. Regole per attribuire il n.o.:

- Elemento da solo (puro) ha n.o. = 0;
- Molecola neutra -> somma dei n.o. = 0;
- Ione poliatomico -> somma dei n.o. = carica ione;
- H -> con nM = +1 / con M (idruri metallici) = -1;
- O -> n.o. = -2 / nei perossidi = -1 / nei superossidi = $-\frac{1}{2}$;
- Alogeni -> n.o. = -1 / con l'O = +1, +3, +5, +7;
- Non metalli (nM) -> valore minimo di n.o. = -(8-n) [dove n = n° del gruppo];
- Metalli alcalini (gruppo 1) = +1;
- Metalli alcalino-terrosi (gruppo 2) = +2.

REAZIONI CHIMICHE:

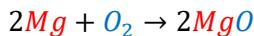
1. **NON di OSSIDO-RIDUZIONE** -> n.o. degli elementi non cambia da reagenti a prodotti;
2. **OSSIDO-RIDUZIONE (REDOX)** -> n.o. cambia per il trasferimento di elettroni da un elemento (che si ossida) ad un altro (che si riduce).

1. Reazioni non di ossido-riduzione (bilanciabili secondo l'ordine $M \rightarrow nM \rightarrow H \rightarrow O$):

- **Reazione acido-base** (di salificazione): $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
ACIDO (idracido, ossiacido o anidride) + **BASE** (idrossido, ossido basico o ammoniaca) \rightarrow **SALE**
- **Reazione di scambio:** $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$
SALE + **ACIDO** \rightarrow **SALE** + **ACIDO** / **SALE** + **BASE** \rightarrow **SALE** + **BASE** / **SALE** + **SALE** \rightarrow **SALE** + **SALE**
- **Reazione di decomposizione:** $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
CARBONATI [$M+C+O$] non del 1° gruppo + calore \rightarrow **OSSIDO** + CO_2
IDROSSIDI di metalli non del 1° gruppo + calore \rightarrow **OSSIDO** + H_2O

- Reazione in forma ionica (soluzione con H_2O): $H^+ + NO_3^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + NO_3^- + H_2O$
 → NO_3^- e Na^+ sono ioni spettatori perché rimangono ioni in soluzione; eliminandoli, troviamo l'equazione ionica netta.

2. Reazioni di ossido-riduzione (RED-OX → movimento di elettroni tra gli elementi):



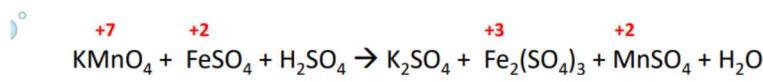
→ O_2 è l'ossidante [0] → ossida Mg, riducendosi (ovvero acquista elettroni da Mg) [RIDUZIONE, - n.o.]

→ Mg è il riducente [R] → riduce O_2 , ossidandosi (ovvero cede elettroni a O_2) [OSSIDAZIONE, + n.o.]

Nelle RED-OX, oltre a bilanciare massa e cariche, vanno bilanciati gli elettroni: il n° di elettroni ceduti dal riducente deve essere = al n° di elettroni acquistati dall'ossidante. Ci sono due metodi per bilanciare le RED-OX:

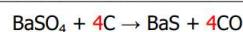
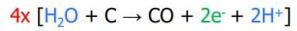
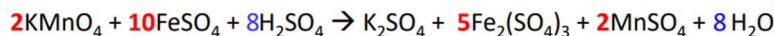
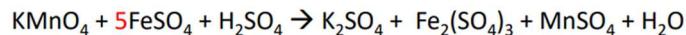
1. METODO DEL NUMERO DI OSSIDAZIONE:

2. METODO DELLE SEMI-REAZIONI:



1) bilanciamento elettroni

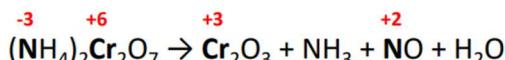
Fe (riducente) si OSSIDA: da +2 (in $FeSO_4$) a +3 (in $Fe_2(SO_4)_3$) Δ n.o. = 1 
 Mn (ossidante) si RIDUCE: da +7 (in $KMnO_4$) a +2 (in $MnSO_4$) Δ n.o. = 5 



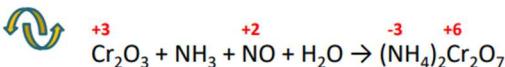
→ RED-OX – CASI PARTICOLARI:

- IN FORMA IONICA: oltre al bilancio degli elettroni e a quello di massa, ricordarsi di verificare che la carica totale dei prodotti = carica totale reagenti [$Q_{TOT\ prodotti} = Q_{TOT\ reagenti}$]; in caso non lo fosse, dare il giusto coefficiente stechiometrico allo ione nei prodotti (soprattutto se si tratta di H^+) in modo da bilanciarle;

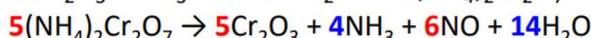
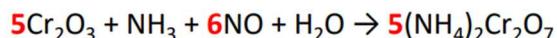
– UN SOLO REAGENTE:



Per praticità, si considera la reazione inversa:



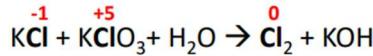
Cr si 'OSSIDA': da +3 a +6; Δn.o. = 3 (x 2) = 6  m.c.m. tra 5 e 6 = 30
 N si 'RIDUCE': da +2 a -3; Δn.o. = 5  elettroni scambiati



- DISMUTAZIONE: lo stesso elemento in parte si ossida e in parte si riduce;



Si considera anche in questo caso la reazione inversa:

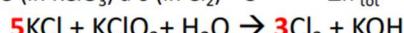


Cl si 'OSSIDA': da -1 (in KCl) a 0 (in Cl_2) = 1

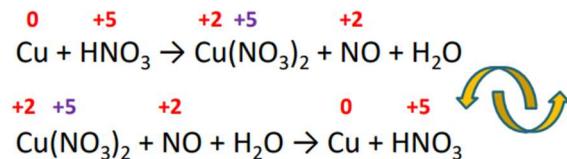
$$\Delta n_{tot} = 1 \times 1 = 1$$

Cl si 'RIDUCE': da +5 (in $KClO_3$) a 0 (in Cl_2) = 5

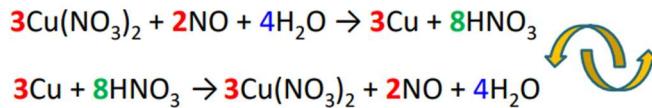
$$\Delta n_{tot} = 1 \times 5 = 5$$



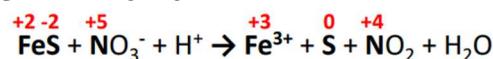
- ELEMENTO CHE CAMBIA n.o. SOLO IN ALCUNI COMPOSTI:



N si 'OSSIDÀ': da +2 (in NO) a +5 (in HNO_3) = 3
Cu si 'RIDUCE': da +2 (in $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) a 0 (in Cu) = 2

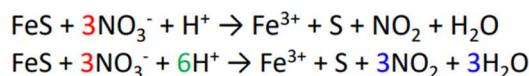


- PIU' ELEMENTI CHE CAMBIANO n.o.:



Variazione dei numeri d'ossidazione:

- Fe: +2 → +3 , con un $\Delta_{\text{N.O.}} = +1$
 - S: -2 → 0 , con un $\Delta_{\text{N.O.}} = +2$
 - N: +5 → +4 , con un $\Delta_{\text{N.O.}} = -1$
- Fe + S: $\Delta_{\text{N.O.}} = 3$
N: $\Delta_{\text{N.O.}} = 1$

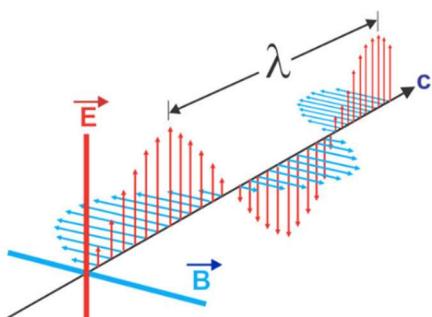


RELAZIONI PONDERALI = attraverso il calcolo stechiometrico, si possono determinare le relazioni tra il numero di moli (e le masse) dei reagenti – prodotti → i coefficienti stechiometrici indicano il rapporto tra le moli dei reagenti – prodotti.

- **PUREZZA %** = $\frac{m_{\text{EFF del composto nel campione}}}{m_{\text{TOT del campione}}} \cdot 100 \rightarrow m_{\text{EFF}} = m_{\text{TOT}} \cdot \frac{\text{Purezza \%}}{100};$
- **RESA DI REAZIONE:** $\eta \% = \frac{m_{\text{EFF}}}{m_{\text{Teorica}}} \cdot 100 \rightarrow$ Inverse:
 - Massa prodotto: $m_{\text{EFF}} = m_{\text{Teorica}} \cdot \frac{\eta \%}{100}$ con $m_{\text{EFF}} < m_{\text{Teorica}}$
 - Massa reagente: $m_{\text{EFF}} = m_{\text{Teorica}} \cdot \frac{100}{\eta \%}$ con $m_{\text{EFF}} > m_{\text{Teorica}}$
- **REAGENTE LIMITANTE:** in una reazione irreversibile, è limitante il reagente che, esaurendosi per 1°, limita sia la quantità di prodotti ottenibili sia il consumo totale degli altri reagenti; è il reagente con il rapporto $\frac{n [\text{mol}]}{\text{Coefficiente stechiometrico}}$ minore.

4. ORBITALI ATOMICI

Il modello atomico di Rutherford non riesce a spiegare gli spettri di emissione e di assorbimento, l'effetto fotoelettrico e perché l'elettrone non collappa sul nucleo.

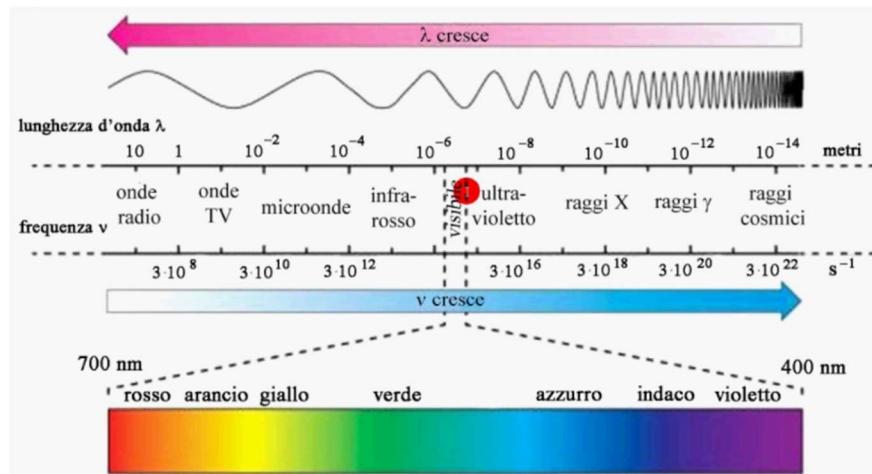


ONDE ELETTROMAGNETICHE = oscillazioni perpendicolari del campo elettrico (\vec{E}) e magnetico (\vec{B}) che si propagano nello spazio alla velocità della luce ($c = \lambda \cdot f = 3 \cdot 10^8 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$). Hanno:

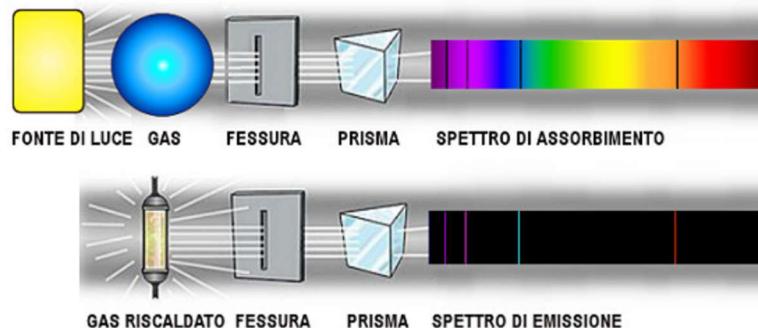
- λ = lunghezza d'onda (distanza tra due picchi) [nm];
- $f (\nu)$ = frequenza = $\frac{1}{\text{Periodo} (T)} [\text{Hz}] \rightarrow 1\text{Hz} = 1\text{ciclo/s};$

- A = ampiezza dell'onda = altezza di una cresta → con A maggiore, la radiazione ha intensità maggiore.

→ SPETTRO ELETTRONAGNETICO



SPETTROSCOPIA ATOMICA: lo spettro di emissione di atomi eccitati è composto da righe discrete, cioè emette radiazioni luminose di frequenze speciali (visibile, infrarosso e UV), tipiche di ciascun atomo; l'atomo può assorbire le stesse frequenze che emette (**spettro di assorbimento**).



→ **ESPERIMENTO DI BALMER:** viene studiata l'emissione dell'idrogeno nella luce visibile, riconoscendone un andamento regolare; la frequenza delle righe si può riprodurre con l'espressione λ proporzionale a $\frac{n^2}{n^2 - 4}$ con $n \in \mathbb{N}$.

Per l'H fu osservata la correlazione tra le λ delle righe spettrali → **LEGGE DI RYDBERG:**

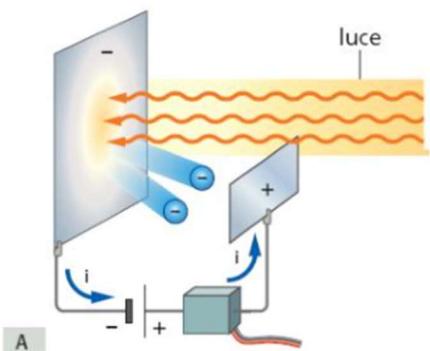
$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ con } R_H = \text{costante di Rydberg} = 1,0968 \cdot 10^7 \left[\frac{1}{m} \right], n_1, n_2 \in \mathbb{N} \wedge n_1 \neq n_2$$

CORPO NERO = può assorbire su tutto lo spettro di frequenze; se riscaldato, emette tutto lo spettro

→ **SPETTRO DI CORPO NERO** = distribuzione asimmetrica dell'energia emessa; massima intensità a frequenze $> \lambda <$ e Temperature $>$

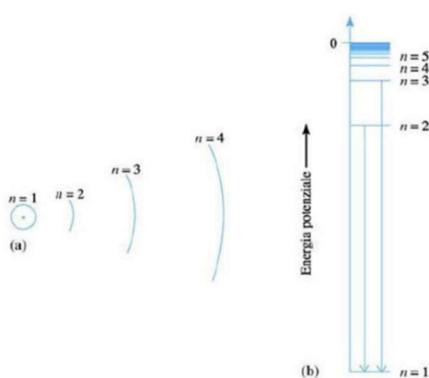
La fisica classica non spiega l'emissione/assorbimento di f specifiche e la distribuzione di energia nell'emissione del corpo nero → **TEORIA DELLA QUANTIZZAZIONE DELL'ENERGIA** (Planck):

$$E \text{ (quanto di energia)} = n \cdot h \cdot f \text{ con } n \text{ (numero quantico principale)} \text{ e } h = 6,626 \cdot 10^{-3} \text{ [J * s]}$$



EFFETTO FOTOELETTRICO = fotoni di energia elevata colpiscono un metallo che emette elettroni; si vede corrente, superata la soglia critica; con luce a f maggiore → v_{e^-} maggiore mentre con luce ad intensità maggiore → $n^o_{e^-}$ maggiore.

MODELLO ATOMICO DI BOHR (1913): per il moto dell'elettrone sono permessi solo alcuni stati stazionari in orbite circolari con un dato valore di energia costante; passando da un'orbita più esterna ad una più interna, l'elettrone perde energia (cedendo un fotone di $\Delta E = h f$).

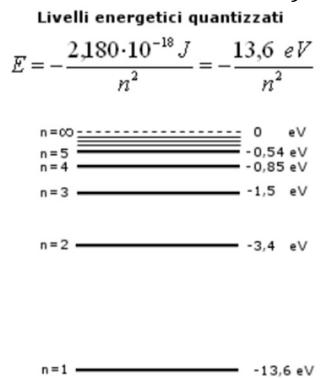
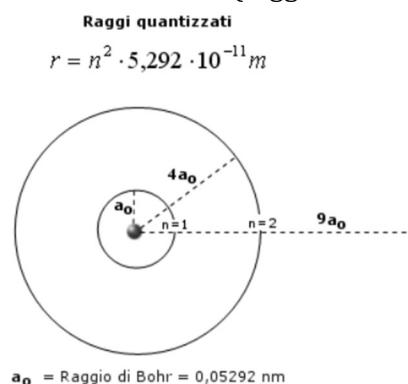


Quindi l'atomo contiene elettroni in livelli energetici discreti che formano un sistema quantizzato. L'eccitazione dell'atomo comporta un assorbimento di ΔE , con il passaggio dell'elettrone da uno stato fondamentale ($n=1$) ad uno livello energetico superiore (stato eccitato, $n>1$). L'emissione luminosa (spettri atomici) avviene invece tornando ad uno livello energetico inferiore (con emissione di fotoni) → **LEGGE DELLE FREQUENZE DI BOHR**:

$$\Delta E = E_n - E_m = h \cdot f$$

I salti elettronici verso $n=1$ cadono nell'UV (serie di Lyman), mentre verso $n=2$ cadono nel visibile (serie di Balmer). La ΔE tra due livelli energetici corrisponde all'emissione/assorbimento di un fotone; finché un elettrone resta nella sua orbita, la sua energia rimane costante, mentre, quando salta verso $n=1$, emette fotoni con f determinate dalla ΔE tra i vari livelli.

RAGGIO DI BOHR (raggi dei vari livelli dal nucleo dell'atomo):



→ gli elettroni sono in equilibrio quando $F_{centrifuga} = F_{elettrostatica}$

Gli elettroni sullo stesso livello n hanno energie \neq → viene dunque introdotto il **n° quantico angolare l** ($0 < l < n-1 \rightarrow$ valido per $n > 1$) e il **n° quantico magnetico m_l** (con la relazione $-l < m_l < +l$).

PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG: non si può conoscere contemporaneamente la posizione e la quantità di moto di una particella subatomica → $m \Delta v \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{4\pi}$ con $\hbar = k$ di Planck; quindi il modello atomico di Bohr non descrive gli atomi multielettronici e gli e^- di valenza.

DE BROGLIE (1924) dice che ogni particella in movimento si comporta come un'onda (microscopia atomica); la λ dell'onda di materia (detta "onda di fase"): $\lambda = \frac{\hbar}{p} = \frac{\hbar}{m \cdot v}$ → la meccanica ondulatoria introduce il concetto di probabilità di presenza al posto di posizione (non orbite, bensì orbitali).

→ **ESPERIMENTO DI DAVISSON E GERMER**: conferma la natura ondulatoria degli elettroni, vedendo che fasci di elettroni accelerati danno diffrazione quando incidono su un solido (tipo doppia fenditura).

→ **ESPERIMENTO DI COMPTON**: conferma la teoria di Einstein-De Broglie secondo cui le particelle hanno una λ e i fotoni una p (quantità di moto); la λ di un fotone aumenta e la sua p diminuisce, dopo l'urto contro un elettrone.

Forma semplificata:

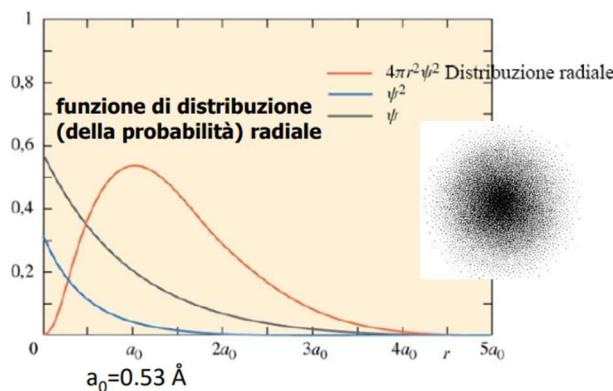
$$H\psi = E\psi$$

EQUAZIONE DI SCHRODINGER = equazione differenziale la cui soluzione è una funzione d'onda che descrive il moto di un elettrone lungo 3 coordinate (rispetto al nucleo posto nell'origine). ψ è la funzione d'onda tridimensionale (soluzione dell'equazione), caratterizzata da 3 parametri (ovvero i 3 numeri quantici):

- n° quantico principale (n) = dà la $\Delta E_{e^-} \rightarrow n \in \mathbb{N}$; con $n >$, $\Delta E >$ e distanza nucleo-elettrone >
- n° quantico secondario (o angolare, l) = dà la forma della nuvola elettronica $[0 < l < n - 1]$
- n° quantico magnetico (m_l) = determina l'orientazione degli orbitali $[-l < m_l < +l]$

ORBITALE = dov'è massima la probabilità di trovare un elettrone (più vicino al nucleo, % >);

- orbitale 1s:

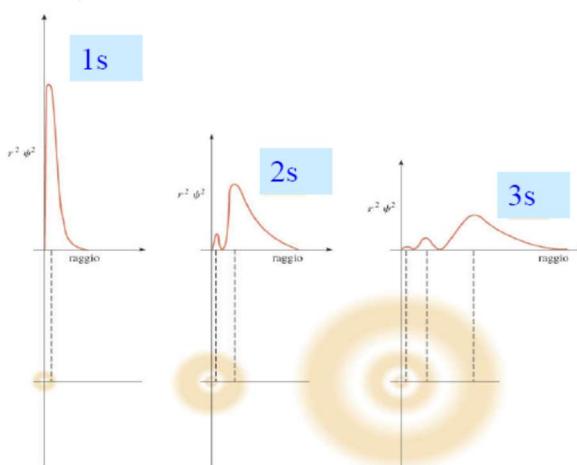


→ ψ^2 = probabilità assoluta di trovare l'elettrone a distanza r ;

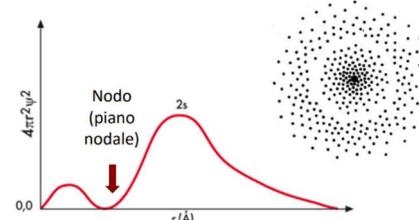
→ $4\pi r^2 \psi^2$ = distribuzione radiale (probabilità di trovare l'elettrone su un guscio sferico di raggio r);

→ $a_0 = 0,53\text{\AA} = 53$ picometri = raggio dell'atomo di H = picco di probabilità.

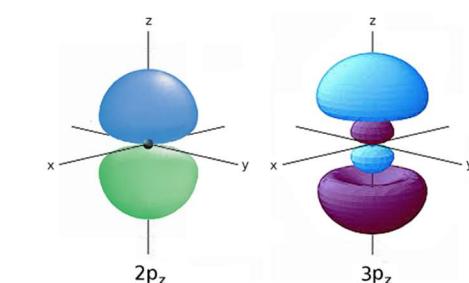
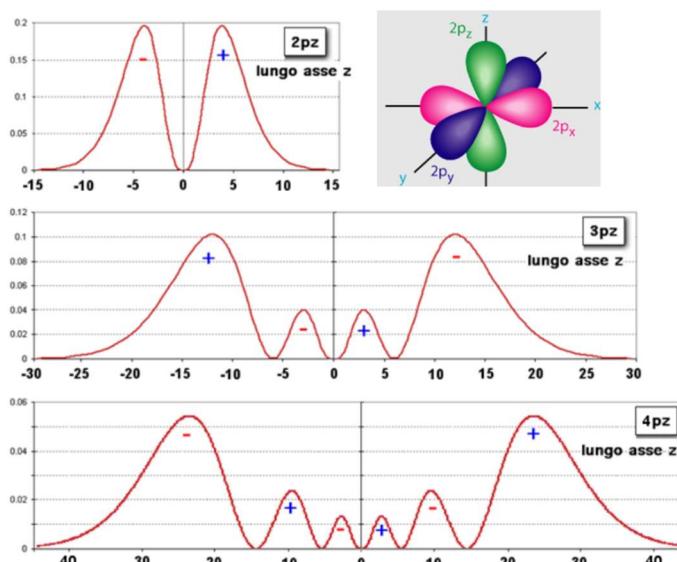
(In bianco, densità di probabilità elettronica)



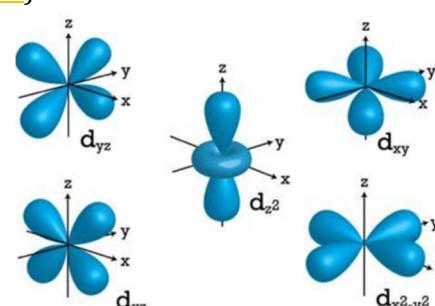
- orbitali s (sferica) [$n=1; l=0$]: l'orbitale 2s ha una zona vicino al nucleo con un picco di probabilità, poi una zona in cui la probabilità è nulla (piano nodale) e poi un'altra zona in cui è massima. I piani nodali aumentano con n che aumenta;



- orbitali p (bilobata) [$n=2; l=1; m_l=0,\pm 1$] → 3 forme



→ anche se cambia l'orientazione degli orbitali (m_l), questi sono isoenergetici (degeneri).

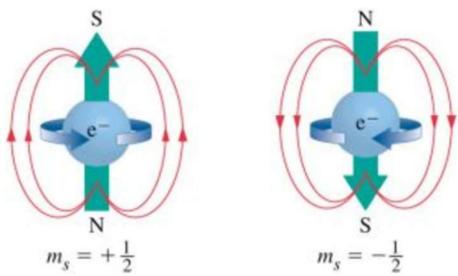


- orbitali d (a ciuccio) [$n=3; l=2; m_l=0,\pm 1,\pm 2$]:

→ 5 forme (1 per ogni m_l)

- orbitali f (plurilobata) [$n=4$; $l=0,1,2,3$; $m_l=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3$] \rightarrow 7 forme

SPIN ELETTRONICO = n° quantico di spin [m_s] (o quarto n° quantico): ogni elettrone che ruota su sé



stesso produce un campo magnetico (\vec{B}); quando 2 e^- hanno spin opposto (ovvero $m_s = \pm \frac{1}{2}$), l'attrazione per i loro campi magnetici opposti compensa la forza elettrostatica repulsiva dovuta alle loro cariche $=$, permettendo ai 2 e^- di stare nello stesso orbitale. Lo spin, quindi, a differenza degli altri numeri quantici, è proprio dell' e^- , non dell'orbitale. Ciascun e^- si può quindi descrivere attraverso i suoi 4 numeri quantici.

\rightarrow Numero massimo di orbitali per livello energetico: $N_{\text{orbitali}} = n^2$

\rightarrow Numero massimo di e^- per orbitale = 2 | \rightarrow Numero massimo di e^- per n : $N_{e^-} = 2n^2$

CARICA NUCLEARE EFFETTIVA (o EFFICACE):

$Z_{\text{EFF}} = Z - S$ con Z (n° atomico), S (cost. di schermo, minore se e^- penetrano vicino al nucleo)

\rightarrow S è calcolata secondo le **REGOLE DI SLATER**:

1. Gli e^- di gruppi > di quello occupato dall' e^- in esame non vengono contati nello schermaggio;
2. Se e^- in esame appartiene ad un orbitale ns o np :
 - per ogni altro e^- dello stesso gruppo $\rightarrow +0,35$ (per il gruppo 1s $\rightarrow +0,30$);
 - per ogni altro e^- del guscio ($n-1$) $\rightarrow +0,85$;
 - per ogni altro e^- del guscio ($n-2$) o inferiori $\rightarrow +1,00$;
3. Se e^- in esame appartiene ad un orbitale nd o nf :
 - per ogni altro e^- dello stesso gruppo $\rightarrow +0,35$;
 - per ogni altro e^- di tutti i gruppi sotto $\rightarrow +1,00$.

\rightarrow Gli elettroni tendono a riempire gli orbitali, privilegiando quelli a energia maggiore ($n >$); per gli atomi polielettronici, le caratteristiche degli orbitali cambiano perché diminuisce l'energia all'aumentare di Z e i sottolivelli dello stesso livello n hanno energia \neq (dipende anche dal numero quantico secondario [l]) $\rightarrow s < p < d$; esempio: $E_{4d} > E_{5s}$).

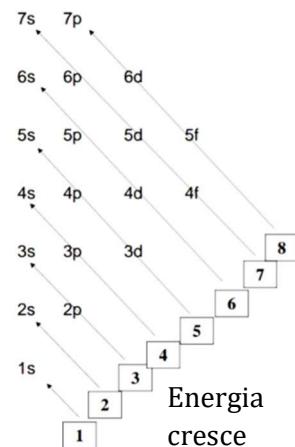
CONFIGURAZIONE ELETTRONICA (atomo nello stato fondamentale, non eccitato)

= come sono distribuiti gli e^- negli orbitali:

- **METODO AUFBAU** = si riempiono i vari orbitali, partendo da quelli a $E <$;
- **PRINCIPIO DI PAULI** = orbitale ha al massimo 2 e^- con spin (m_s) opposto;
- **REGOLA DI HUND** = configurazione più stabile ha e^- dello stesso livello spaiati, poi si riempiono i buchi con e^- di spin opposto (*).

\rightarrow L'ordine energetico degli orbitali è influenzato da Z (n° atomico).

H (1 elettrone)		1s ¹	semisaturo	N (7 elettroni)		1s ² 2s ² 2p ³	
He (2 elettroni)		1s ²	saturo	Ne (10 elettroni)		1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ¹	
23 V		1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ² 3d ²		[Ar] 4s ² 3d ³			[ECCEZIONI]
24 Cr		1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 4s ¹ 3d ⁵		[Ar] 4s ¹ 3d ⁵			



Oltre a fare la configurazione elettronica, posso rappresentare gli e^- di valenza con la **NOTAZIONE DI LEWIS**; secondo Lewis, la struttura dell'**ottetto** $[2s^2 2p^6]$ garantisce una stabilità particolare e questa struttura appartiene a tutti i GAS NOBILI (es. Neon):



$$\rightarrow 10\text{Ne} = 1s^2 2s^2 2p^6 \text{ (ottetto)}$$

5. TAVOLA PERIODICA E PROPRIETA' PERIODICHE

La legge periodica stabilisce che gli elementi, disposti per massa atomica, mostrano una periodicità delle proprietà. Moseley scoprì però che era più corretto ordinare gli elementi secondo il numero atomico [Z]. Relazione tra tavola periodica e elettroni di valenza:

1 H	2 He
3 Li	4 Be
11 Na	12 Mg
19 K	20 Ca
37 Rb	38 Sr
55 Cs	56 Ba
87 Fr	88 Ra
21 Sc	22 Ti
39 Y	40 Zr
57 La	58 Ce
72 Hf	59 Pr
73 Ta	60 Nd
74 W	61 Pm
75 Re	62 Sm
76 Os	63 Eu
77 Ir	64 Gd
78 Pt	65 Tb
79 Au	66 Dy
80 Hg	67 Ho
81 Tl	68 Er
82 Pb	69 Tm
83 Bi	70 Yb
84 Po	71 Lu
104 Ac**	85 At
105 Db	86 Rn
106 Sg	107 Bh
108 Hs	109 Mt
110 Ds	111 Kg
Blocco d	
5 B	6 C
13 Al	14 Si
15 P	16 S
31 Ga	32 Ge
33 As	34 Se
35 Br	36 Kr
49 In	50 Sn
51 Sb	52 Te
53 I	54 Xe
Blocco p	
Blocco s	
4f	58 Ce
5f	59 Pr
90 Th	60 Nd
91 Pa	61 Pm
92 U	62 Sm
93 Np	63 Eu
94 Pu	64 Gd
95 Am	65 Tb
96 Cm	66 Dy
97 Bk	67 Ho
98 Cf	68 Er
99 Es	69 Tm
100 Fm	70 Yb
101 Md	71 Lu
102 No	103 Lr
Blocco f	

- elettroni interni = riempiono i livelli inferiori;
- elettroni esterni = quelli del livello $> [n]$;
- elettroni di valenza = interagiscono a formare composti e sono = al n.o. del gruppo (colonna).

Relazione ioni - atomo neutro (e-): dalla configurazione elettronica fondamentale dell'atomo neutro si tolgono gli elettroni incominciando da quelli con $n >$ (con $n=1$).

CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE:

Gli elementi chimici che presentano stessa configurazione elettronica (cioè n_{e^-} = nel guscio di valenza [orbitali più esterni]) hanno le stesse proprietà chimiche e fisiche e sono gli elementi dello stesso **gruppo** (colonna); i **periodi** (righe) invece iniziano con un elemento avente 1 elettrone nell'orbitale s più esterno e terminano con uno avente gli orbitali s e p di n più esterno riempiti. Il numero e la distribuzione degli elettroni determinano il tipo di legame che un atomo può fare.

1 H	2 He
3 Li	4 Be
11 Na	12 Mg
19 K	20 Ca
37 Rb	38 Sr
55 Cs	56 Ba
87 Fr	88 Ra
21 Sc	22 Ti
39 Y	40 Zr
57 La	58 Ce
72 Hf	59 Pr
73 Ta	60 Nd
74 W	61 Pm
75 Re	62 Sm
76 Os	63 Eu
77 Ir	64 Gd
78 Pt	65 Tb
79 Au	66 Dy
80 Hg	67 Ho
81 Tl	68 Er
82 Pb	69 Tm
83 Bi	70 Yb
84 Po	71 Lu
104 Ac**	85 At
105 Db	86 Rn
106 Sg	107 Bh
108 Hs	109 Mt
110 Ds	111 Kg
Blocco d	
5 B	6 C
13 Al	14 Si
15 P	16 S
31 Ga	32 Ge
33 As	34 Se
35 Br	36 Kr
49 In	50 Sn
51 Sb	52 Te
53 I	54 Xe
Blocco p	
Blocco s	
4f	58 Ce
5f	59 Pr
90 Th	60 Nd
91 Pa	61 Pm
92 U	62 Sm
93 Np	63 Eu
94 Pu	64 Gd
95 Am	65 Tb
96 Cm	66 Dy
97 Bk	67 Ho
98 Cf	68 Er
99 Es	69 Tm
100 Fm	70 Yb
101 Md	71 Lu
102 No	103 Lr
Blocco f	

Legenda

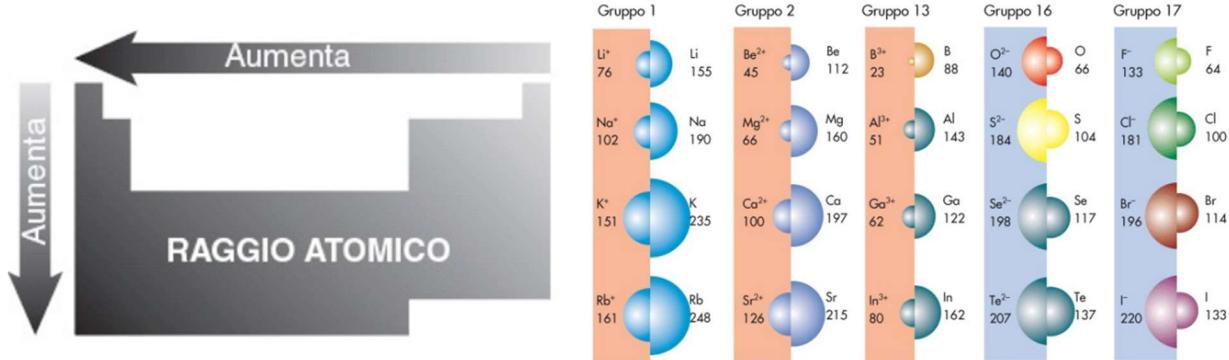
Li	Solidi	Cs	Liquidi (Cs, Ga, Fr fondono tra 27 e 30° C)	Ar	Gas	Nº	Artificiali
	Metalli Alcalini		Metalli alcalino terrosi		Metalli di Transizione		Terre Rare (Lantanidi e Attinidi)
	Altri metalli		Gas nobili		Alogenzi		Non metalli

La linea rossa divide i metalli (in basso a sinistra) da i non metalli (in alto a destra).

PROPRIETA' PERIODICHE: il raggio atomico, l'energia di ionizzazione e l'affinità elettronica sono proprietà degli atomi isolati, mentre l'elettronegatività si presenta negli atomi legati.

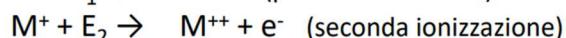
1. **RAGGIO ATOMICO** [r_A]: è difficile trovare le dimensioni di un atomo, soprattutto se vengono misurati tramite il Volume atomico (calcolabile con peso e densità [funzione della temperatura e della forma cristallina]), che non è adatto a misurare tutti gli elementi. Per questo, si parla di Raggio atomico, dedotto dalle misure di distanza interatomiche; nei legami covalenti si usa il

raggio covalente, in quelli metallici si usa il raggio metallico e nei gas nobili (che non interagiscono con altri atomi) ci si basa sul raggio di van der Waals [metà della distanza tra i centri di atomi adiacenti in un campione del gas solidificato]. Lungo i periodi: diminuisce perché i nuclei più carichi tengono più vicini a loro gli elettroni; lungo i gruppi: aumenta.



Nel caso di ioni (carica ionica = numero di protoni – numero di elettroni), si parla di **raggio ionico** (stima di un determinato ione in un composto cristallino); per calcolarlo bisogna usare come riferimento lo ione ossigeno 0^{2-} , che ha raggio ionico = 1,4 Å [guarda andamento sopra].

2. **ENERGIA DI IONIZZAZIONE** [E_i] = quantità di energia necessaria per allontanare l'elettrone più esterno di un atomo (o meglio dire di una mole) allo stato gassoso e formare un catione.



L'energia di ionizzazione diminuisce all'aumentare del raggio atomico (più lontano è l'elettrone dal nucleo, più facile sarà la sua estrazione); quindi **lungo i periodi**: aumenta e **lungo i gruppi**: diminuisce (l'energia di prima ionizzazione dei metalli è molto bassa per effetto schermante degli orbitali sottostanti). Le E_i successive aumentano per togliere sempre più e^-



3. **AFFINITÀ ELETTRONICA** [A_e] = energia che si sviluppa quando un atomo (o meglio dire una mole) allo stato gassoso acquista un e^- , per formare un anione (forza con cui l' e^- è tenuto unito all'atomo): $\text{X} + \text{e}^- \rightarrow \text{X}^- + \text{energia}$ [kJ/mol] ($-E_{a1}$: energia ceduta \rightarrow segno -)

H -73	He 21
Li -60	Be 19
Na -53	Mg 19
K -48	Ca 10
Rb -47	Sc -18
Cs -45	Ti -8
Fr -44	V -51
	Cr -64
	Mn -16
	Fe -64
	Co -112
	Ni -118
	Cu 47
	Zn -29
	Ga -116
	Al -43
	Si -134
	P -72
	S -200
	Cl -349
	Ar 35
	Ne 29
	Br -325
	Kr 39
	Xe 41
	I -295
	Rn 41
	At -270
	Og 41

L'affinità elettronica diminuisce all'aumentare del raggio atomico (più lontano è un elettrone dal nucleo, più è difficile la sua acquisizione). Quindi **lungo i periodi**: aumenta e **lungo i gruppi** diminuisce.

4. **ELETTRONEGATIVITÀ** [χ] = potere attrattivo che esercita uno dei due atomi sugli elettroni di legame (vale solo per atomi legati tra loro).

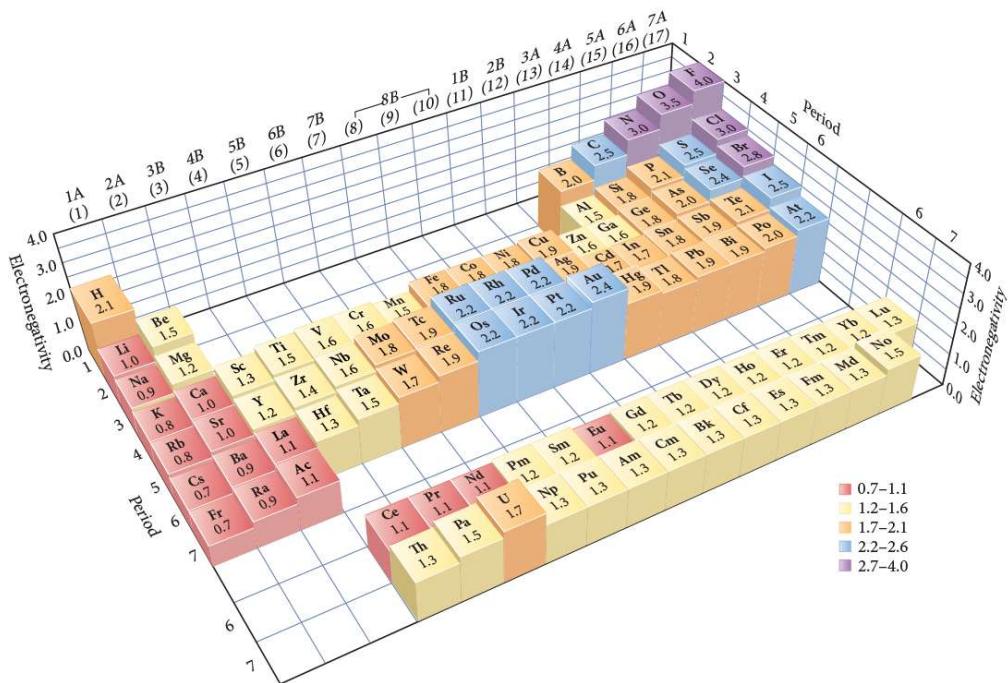
Secondo **Mulliken**, l'elettronegatività è = alla media aritmetica dell'energia di ionizzazione e dell'affinità elettronica.

Secondo Pauling invece, l'elettronegatività di un elemento viene calcolata conoscendo l'elettronegatività dell'altro elemento, ovvero la differenza di elettronegatività tra due elementi è uguale alla radice quadrata di una quantità Δ (detta energia di risonanza ionico – covalente, espressa in [eV]) -> D_{AB} = energia di dissociazione del legame della molecola biatomica AB (mentre AA e BB sono apolari e avranno energia di dissociazione <). $|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta}$ $\Delta = D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}$

Lungo i gruppi: diminuisce e lungo i periodi: aumenta.

$$|\chi_A - \chi_B| = \sqrt{\Delta}$$

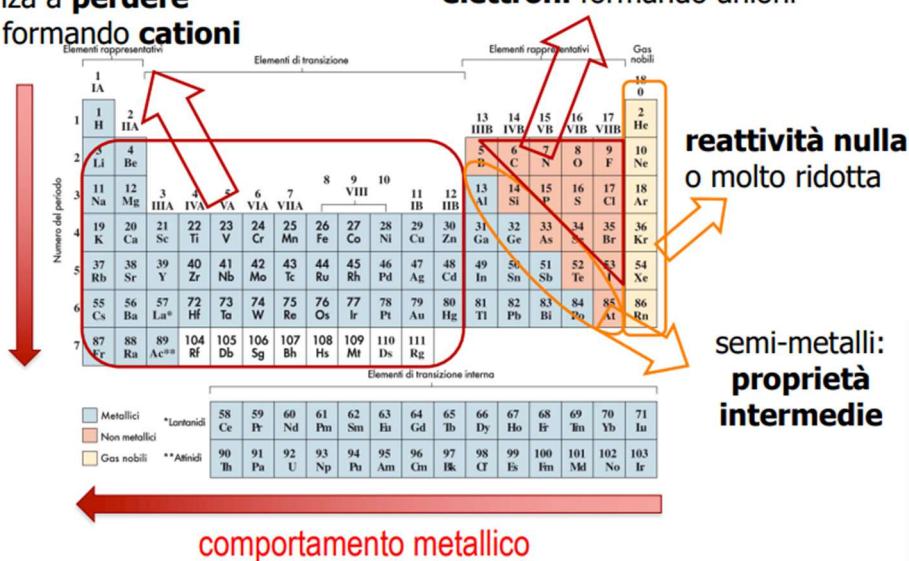
$$\Delta = D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}$$



→ Comportamento metallico:

Metalli:
tendenza a **perdere**
elettroni formando **cationi**

non-metalli:
tendenza ad **acquistare**
elettroni formando anioni



A. NOMENCLATURA

TRADIZIONALE = tiene conto di metalli e nM, dei n.o. e non è univoca

IUPAC = tiene conto del n° atomi nei composti ed è univoca → + **STOCK** (numeri romani per il n.o.)

- **OSSIDI** [E + O] → **BASICI** [M + O] oppure **ACIDI** (o ANIDRIDI) [nM + O]
 - TRADIZIONALE:
 - se M ha 1 n.o: **OSSIDO DI + nome M**
 - se M ha 2 n.o: **OSSIDO + radice M -oso (n.o <) / -ico (n.o >)**
 - se Nm ha + n.o: **OSSIDO/ANIDRIDE + ipo- (n.o <) / per- (n.o >) radice nM -oso/-ico**
 - IUPAC: **pref num- OSSIDO DI + pref num- nome M/nM**

→ nei metalli di transizione (come Cromo e Manganese), gli ossidi, dove il n.o di questi elementi è <, sono basici, mentre dove n.o > sono acidi [a metà, acidi/basici → anfoteri]
- **PEROSSIIDI** [n.o dell'O = -1; troviamo un ponte ossigeno] → es. Acqua ossigenata: H_2O_2
 - TRADIZIONALE: **PEROSSIDO DI + nome elemento**
 - IUPAC: **uguale agli ossidi**
- **SUPEROSSIIDI** [n.o. dell'O = $-\frac{1}{2}$; ponte ossigeno] → es. Superossido di Cesio: CsO_2
 - TRADIZIONALE: **SUPEROSSIDO DI + nome elemento**
 - IUPAC: **uguale agli ossidi**
- **IDROSSIDI** (ossido basico + $nH_2O \rightarrow$ idrossido) [$M(OH^-)_n$ con n = n.o del M]
 - TRADIZIONALE:
 - se M ha 1 n.o: **IDROSSIDO DI + nome M**
 - se M ha 2 n.o: **IDROSSIDO + radice M -oso/-ico**
 - IUPAC: **pref num- IDROSSIDO DI + nome M**
- **OSSIACIDI** (ossido acido/anidride + $1H_2O \rightarrow$ ossiacido) [$H_n nMO_2$]
 - TRADIZIONALE:
 - se nM ha 2 n.o: **ACIDO + radice nM -oso/-ico**
 - se nM ha + n.o: **ACIDO + ipo/per- radice nM -oso/-ico**
 - IUPAC: **ACIDO + pref num- OSSO- pref num- radice nM -ico (STOCK)**

→ con anidridi da B, Si, P e As, prefisso **meta-** per acidi formati da [anidride + $1H_2O$]; **piro-** per acidi formati da [anidride + $2H_2O$]; **orto-** per acidi formati da [anidride + $3H_2O$]
- **IDRACIDI** [$H + nM \rightarrow nM$ deve appartenere al gruppo 16 e 17 (alogeni) o ione cianuro (CN^-)]
 - TRADIZIONALE: **ACIDO + radice nM -idrico**
 - IUPAC: **radice nM -uro DI + pref num- IDROGENO**
- **IDRURI** [$H + E \rightarrow$ METALLICI [$H + M$, n.o. H = -1] oppure COVALENTI [$H + nM$, n.o. H = +1]
 - TRADIZIONALE:
 - se E ha 1 n.o: **IDRURO DI + nome M/nM**
 - se E ha + n.o: **IDRURO + radice M/nM -oso/-ico**
 - IUPAC: **pref num- IDRURO DI + nome M/nM**
- **IONI** (derivati da idrossidi [$M^+ + OH^-$] e ossiacidi [$H^+ +$ anione]):
 - o **CATIONI** [M^+]
 - TRADIZIONALE:
 - se M ha 1 n.o: **IONE + nome M**
 - se M ha + n.o: **IONE + radice M -oso/-ico**
 - IUPAC: **IONE + nome M (STOCK)**
 - o **ANIONI** [nM^-] (da ossiacidi)
 - TRADIZIONALE:

- se nM ha 2 n.o: IONE + radice nM -ito/-ato
- se nM ha + n.o: IONE + ipo/per- radice nM -ito/ato
- IUPAC: IONE + pref num- OSSO- radice nM -ato (STOCK)
- DA IDRACIDI: TRADIZIONALE = IUPAC: IONE + radice nM -uro
- ANIONI ACIDI (parziale dissociazione dell'acido perché ci sono ancora H → da acidi poliprotici)
- DA IDRACIDI
 - TRADIZIONALE: IONE + radice nM -uro + ACIDO
 - IUPAC: IONE + IDROGENO- radice nM -uro
- DA OSSIACIDI
 - TRADIZIONALE: IONE + radice nM -ito/-ato + ACIDO
 - IUPAC: IONE + pref num- IDROGENO- radice nM -ato (STOCK)
- SALI (dalla neutralizzazione: BASE + ACIDO → SALE + H₂O → catione + anione = neutro)
- SALI BINARI [M + nM] (M da idrossido e nM da idracido)
 - TRADIZIONALE:
 - se M ha 1 n.o: radice nM -uro DI + nome M
 - se M ha 2 n.o: radice nM -uro + radice M -oso/-ico
 - IUPAC: pref num- radice nM -uro DI + pref num- nome M
- SALI TERNARI [M + nM + O] (M da idrossido e nM da ossiacido)
 - TRADIZIONALE:
 - se M ha 1 n.o: ipo/per- radice nM -ito/-ato DI + nome M
 - se M ha 2 n.o: ipo/per- radice nM -ito/-ato + radice M -oso/-ico
 - IUPAC: pref num- OSSO- radice nM -ato + (STOCK nM) + DI + nome M + (STOCK M)
- SALI ACIDI (non si dissociano tutti gli H⁺)
 - TRADIZIONALE:
 - se M ha 1 n.o: radice nM -ito/-ato + ACIDO DI + nome M
 - se M ha 2 n.o: radice nM -ito/-ato + ACIDO + radice M -oso/-ico
 - IUPAC: pref num- IDROGENO- radice nM -ato + (STOCK nM) DI + nome M + (STOCK M)
- SALI BASICI (non si dissociano tutti gli OH⁻)
 - TRADIZIONALE: uguale agli acidi, ma con "BASICO" al posto di ACIDO
 - IUPAC: uguale agli acidi, ma con "BASICO" al posto di ACIDO
- SALI DOPPI (1 anione e 2 ≠ cationi) → es. Solfato doppio di potassio e alluminio: KAl(SO₄)₂
- SALI IDRATI (che inglobano nH₂O) → es. Cloruro diidrato di magnesio

B. CONCENTRAZIONE DELLE SOLUZIONI

SOLUZIONE = solvente (in maggiore quantità) + soluto (in minor quantità, si scioglie nel solvente); possono esistere soluzioni in cui solvente e soluto sono costituiti da più specie chimiche (es. zucchero + NaCl disciolti in acqua + etanolo). Soluzioni:

- **GASSOSE**: O₂ (soluto) disciolto in N₂ (solvente) oppure l'aria;
 - **SOLIDE**: soluto* disciolto in un solvente SOLIDO (es. H₂ – Pd) → LEGHE METALLICHE: Zn-Cu (ottone); Sn-Cu (bronzo); C-Fe (ghisa e acciaio) o l'"Oro" (12.5% Ag – 12.5% Cu – 75% Au);
 - **Liquide**: soluto* disciolto in un solvente LIQUIDO (es. N₂ – H₂O) → BENZINA (miscele di idrocarburi);
- *[il soluto può essere gassoso, liquido oppure solido]

→ In una **SOLUZIONE OMOGENEA** le particelle delle sostanze disperse hanno dimensioni dell'ordine dei nanometri (molecole, atomi, ioni) e non risultano distinguibili mediante mezzi ottici. Si assume dunque che in ogni sua parte la soluzione omogenea possieda le medesime proprietà chimico-fisiche (punto di fusione, di ebollizione, densità, viscosità, ecc.).

La composizione di una SOLUZIONE indica le quantità relative dei componenti, ed è definita quantitativamente con la **CONCENTRAZIONE** (indica la quantità di soluto [in unità di peso, di volume o in moli] disciolto in un certo volume o peso di soluzione o di solvente puro). Le proprietà della soluzione cambiano in funzione della quantità di soluto disciolto nel solvente.

CONCENTRAZIONE nelle SOLUZIONI LIQUIDE

• Molarità (M) = Moli di soluto per litro di soluzione	$M = \frac{n^{\circ} \text{ mol}}{V \text{ soluzione (L)}}$
• Molalità (m): Moli di soluto per Kg di SOLVENTE	$m = \frac{n^{\circ} \text{ mol}}{\text{massa solvente (Kg)}}$
• % in peso: rapporto % tra massa di soluto e massa di soluzione	$\%_p = \frac{\text{massa soluto}}{\text{massa soluzione}} \cdot 100$
• % in volume: rapporto % tra volume di soluto e volume di soluzione	$\%_v = \frac{\text{volume soluto}}{\text{volume soluzione}} \cdot 100$
• Frazione molare (x): Rapporto tra le moli di un componente e le moli totali.	$x = \frac{n^{\circ} \text{ mol comp.}}{n^{\circ} \text{ mol tot}}$

Se la concentrazione

è espressa come ...

... il riferimento è:

Molarità (M)	1 L di soluzione
Molalità (m)	1 kg di solvente
Rapporto in peso	100 g di soluzione
Rapporto in volume	100 mL di soluzione
Frazione molare	1 moli di soluzione (soluto + solvente)

La concentrazione delle sostanze all'interno della soluzione non dipende dalla massa effettiva della soluzione. Ciò significa che, indipendentemente dalla quantità di soluzione, il risultato non cambia.

ppm = parti per milione = mg soluto / kg soluzione (rapporto 1 : 10^6)

ppb = parti per miliardo = μg soluto / kg soluzione (rapporto 1 : 10^9)

→ Per convertire unità di concentrazione espresse in volume, in massa, è necessario conoscere la **densità** della soluzione: $d = \frac{m}{V}$

$$\begin{aligned} 1 \text{ cm}^3 &= 1 \text{ mL} \\ 1 \text{ dm}^3 &= 1 \text{ L} \\ 1 \text{ m}^3 &= 1000 \text{ L} \end{aligned}$$

DILUIZIONE = aggiunta di solvente ad una soluzione già preparata; le moli di soluto non cambiano passando dalla soluzione più concentrata a quella più diluita, infatti:

$$C_{\text{iniziale}} \cdot V_{\text{iniziale}} = C_{\text{finale}} \cdot V_{\text{finale}}$$

Moli iniziali Moli finali

MISCELA = insieme di 2 o più soluzioni in un'unica soluzione (si ottiene un nuovo tipo di soluzione):

- **MISCELA OMogenea** = sostanze vengono a costituire un'unica fase
- **MISCELA ETERogenea** (es. acqua - olio, sabbia, fango, granito)

Poiché generalmente nelle soluzioni $V_{\text{soluzione finale}} \neq V_{\text{parti che lo compongono}}$ → somma dei volumi è consentita solo quando viene espressamente menzionato di considerare i **VOLUMI ADDITIVI**.

6. LEGAME CHIMICO

Gli atomi tendono a combinarsi con altri atomi per dare un sistema finale più stabile di quello iniziale (a minor contenuto di energia) [ATOMI → MOLECOLE].

- A. **LEGAMI INTRAMOLECOLARI** = legami tra atomi per la formazione di molecole o reticolni cristallini; sono legami forti → **LEGAME IONICO, COVALENTE** (puro/polare) e **METALLICO**
- B. **FORZE INTERMOLECOLARI** = “legami” tra molecole che determinano lo stato fisico di aggregazione; sono legami deboli → **PONTE IDROGENO, FORZE DI VAN DER WAALS** e **FORZE DI DISPERSIONE**

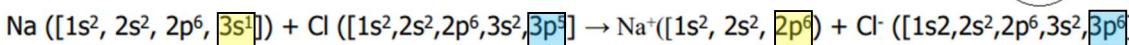
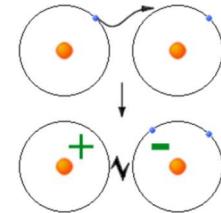
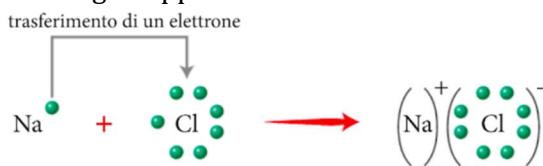
La coesione della molecola risulta dall’attrazione elettrostatica fra i nuclei positivi e gli elettroni negativi tra di loro:

- **ENERGIA DI LEGAME** = differenza fra l’energia della molecola e quella degli atomi separati (dipende anche dalla forma dell’orbitale); è l’energia che serve anche a spezzare lo stesso legame;
- **LUNGHEZZA DEL LEGAME** = distanza tra i due centri di due atomi legati insieme; distanza ottimale corrisponde ad una energia minima = alla distanza dove l’attrazione elettroni-nuclei compensa la repulsione fra i nuclei stessi [un legame polare è più corto di un legame apolare; legame singolo più lungo di legame doppio, più lungo di legame triplo].

→ Più il legame è forte più le distanze sono piccole; i legami multipli non hanno energie di legame multiple di quelle dei legami singoli. Inoltre il legame singolo dell’O [ponte ossigeno] è relativamente debole (acqua ossigenata)

A. LEGAMI INTRAMOLECOLARI:

1. **LEGAME IONICO** = legame elettrostatico tra i 2 ioni con carica opposta; gli e^- sono trasferiti da un atomo a bassa energia di ionizzazione (elettropositivo) ad un atomo ad elevata affinità elettronica (elettronegativo) [soddisfatta l’elettroneutralità]; gli ioni tendono a circondarsi del maggior numero di ioni di segno opposto formando un reticolo cristallino.

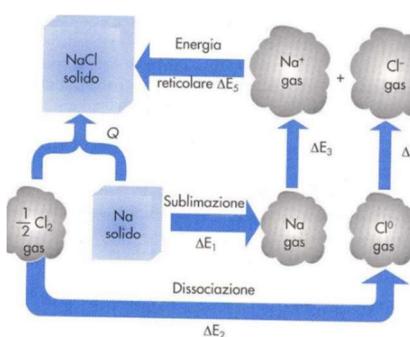


Metalli dei gruppi 1 e 2 tendono a cedere 1 e 2 elettroni, per formare cationi M^+ , M^{2+} ; i non metalli dei gruppi 15, 16, 17 tendono ad acquistare e^- , per formare anioni con la stessa struttura elettronica del gas nobile successivo.

→ **CICLO DI BORN-HABER**: mostra tutti i passaggi della formazione del reticolo cristallino; la ΔE è uguale alla somma delle ΔE dei vari passaggi ed è l’energia reticolare.

→ PROPRIETA' FISICHE:

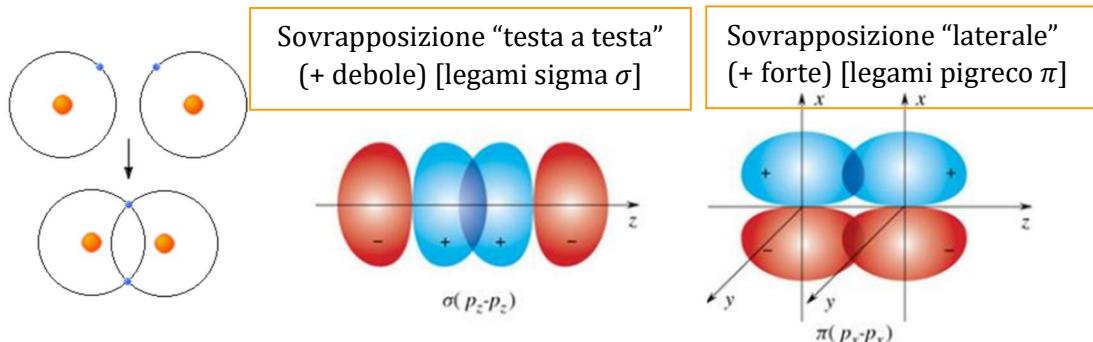
- il legame ionico è molto forte, ma i materiali subiscono una frattura fragile;
- conducibilità elettrica: cristallo ionico solido non conduce, mentre uno liquido o in soluzione conduce;
- i composti ionici hanno generalmente temperature di ebollizione molto alte (gli ioni devono avere molta energia cinetica per separarsi); i composti ionici vaporizzano sotto forma di coppie di ioni.



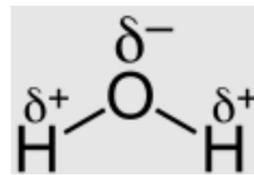
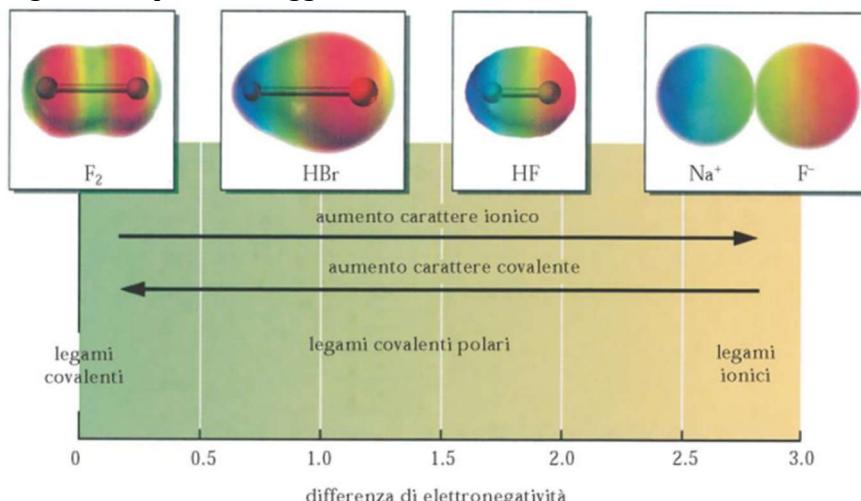
$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5 = (109 + 122 + 494 - 349 - 787) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta E = -411 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \boxed{\text{energia reticolare}}$$

2. **LEGAME COVALENTE** = condivisione tra 2 atomi di coppie di e^- , in modo che ciascun atomo raggiunga la configurazione del gas nobile (ottetto); quando gli atomi sono uguali si parla di legame covalente omopolare, altrimenti di legame covalente polare [polare = cariche parziali]. Il legame covalente può essere rappresentato come la sovrapposizione degli orbitali spaiati (in modo che gli e^- siano condivisi) → maggiore è la zona di sovrapposizione, più forte è il legame.



→ **CARATTERE DI IONICITÀ**: il dipolo, che nasce per la diversa elettronegatività, rafforza il legame e lo porta a maggiori % di carattere ionico.



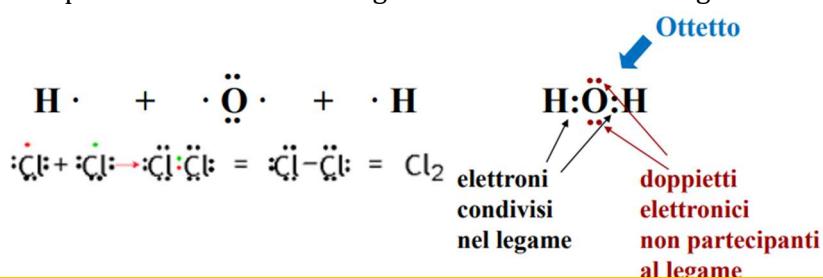
$$\text{Pauling} \quad \% \text{C.I.} = \left(1 - e^{-\left(\frac{\Delta \chi}{2} \right)^2} \right) \cdot 100$$

STRUTTURE DI LEWIS

- COME DISEGNARLE:

1. N° di elettroni nella struttura di Lewis = somma degli e^- di valenza di tutti gli atomi;
2. Disegnare la struttura organizzando gli atomi legati con un legame singolo (2 elettroni) e ponendo al centro l'atomo meno elettronegativo;
3. Distribuire gli elettroni rimanenti (a coppie) partendo dall'elemento più elettronegativo, in modo da soddisfare la regola dell'ottetto (a parte l'H, ogni atomo deve essere circondato da un ottetto);
4. Negli ossiacidi, gli H si legano agli atomi di O, a loro volta legati all'atomo centrale;
5. Se gli ottetti di tutti gli atomi sono riempiti, la struttura è completa;
6. Se rimangono atomi con ottetto non completo, si formano legami doppi o tripli (una coppia di e^- di non legame posizionata sull'atomo più elettronegativo viene trasformata in una coppia di elettroni di legame, condivisa con l'atomo meno elettronegativo).

→ Nei composti ionici si affiancano gli ioni senza indicare il legame con uno o più trattini.



ORDINE DI LEGAME (definito da Lewis) = n° di doppietti elettronici di legame condivisi tra 2 atomi; H_2 , in cui i due atomi di H sono legati da 1 solo doppietto elettronico ha ordine di legame = 1 (O.L. = 1). Quando ci sono più doppietti elettronici condivisi, l'ordine di legame cresce in modo corrispondente:



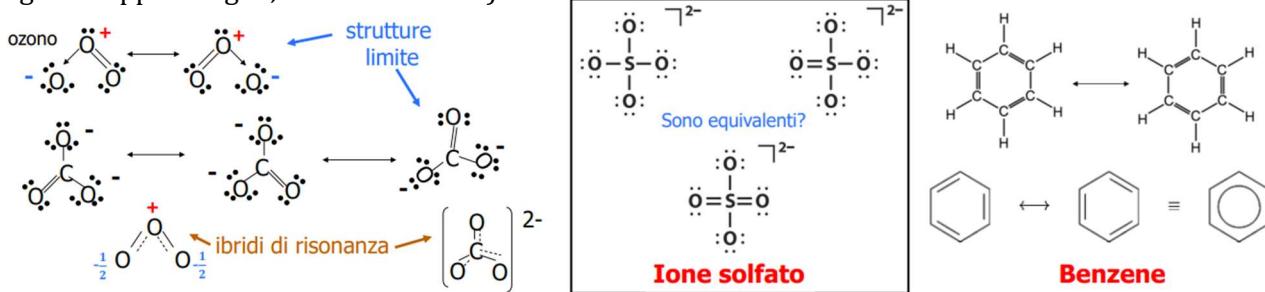
Molte molecole e molti ioni, però, hanno + di 8 elettroni di valenza intorno all'atomo centrale: un atomo può espandere lo **strato di valenza** per accogliere più elettroni (sia come coppie solitarie sia come coppie di legame) → l'atomo centrale utilizza orbitali d esterni vuoti, infatti si hanno strati di valenza espansi solo per i nM (centrali) del periodo ≥ 3 (cioè che hanno a disposizione orbitali d); inoltre l'atomo centrale deve essere abbastanza grande da poter "alloggiare" intorno a sé un elevato numero di atomi [es. PCl_5]. Questi elementi presentano una co-valenza variabile (formare un numero variabile di legami covalenti, es. PCl_3 e PCl_5).



CARICA FORMALE [CF] = $n^{\circ}e^-$ di valenza dell'atomo - ($n^{\circ}e^-$ delle coppie solitarie + $\frac{1}{2}n^{\circ}e^-$ condivisi); se guardiamo SO_4^{2-} riportato sopra, vediamo che la carica formale dei vari atomi è riportata con un numerino vicino ad essi. Le strutture più stabili sono quelle dell'ottetto (che prevaricano anche sulla separazione di carica), es:



RISONANZA: a volte esistono più rappresentazioni per la formula di struttura d'una molecola; quando in una molecola o ione poliatomico sono presenti dei doppi legami, è possibile scrivere più formule di struttura (**IBRIDO DI RISONANZA** → intermedio tra le varie strutture limite [più simile a quelle più stabili e presenti]). Negli ibridi di risonanza, i legami hanno tutti la stessa lunghezza (perché misto tra legami doppi e singoli, né uno né l'altro):



La risonanza si può verificare solo quando gli atomi coinvolti sono sullo stesso piano (molecola planare) poiché la risonanza è un fenomeno di delocalizzazione elettronica [elettroni di legame π].

In caso di risonanza come si calcola l'ordine di legame?

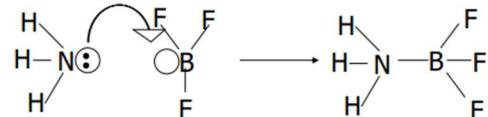
- Se formule limite equivalenti: coppie di legame dell'atomo centrale / n° atomi con cui si lega (es. ione CO_3^{2-} : 4 coppie legano 3 ossigeni → l'ordine di legame carbonio-ossigeno = $\frac{4}{3}$).
- Se strutture limite non equivalenti: l'ibrido di risonanza assomiglierà di più alla struttura limite più stabile, rappresentandone in maniera prevalente l'ordine di legame.

In caso di risonanza come si calcola la carica formale?

- Se formule limite equivalenti: cariche che presenta nelle diverse formule limite / n° di formule totali (es. ione CO_3^{2-} : 2 cariche negative distribuite sui 3 ossigeni in 3 formule limite $\rightarrow CF = -\frac{2}{3}$)
- Se strutture limite non equivalenti: l'ibrido di risonanza assomiglierà di più alla struttura limite più stabile, rappresentandone in maniera prevalente la carica formale.

2.5. LEGAME COVALENTE DATIVO (o COORDINATO):

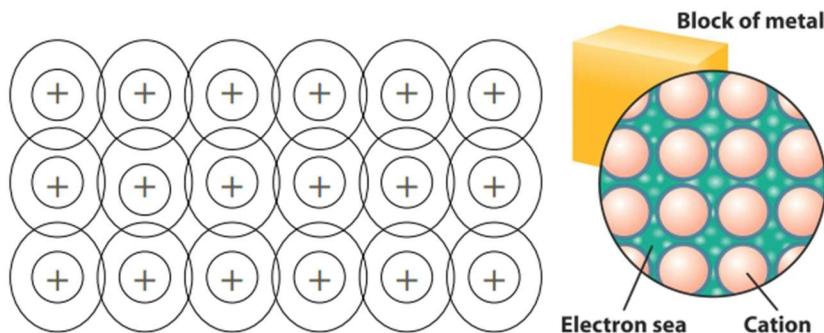
quando i 2 e^- condivisi provengono dallo stesso atomo (doppietto) e sono donati ad un atomo che possiede un orbitale vuoto, si instaura un legame dativo.



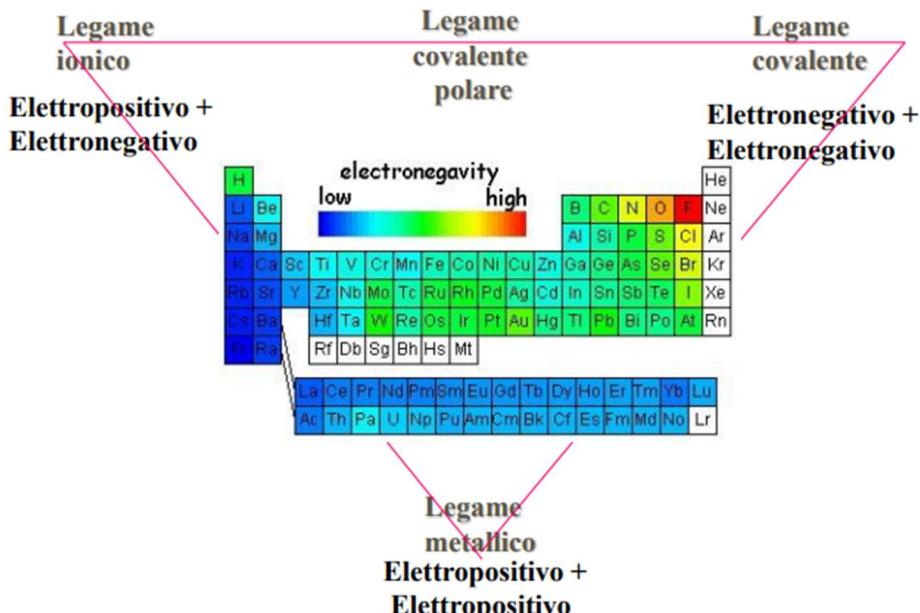
Lo troviamo spesso nei **composti non otteziali** (come il tricloruro di alluminio), ovvero quei composti dove l'atomo centrale non riesce a raggiungere l'ottetto (manca stabilità infatti); non raggiungendo l'ottetto, rimane un orbitale vuoto colmabile con il legame dativo.

→ Non sempre gli atomi usano tutti i loro elettroni spaiati per fare i legami (in alcuni casi possono sopravvivere degli orbitali con un elettrone spaiato [orbitali insaturi]); queste sostanze sono **paramagnetiche** (cioè vengono debolmente attratte dai poli di un magnete). Queste specie, con elettroni spaiati, sono dette **RADICALI**.

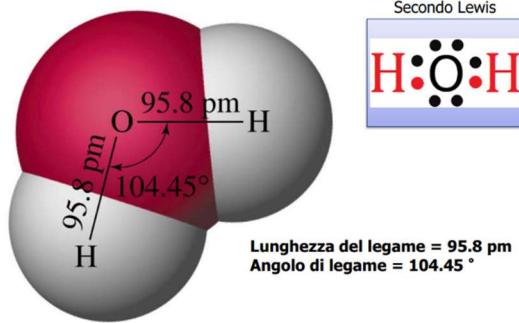
3. **LEGAME METALLICO** = avviene tra due elementi elettropositivi; gli e^- di valenza non sono legati ad un particolare atomo ma sono condivisi fra tutti gli atomi: sono delocalizzati (il mare di elettroni permette la conducibilità tipica dei metalli). Il n° di elettroni con cui ciascun atomo contribuisce al legame cresce da 1 per il sodio, a 2 per il magnesio, a 3 per l'alluminio. La forza del legame metallico cresce nello stesso ordine.



RIASSUNTO: DIFFERENTI TIPI DI LEGAMI IN BASE AGLI ELEMENTI



7. GEOMETRIA MOLECOLARE



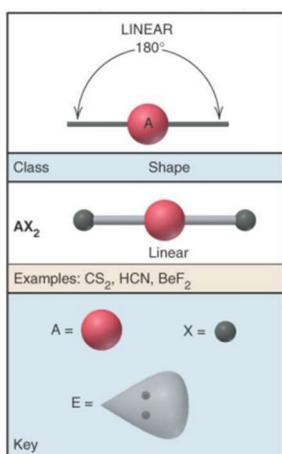
Nelle molecole, i legami di coerenza hanno caratteristiche geometriche definite (lunghezza, angoli di legame) e determinano la disposizione spaziale degli atomi nelle molecole (stereochimica) [di cui però Lewis non dà informazioni].

TEORIA VSEPR = considera l'atomo centrale e le coppie elettroniche (di legame e non) che assumono una posizione dovuta alla loro repulsione reciproca (si basa quindi sulla repulsione elettronica delle coppie di e^-).

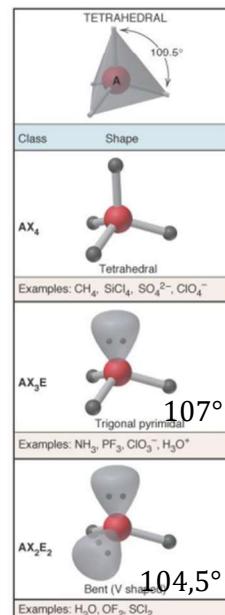
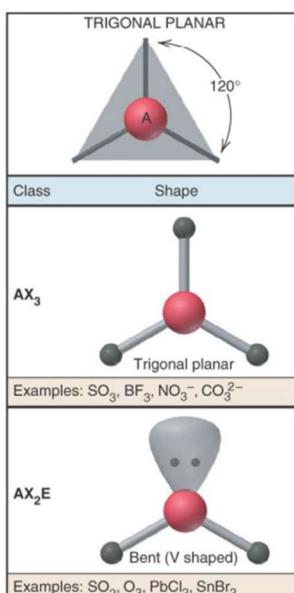
→ repulsione tra coppie di non legame > tra coppie di legame e non > tra coppie di legame; inoltre i legami doppi e tripli sono contati una sola volta.

L'acqua invece perché ha l'angolo pari a 104,45°? Perché le coppie elettroniche solitarie (di non legame, cioè quindi che hanno repulsione >) spingono su quelle di legame (con repulsione <) e riducono l'ampiezza dell'angolo (che dovrebbe essere tetraedrico [109,5°]) → la forma dell'H₂O è detta "linea spezzata". Quello che si studia nella VSEPR è, quindi, la geometria molecolare dell'atomo centrale (diverso dalla forma della molecola). Si usa il **METODO AXE**:

Metodo AXE

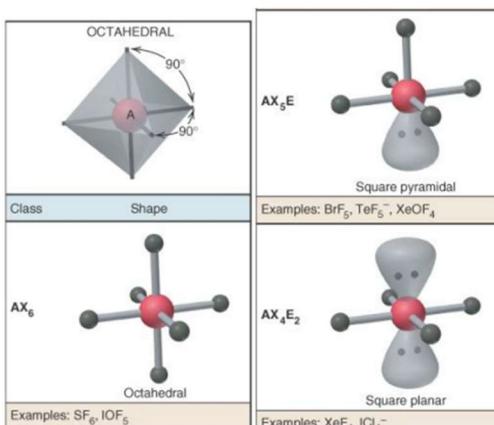
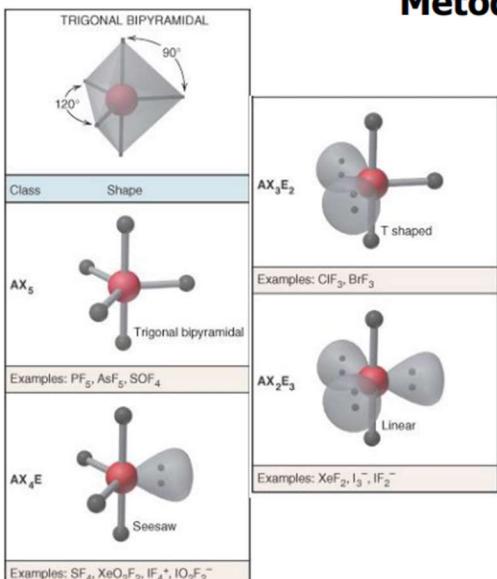


AX_mE_n



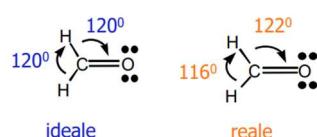
A = atomo centrale
X = n° di atomi che lega
E = coppie elettroniche di non legame (dell'atomo centrale)

Metodo AXE



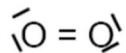
I doppi legami allontanano di più gli altri legami.

Aldeide formica



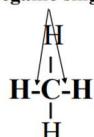
Se gli atomi centrali sono + di 1 si trova la geometria di ciascuno.

TEORIA VALENCE BOND (legame di valenza) = teoria quantistica che tiene conto degli orbitali atomici; il legame singolo (σ - sigma) avviene con sovrapposizione "testa a testa" degli orbitali (s-s, s-p, p-p), mentre il legame π avviene con sovrapposizione laterale. Nei legami multipli (doppi o tripli) si ha solo 1 legame σ , mentre l'altro / gli altri due sono $\pi \rightarrow$ se si applica energia per spezzare un legame multiplo, si spezzano prima i legami π (più deboli) e, solo con molta energia, si spezza il legame σ .

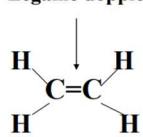


Mentre i legami semplici permettono la libera rotazione degli atomi intorno all'asse di legame, i legami doppi e tripli non permettono rotazioni.

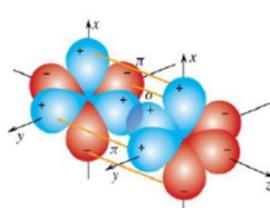
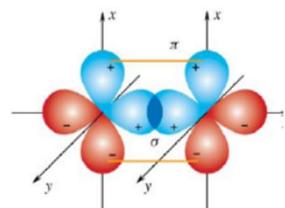
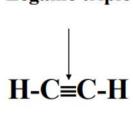
Legame singolo



Legame doppio

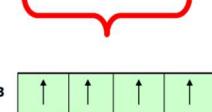
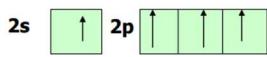
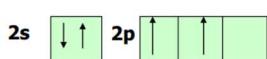


Legame triplo

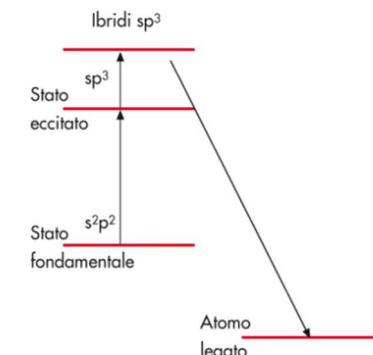
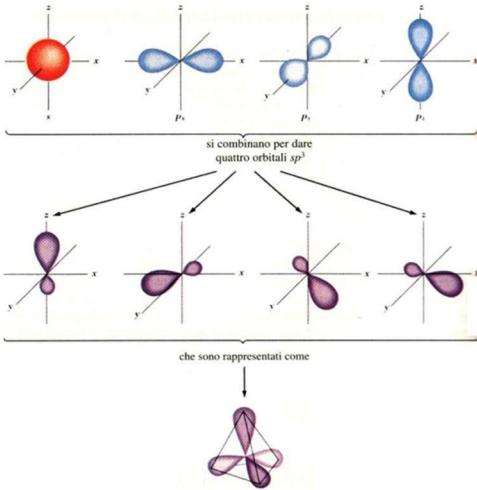


IBRIDAZIONE (es. Carbonio) = transizione elettronica da orbitale s (a meno energia) a orbitale p (più energia) quando elettrone viene eccitato; si ottengono orbitali ibridi (come l'orbitale sp^3), che permettono una maggiore sovrapposizione rispetto agli orbitali puri (e quindi legami più forti)

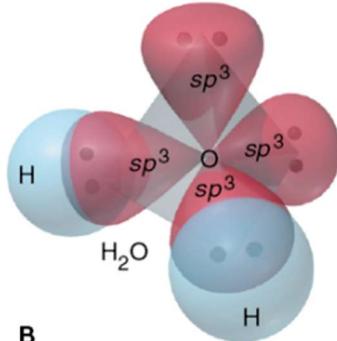
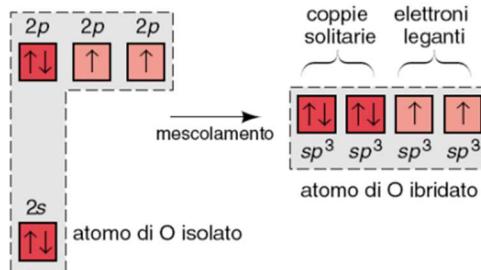
C



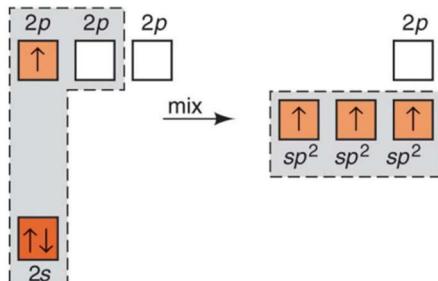
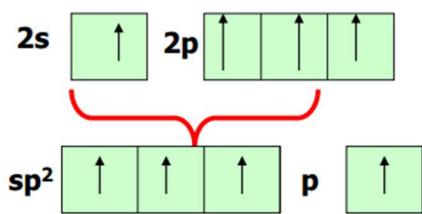
Orbitali ibridi sp^3 : tetraedro; - angoli di $109,5^\circ$



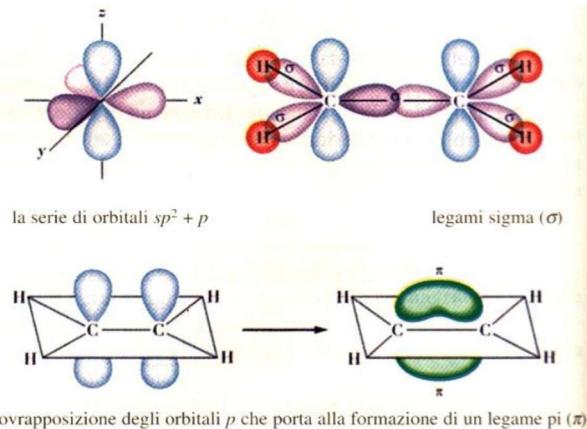
IBRIDAZIONE sp^3 [tetraedro - $109,5^\circ$] (vedi prima il carbonio):



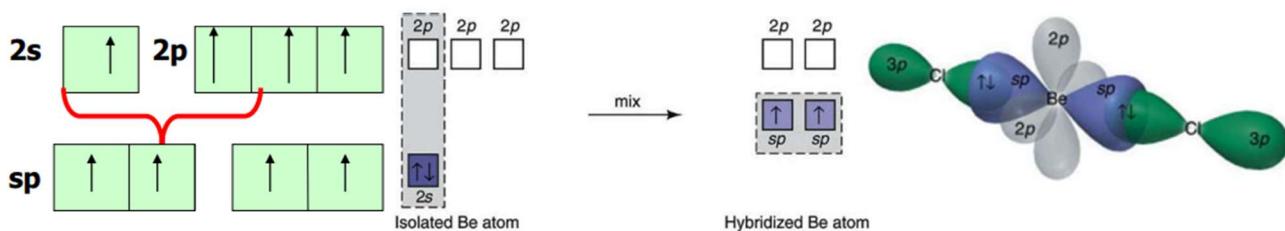
- IBRIDAZIONE sp^2 [triangolo - 120°]:



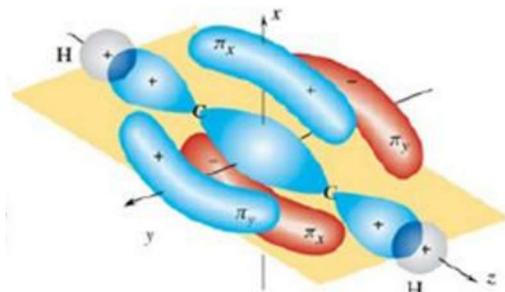
→ Il DOPPIO LEGAME è strettamente legato all'ibridazione sp^2 :



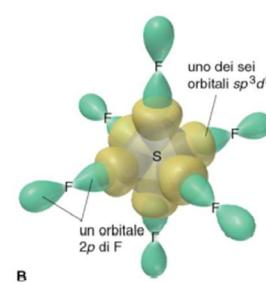
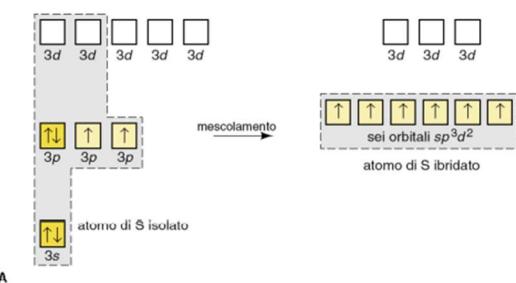
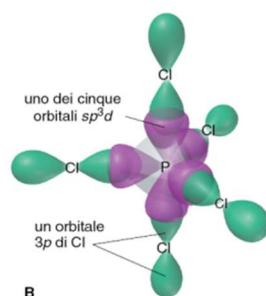
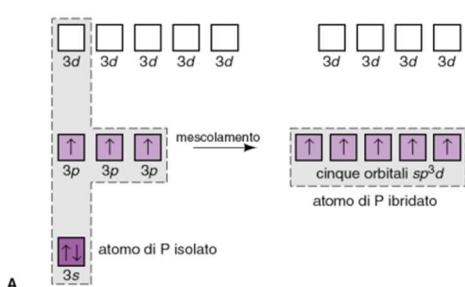
- **IBRIDAZIONE sp** [lineare – 180°]:



→ Il TRIPLO LEGAME è strettamente legato all'ibridazione sp :



- **ALTRÉ POSSIBILI IBRIDAZIONI** (tra orbitali s-p-d):



Risalendo alle ibridazioni (e quindi ai legami) e alla forma delle molecole, si può dire molto della polarità delle molecole [MOMENTO DI DIPOLO (μ): consente la quantificazione della polarità di una molecola; data dal prodotto della carica elettrica moltiplicata per la distanza di legame].

8. LO STATO GASSOSO

GAS = non ha né forma né volume propri; le molecole dei gas sono molto distanti tra loro e si muovono continuamente e caoticamente. Maggiore è la temperatura, più velocemente si muovono le sue molecole. Il **VOLUME** dei gas cambia con la pressione e con la temperatura (si espandono se riscaldati e si contraggono se raffreddati); i gas fluiscono liberamente, hanno bassa densità e sono miscibili in tutte le proporzioni.

Pressione: $p [Pa] = \frac{F[N]}{S[m^2]}$ → Pressione atm: 1 [atm] = $1,01 \cdot 10^5 [Pa]$ = 1,01 [bar] = 760 [torr] o [mmHg]

LEGGI DEI GAS: descrivono il comportamento fisico dei gas con 4 variabili (pressione, temperatura, volume, moli); un **GAS IDEALE** è un gas per cui le relazioni tra queste variabili sono lineari (non esiste nessun gas ideale, ma la maggior parte dei gas si comporta quasi idealmente a pressioni e temperature ordinarie (alte T e basse p)) → **GAS IDEALE** (o perfetto) = può essere descritto come insieme di particelle puntiformi (in continuo moto rettilineo), che siano senza interazioni reciproche ed abbiano urti perfettamente elastici (si conserva sia la quantità di moto che l'energia cinetica).

- **TEMPERATURA COSTANTE** (condizione isoterma)

$$\begin{array}{l} \text{all'inizio: } P_i \cdot V_i = n \cdot R \cdot T_i \\ \text{alla fine: } P_f \cdot V_f = n \cdot R \cdot T_f \end{array} \quad \text{ma } T_i = T_f \Rightarrow$$

$$P_i \cdot V_i = P_f \cdot V_f \quad (\text{legge di Boyle})$$

Per un qualsiasi **GAS IDEALE**, quando non varia il suo contenuto di **moli** da una condizione iniziale (i) ad una finale (f) in cui variano i restanti parametri dell'equazione di stato.

- **PRESSIONE COSTANTE** (condizione isobara)

$$\begin{array}{l} \text{all'inizio: } P_i \cdot V_i = n \cdot R \cdot T_i \\ \text{alla fine: } P_f \cdot V_f = n \cdot R \cdot T_f \end{array} \quad \text{ma } P_i = P_f \Rightarrow$$

$$\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f} \quad (\text{legge di Charles})$$

- **VOLUME COSTANTE** (condizione isocora)

$$\begin{array}{l} \text{all'inizio: } P_i \cdot V_i = n \cdot R \cdot T_i \\ \text{alla fine: } P_f \cdot V_f = n \cdot R \cdot T_f \end{array} \quad \text{ma } V_i = V_f \Rightarrow$$

$$\frac{P_i}{T_i} = \frac{P_f}{T_f} \quad (\text{legge di Gay-Lussac})$$

$$\frac{\text{moli iniziali}}{\text{moli finali}} = \frac{P_i \cdot V_i}{P_f \cdot V_f} = \frac{R \cdot T_i}{R \cdot T_f}$$

LEGGE DI AVOGADRO ($p, T = k$) → $\frac{V}{n} = k$, ovvero con $= p$ e $= T$, volumi uguali di gas diversi contengono lo stesso numero di particelle (e quindi stesso numero di moli); 1 mole di gas a condizioni normali (0,0 °C e 1,0 atm) ha un volume $V = 22,414 [L]$.

EQUAZIONE DI STATO DEI GAS PERFETTI: $pV = nRT$ con $R = k$ universale dei gas (il suo valore dipende dalle unità di misura usate), ovvero $R = \frac{pv}{nt} = \frac{1[\text{atm}] \cdot 22,414[\text{L}]}{1[\text{mol}] \cdot 273,15[\text{K}]} = 0,0821 \left[\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = 8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$

DENSITÀ di un gas:

- Direttamente proporzionale alla sua massa molare →
- Inversamente proporzionale alla sua temperatura →

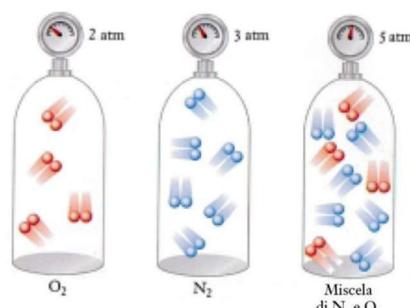
$$d = \frac{M \times P}{R \times T}$$

LEGGE DI DALTON = ogni gas in una miscela si comporta come se fosse l'unico gas presente, se non avvengono reazioni chimiche (perché tutte le sostanze allo stato gassoso si mescolano facilmente tra loro, formando quasi sempre miscele omogenee).

→ Si considerino 3 gas aventi p_i = pressione parziale (la pressione che il gas eserciterebbe da solo):

La p_{TOT} esercitata da una **MISCELA DI GAS IDEALI**, con $= T$ e $= V$, è uguale alla somma delle pressioni parziali esercitate dai singoli gas (frazione molare nella formula):

$$p_i = \chi_i \cdot P_{tot}$$



LEGGE DI AMAGAT = V_{TOT} di una MISCELA DI GAS IDEALI = alla somma dei volumi che idealmente ciascun gas occuperebbe da solo (con $= T$ e $= p$ della miscela). Il volume dei singoli gas è detto volume parziale (V_i):

$$v_i = \frac{n_i}{n_{tot}} \cdot V_{tot} = \chi_i \cdot V_{tot}$$

Altre uguaglianze delle MISCELE GASSOSE:

$$\frac{p_i}{P_{tot}} \cdot 100 = \frac{n_i}{n_{tot}} \cdot 100 = \frac{v_i}{V_{tot}} \cdot 100$$

$$MM_{miscela} = (\chi_1 \cdot MM_1) + \dots + (\chi_n \cdot MM_n)$$

$$d_{miscela} = \frac{MM_{miscela} \cdot p_{TOT}}{R \cdot T}$$

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{MM_1}{MM_2}$$

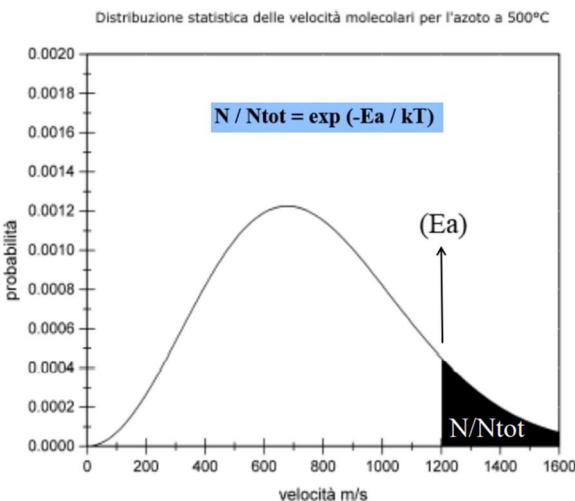
Percentuale in volume per il gas 1:

$$\%_{v1} = (v_1/V_{tot}) \cdot 100 = n_1/(n_1+n_2+n_3) \cdot 100 = \chi_1 \cdot 100$$

Percentuale in peso per il gas 1:

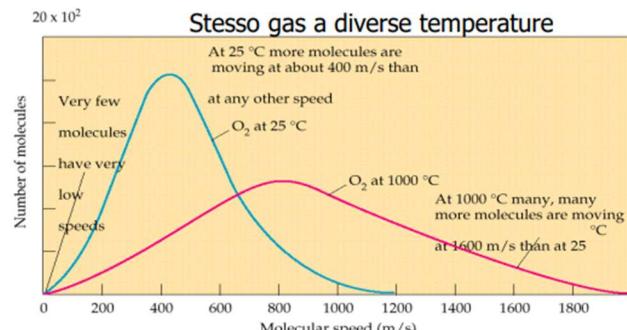
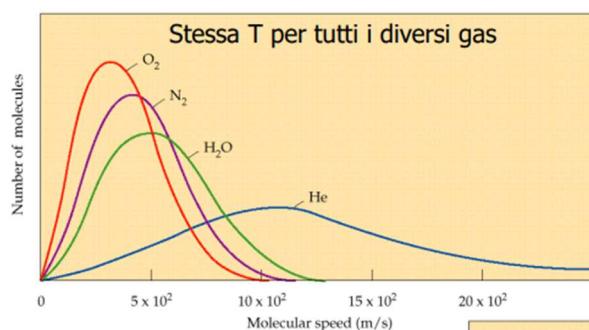
$$\%_{m1} = (m_1/m_{tot}) \cdot 100$$

TEORIA CINETICA DEI GAS: la velocità media delle molecole di un gas dipende dall'energia cinetica che ciascuna molecola possiede [$E_c = K = \frac{1}{2}mv^2$]; la teoria cinetica dei gas mostra che l'energia cinetica media (E_c o K_M) aumenta con l'aumentare della temperatura [$E_c = \frac{3}{2}kT$ con k (costante di Boltzmann) = $1,381 \cdot 10^{-23} \left[\frac{J}{K} \right] = \frac{R(\text{costante universale dei gas})}{N_A(\text{numero di Avogadro})}$]. L'**equazione di Maxwell**, dove non compare la massa, descrive invece l'andamento probabilistico dell'energia delle particelle di un gas, indipendentemente dalla sua natura.



Distribuzioni delle velocità di Maxwell-Boltzmann (funzione di distribuzione di velocità):

Gas diversi hanno curve diverse: i gas più leggeri hanno, a pari T , velocità maggiore, ma le loro particelle possono avere probabilità di velocità molto più lente o molto più veloci rispetto alla media (le curve probabilistiche sono più larghe); aumentando la T , le curve si allargano ma l'area sottesa (ovvero il numero di particelle totali) rimane costante.

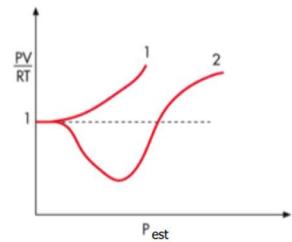


→ Ricorda che la legge dei gas perfetti si ricava dalla Teoria degli urti (quantità di moto).

LEGGE DI GRAHAM: effusione = un gas esce dal recipiente attraverso un piccolo buco, trasferendosi in uno spazio in cui è stato fatto il vuoto (questo è dovuto agli urti casuali con le particelle dell'altro gas e le pareti del recipiente); diffusione = velocità con cui i gas si muovono in un altro gas. La velocità di effusione di un gas, come quella di diffusione, è inversamente proporzionale alla radice quadrata della sua massa molare (MM): $\text{velocità di effusione} \propto \frac{1}{\sqrt{\text{MM}}}$ → $\frac{\text{velocità A}}{\text{velocità B}} = \frac{\sqrt{\text{MM}_B}}{\sqrt{\text{MM}_A}}$ possiamo trovare MM_B sapendo MM_A

Da ciò si dimostra che $v_{\text{effusione}} \propto \sqrt{T} \rightarrow v_{\text{media}} \propto \sqrt{\frac{T}{\text{MM}}}$

GAS REALI: la variazione di volume (ovvero il suo fattore di compressibilità* $\frac{PV}{RT}$ per 1 mole di gas) di un gas reale in funzione della pressione applicata ($p_{\text{applicata}}$) non segue l'andamento che avrebbe un gas ideale (linea tratteggiata) ma può avere andamenti anche differenti fra loro (nel grafico, curve 1 [dove il fattore di compressibilità sempre > 1] e 2 [dove il fattore di compressibilità scende sotto 1 e poi risale]).



Mentre i gas ideali sono costituiti da particelle che non interagiscono tra loro, le particelle dei gas reali interagiscono tra loro, specialmente quando sono vicine tra loro (per effetto di un aumento di pressione o di una diminuzione del volume); per effetto delle attrazioni intermolecolari tra le particelle del gas reale, queste urteranno più debolmente le pareti del contenitore (gas reale avrà dunque pressione < di un gas reale); quando il volume diminuisce (aumentando la pressione per esempio), il volume delle particelle del gas [volume molecolare o covolume] (prima trascurabile) ora non è più trascurabile.

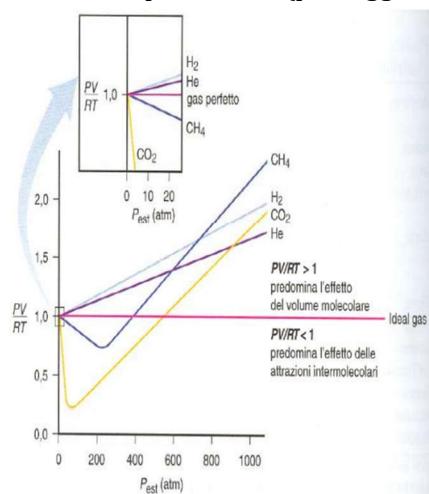
EQUAZIONE DI VAN DER WAALS = rende la legge dei gas perfetti valida anche per i gas reali; la pressione infatti aumenta di un certo valore (pressione interna), mentre il volume diminuisce (covolume) [questo aumento/diminuzione sono correzioni che facciamo per egualarlo al gas ideale]:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nRT$$

I valori di **a** e **b** (costanti di van der Waals) sono valori trovati e riportati in una tabella; in questa tabella troviamo anche la temperatura critica (T_c , sopra la quale una sostanza non può esistere allo stato liquido, nemmeno se sottoposta a compressione) e la pressione critica (p_c , al di sotto della quale una sostanza può trasformarsi in vapore in presenza del liquido corrispondente; e al di sopra della quale la trasformazione del liquido in gas avviene senza passaggio per la fase di vapore).

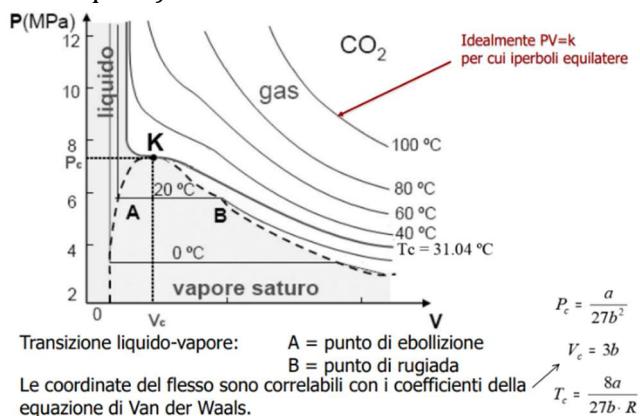
LIQUEFAZIONE DEI GAS: a basse T e alte p , le forze intermolecolari non sono più trascurabili e si può avere la liquefazione (passaggio di stato da gas a liquido); a $T > T_c$, il gas non può essere liquefatto;

ricordiamo che **VAPORE** = aeriforme che si trova al di sotto della sua T_c (può essere liquefatto); **GAS** = aeriforme che si trova al di sopra della sua T_c (non può essere liquefatto).



FATTORE DI COMPRESSIBILITÀ (o di comprimibilità) → $Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V_{\text{effettivo}}}{V_{\text{ideale}}}$; nei gas formati da atomi più piccoli (es. H_2 , He , Ne), l'unico effetto che predomina già dalle basse pressioni è quello del covolume, mentre per i gas formati da atomi più grandi (es. CH_4 , CO_2) predominano le attrazioni intermolecolari.

DIAGRAMMA (pV) DI ANDREWS (in questo caso della CO_2): ad alte temperature, le isoterme ($pV = k$) sono descritte da rami di iperboli equilatere; l'isoterma con temperatura = T_c avrà un punto con pendenza (derivata prima) pari a zero; questo punto [K] ha come coordinate la pressione critica (p_c) e il volume critico (V_c). Quindi, sotto questa isoterma T_c , il liquido potrà liquefarsi e sopra, esisterà solo come gas. Infatti, con una isoterma con $T < T_c$, avremo il punto di rugiada (la prima gocciolina) [B]. Man mano che si avvicina da B ad A (punto di ebollizione, dove tutto gas è diventato liquido), il vapore saturo (dove liquido è in equilibrio con aeriforme) diventerà liquido (CAMPANA DI ANDREWS = transizione da vapore saturo a liquido).



9. LO STATO LIQUIDO E LE SOLUZIONI

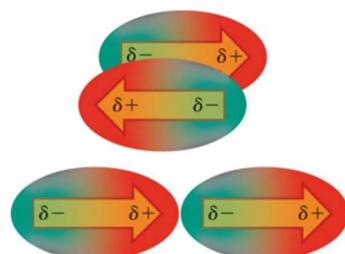
Liquido = energia cinetica particelle → solido < liquido < gas; poca distanza tra particelle; forza di "interazione" tra particelle → gas < liquido < solido; è uno stato condensato della materia, ma con disposizione disordinata delle particelle (in movimento continuo). Hanno densità < rispetto al solido corrispondente (eccetto l'acqua); sono incomprimibili ed il volume aumenta con la temperatura (con la legge $V = V_0(1 + kT)$; k = coefficiente di dilatazione termica). Le forze di attrito interno ad un liquido sono la causa della sua viscosità (le particelle in un liquido viscoso si muovono con difficoltà).

La forza di **coesione** intermolecolare spinge le particelle a raggrupparsi in modo da esporre la minor superficie verso l'esterno; la forza di **adesione**, invece, è l'attrazione tra le molecole del liquido e le pareti del contenitore (determina la bagnabilità del materiale ed è legato alla capillarità). La **tensione superficiale** è la forza che si oppone all'aumento della superficie (ovvero all'aprirsi di uno squarcio).

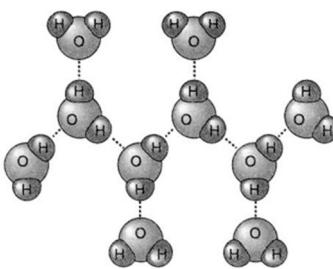
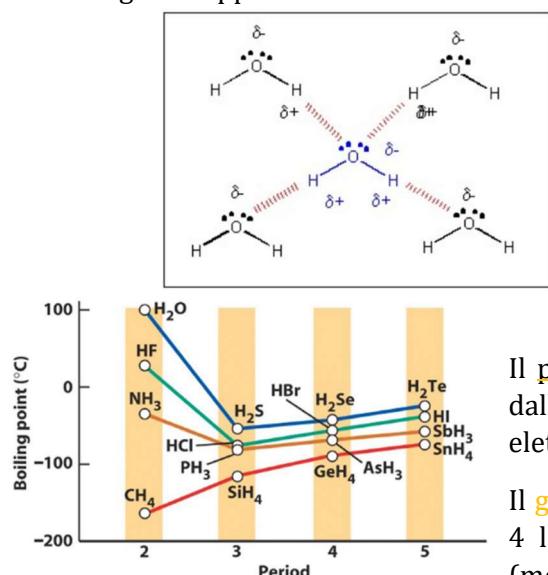
Dopo aver visto i legami intramolecolari (capitolo 6), vediamo le **FORZE INTERMOLECOLARI** (di natura elettrostatica, dunque diminuiscono all'aumentare della distanza). La differenza di elettronegatività tra due atomi fa sì che gli elettroni siano più vicini ad uno che all'altro, dunque si crea una differenza di carica ($+\delta, -\delta$) → **momento dipolare** [$\mu = \delta \cdot d$, ovvero carica per distanza di legame] misura la polarità del legame (legata quindi alla differenza di elettronegatività).

- **FORZE IONE-DIPOLO** (ovvero ione e molecola polare): esempio è un solido ionico in acqua (idratazione), dove le molecole di acqua si aggregano intorno ai cationi con gli atomi di H rivolti verso l'esterno (e intorno agli anioni con gli atomi di O rivolti verso l'esterno); l'energia potenziale (necessaria a rompere il legame ionico): $E_p \propto \frac{-z\mu}{r^2}$

- **FORZE DIPOLO-DIPOLO**: allo stato liquido, le molecole polari si attraggono grazie all'interazione tra le cariche parziali dei loro dipoli [$E_p \propto \frac{-\mu_1\mu_2}{r^3}$]; allo stato gassoso, le molecole ruotano rapidamente e indeboliscono l'interazione [$E_p \propto \frac{-\mu_1\mu_2}{r^6}$]



- **LEGAME A IDROGENO** = si forma quando un atomo di H, legato con un legame covalente ad un atomo molto elettronegativo (F, O, N), viene attratto da una coppia di elettroni solitaria dell'atomo elettronegativo appartenente ad una molecola vicina [PONTE IDROGENO].



Il punto di ebollizione dipende dalla grandezza dell'atomo e dalla differenza elettronegatività (oltre che dalle coppie elettroniche libere).

Il **ghiaccio**, invece, dove ogni molecola di acqua è coinvolta in 4 legami a H, ha una struttura tetraedrica perfetta (109°) (meno denso dell'acqua liquida).

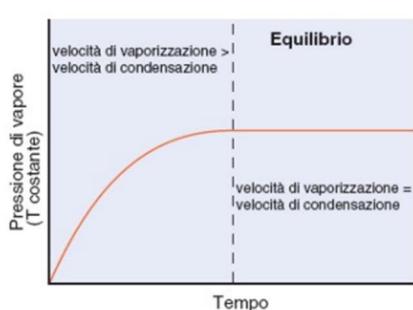
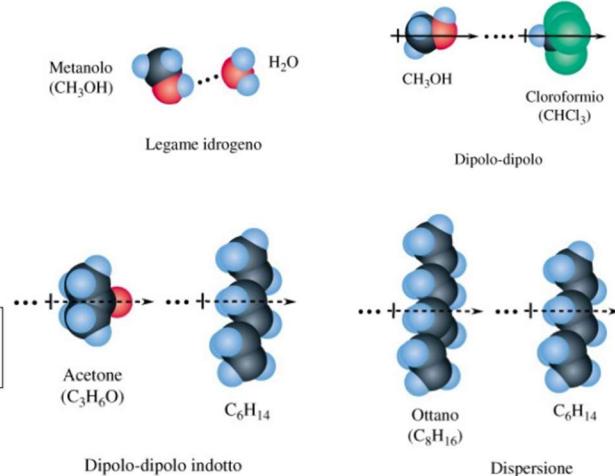
Proprietà uniche dell'acqua: alta differenza di elettronegatività (molecola piegata e altamente polare); ha grande potere solvente, calore specifico altissimo (proprio per i legami H) e calore di vaporizzazione altissimo; alta tensione superficiale.

- **FORZE DI VAN DER WAALS**: interazioni tra molecole apolari, dove si manifesta un momento di dipolo transitorio (o istantaneo) di una molecola, che distorce la nube elettronica dell'altra molecola (portando ad un momento di dipolo in essa); quella che si genera è un'interazione attrattiva (**forza di dispersione di London**), la cui intensità dipende dalla polarizzabilità α (facilità con cui possono essere distorte le nubi elettroniche) [$E_p \propto \frac{-\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$]; affine alla forza di London, è l'interazione dipolo-dipolo indotto (una molecola polare interagisce con una molecola apolare, suscitandone un momento dipolare) [$E_p \propto \frac{-\mu_1 \alpha_2}{r^6}$]

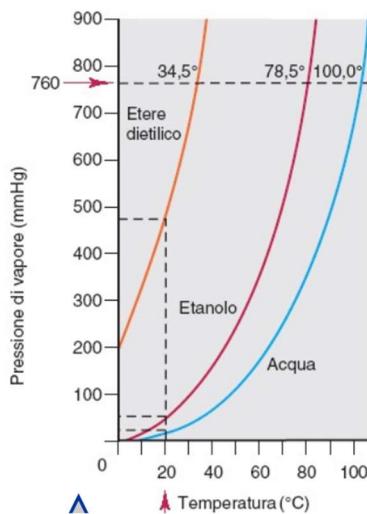
A destra, esempi di legami intermolecolari →

Interazione	Forza	Energia-distanza
Ionica	Molto forte	$1/r$, lunga
Covalente	Molto forte	Complessa, media
Ione-dipolo	Forte	$1/r^2$, corta
Dipolo-dipolo	Media	$1/r^3$, corta
Ione-dipolo indotto	Debole	$1/r^4$, molto corta
Dipolo-dipolo indotto	Molto debole	$1/r^6$, molto corta
London dispersione	Molto debole	$1/r^6$, molto corta

Forze di VAN DER WAALS



EVAPORAZIONE (o **vaporizzazione**) = passaggio dallo stato liquido allo stato vapore (dove fase liquida e aeriforme sono in equilibrio tra di loro), tramite assorbimento di calore (evaporazione avviene sempre, mentre ebollizione solo in determinate condizioni). Maggiori sono le forze intermolecolari, meno evaporazione; maggiore è la superficie del liquido esposta, maggiore è la velocità di evaporazione. Dopo un certo Δt , si raggiunge un equilibrio dinamico della pressione (**tensione di vapore**).



TENSIONE (pressione) DI VAPORE di una sostanza = pressione esercitata dal suo vapore quando si trova in equilibrio dinamico con la fase condensata; più è alta, più la sostanza è detta **volatile**. Dipende dalle forze intermolecolari presenti nella sostanza e dunque dalla temperatura (che permette di eludere le forze attrattive tra molecole), ma non dipende dal volume libero né dalla quantità di liquido presente. Quando la tensione di vapore ha raggiunto la pressione esterna ($p_{atm} = 760 \text{ mmHg}$), c'è l'ebollizione (da liquido a gas). Per calcolare la tensione di vapore a diverse temperature, si usa l'**EQUAZIONE DI CLAUSIUS-CLAYPEYRON**:

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

→ con ΔH_{vap} = entalpia di vaporizzazione → in formula è m delle rette.

Temperatura di ebollizione: temperatura alla quale tensione di vapore = pressione esterna; quindi la T_{eb} dipende dalla pressione esterna (quindi dall'altitudine) e dalla tensione di vapore; infatti sotto vuoto, il liquido tende a diventare gas (senza pressione). Il passaggio da liquido a vapore è endotermico (serve energia (calore)).

PASSAGGI DI STATO (guarda prime pagine appunti) → **FASE** = porzione di materia che ha in ogni punto le stesse proprietà fisiche e chimiche (stesso stato di aggregazione e stessa composizione chimica). Passaggi di stato dell'acqua in funzione di temperatura e calore fornito:

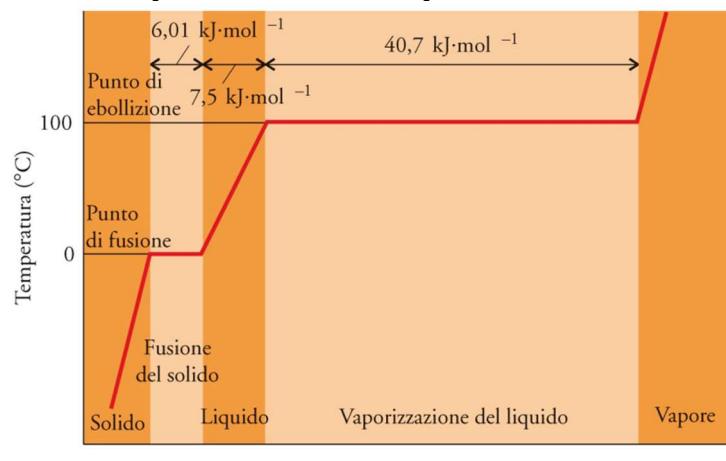
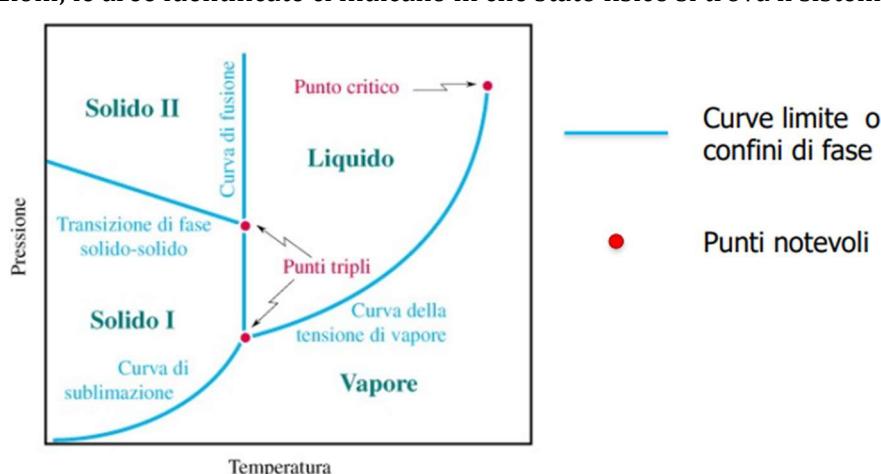
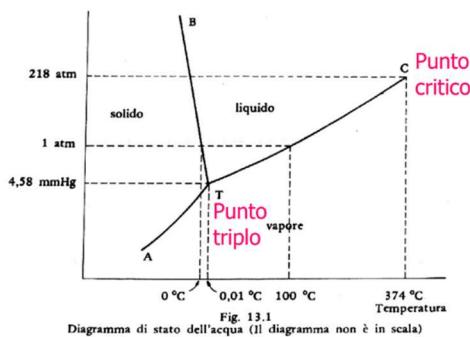


DIAGRAMMA DI STATO (o di fase): in funzione della T e della p , descrive i possibili stati del sistema e le sue trasformazioni; le aree identificate ci indicano in che stato fisico si trova il sistema.

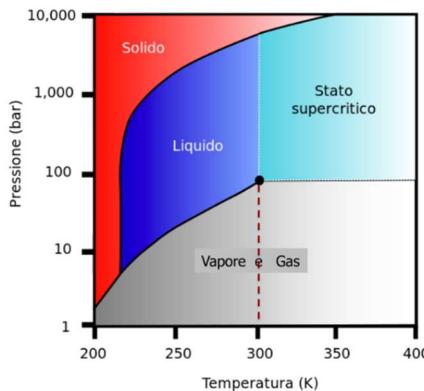


→ I "punti tripli" indicano una T per la quale coesistono tre stati fisici (T unica)!



Il **diagramma di stato dell'acqua** è l'unico con curva di fusione con pendenza negativa (linea B) poiché è l'unica sostanza che, con $T = 0^\circ\text{C}$, aumentando la pressione (ovvero comprimendola), passa da solido a liquido (es. pattinare sul ghiaccio e sciare). L'anidride carbonica solida (ghiaccio secco) sublima direttamente invece (il fumo che si genera intorno è solo acqua che condensa).

STATO SUPERCRITICO = quando una sostanza si trova a $T > T_c$ e $p > p_c$, le proprietà della sostanza sono in parte analoghe a quelle di un liquido e in parte simili a quelle di un gas.

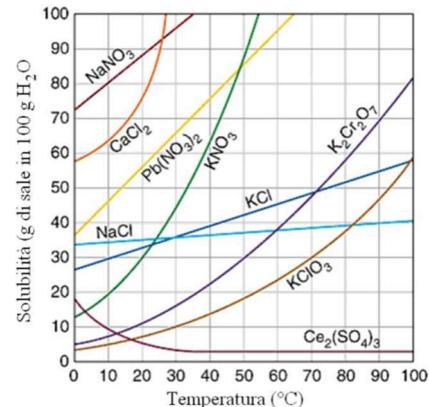


SOLUZIONE = miscela omogenea di atomi, molecole o ioni provenienti da sostanze diverse che si distribuiscono in tutto il volume a disposizione; il componente principale si dice **solvente** (da cui dipende lo stato fisico della soluzione), mentre le sostanze discolte in esso si dicono **soluti** (guarda tabella formule pag16).

SOLUBILITÀ = quantità massima di soluto che si scioglie in una quantità fissa di un solvente ad una temperatura specificata; una soluzione si dice **satura** se parte del soluto resta indissoluto, come corpo di fondo (il corpo di fondo e la soluzione si trovano in equilibrio dinamico tra loro).

- La solubilità di un solido in H_2O in genere aumenta con l'aumentare della T, mentre la solubilità di un gas diminuisce.
- La solubilità di un solido o un liquido in H_2O in genere non dipende dalla pressione (perché solidi e liquidi sono incomprimibili); nel caso di un soluto gassoso in un solvente liquido, la sua solubilità aumenta all'aumentare della pressione (+ urti) secondo la legge di Henry:

$$\text{Solubilità} = k_H \cdot p_{\text{gas}}$$



SOLVATAZIONE = dissoluzione di diverse sostanze (soprattutto ioniche) [ogni ione di soluto è circondato da molecole di solvente opportunamente orientate nei confronti della carica dello ione].

→ **Esempi di interazioni soluto – solvente** [ione-dipolo, legame idrogeno, dipolo-dipolo, ione-dipolo indotto, dipolo-dipolo indotto, dispersione].

PROPRIETÀ COLLIGATIVE = proprietà quantitative delle soluzioni (che dipendono dalle proporzioni di soluto e solvente [concentrazione della soluzione] e sono indipendenti dalla natura chimica del soluto [dipendono solo dalla natura chimica del solvente]). Le più importanti sono:

- **Abbassamento della tensione di vapore**: secondo Raoult, la tensione di vapore di un solvente è proporzionale alla sua frazione molare nella soluzione, ovvero:

→ **LEGGE DI RAOULT**: per una soluzione formata da A (solvente) e B (soluto), si ha:

$$p_A = p_A^0 \cdot \chi_A$$

$$p_B = p_B^0 \cdot \chi_B$$

p_A e p_B sono le pressioni (tensioni) parziali di vapore di A e B in soluzione, mentre p_A^0 e p_B^0 sono le pressioni parziali di vapore di A e B puri, e χ_A e χ_B sono le frazioni molari di A e B; la pressione di una soluzione ideale è data da:

$$P_{sz} = (p_A + p_B) = p_A^0 \cdot \chi_A + p_B^0 \cdot \chi_B$$

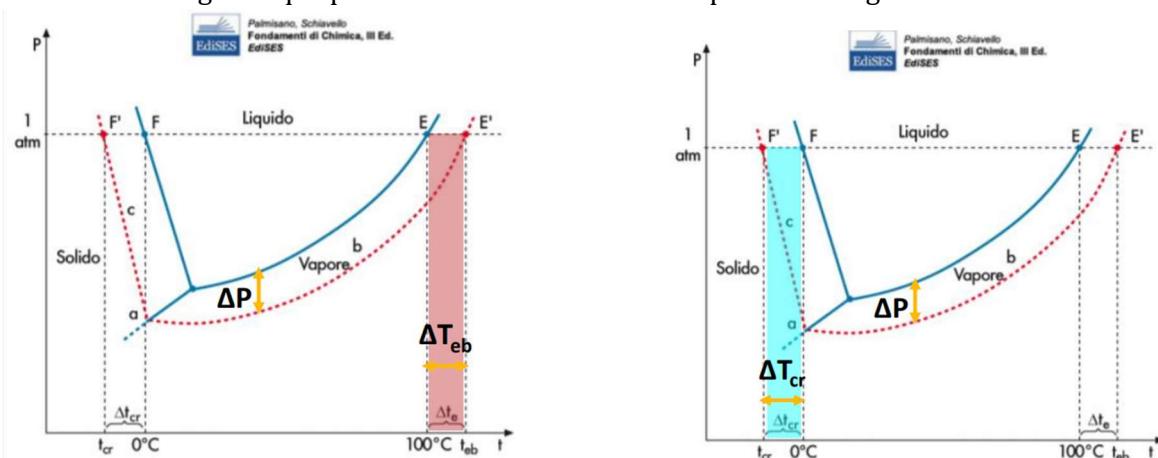
Questa legge vale però per le soluzioni ideali (dette di Raoult), per le quali:

- la soluzione è diluita
- la tensione (pressione) di vapore del soluto è trascurabile rispetto a quella del solvente
- il soluto non presenta fenomeni associativi/dissociativi
- il soluto non reagisce con il solvente

Dato che la tensione di vapore del soluto (B) è trascurabile, calcolo l'abbassamento della tensione (pressione) di vapore della soluzione con $\Delta P = (p_{sv}^0 - P_{sz}) = p_{sv}^0 \cdot \chi_{so}$

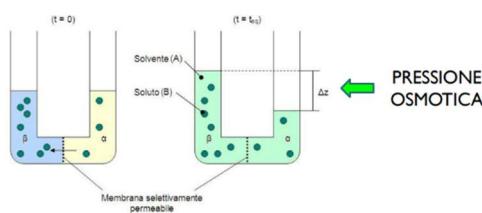
→ Diretta conseguenza dell'abbassamento della tensione di vapore (ΔP) è che la temperatura di ebollizione della soluzione è $>$ di quella del solvente puro e che la temperatura di congelamento di tale soluzione è $<$ di quella del solvente puro, cioè:

- **Innalzamento ebullioscopico** (della $T_{ebollizione}$) $\rightarrow \Delta T_{eb} = k_{eb} \cdot m$ (con m = molalità e k_{eb} = cost ebullioscopica [dipende solo dal solvente → quella dell'acqua è $0,512 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$]); 1 mole di soluto disciolta in 1kg di acqua provoca un innalzamento del punto di ebollizione = a $0,512 \text{ } ^\circ\text{C}$
- **Abbassamento crioscopico** (della $T_{congelamento}$) $\rightarrow \Delta T_{cr} = k_{cr} \cdot m$ (con m = molalità e k_{cr} = cost crioscopica [dipende solo dal solvente → quella dell'acqua è $1,86 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$]); 1 mole di soluto disciolta in 1 kg di acqua provoca un abbassamento del punto di congelamento = a $1,86 \text{ } ^\circ\text{C}$



- **Pressione osmotica**: OSMOSI = fenomeno fisico per cui, quando due soluzioni a diversa concentrazione vengono messe a contatto tramite una membrana semipermeabile, questa viene attraversata dal solvente (in genere acqua), ma non dal soluto (molecole o ioni disciolti); il solvente attraversa la membrana e il livello del liquido nel contenitore con la soluzione si alza. Il passaggio del solvente cessa quando si raggiunge un certo dislivello; questo dislivello esercita una pressione idrostatica che controbilancia la pressione del flusso del solvente ed è detta pressione osmotica (π). La pressione osmotica dipende da volume e temperatura assoluta, secondo l'**EQUAZIONE DI VAN'T HOFF**:

$$\pi V[L] = nRT[K] \rightarrow \pi[atm] = MRT \text{ con } M = \frac{n}{V} = \text{molarità}$$



SOLUZIONI ELETTROLITE: alcune sostanze (Sali, acidi, basi) liberano ioni in soluzione; queste sostanze danno dissociazione elettrolitica e sono dette **ELETTROLITI** (forti se fanno dissociazione completa, deboli se fanno dissociazione parziale) [le altre sono dette soluzioni non-elettrolite]. Le soluzioni di elettroliti conducono l'elettricità.



ELETTROLITA FORTE



ELETTROLITA DEBOLE



Non ELETTROLITA

GRADO DI DISSOCIAZIONE (α) = misura l'entità della dissociazione del soluto

$$\alpha = \frac{n_{\text{soltoto dissociato}}}{n_{\text{soltoto}}} \rightarrow n_{\text{indissociato}} = n - \alpha n$$

→ per composti elettroliti forti $\alpha = 1$, per non elettroliti $\alpha = 0$, per elettroliti deboli $0 < \alpha < 1$

Con z = ioni contenuti in ogni mole di soluto, ioni prodotti totali = $z \alpha n$, mentre n_{TOT} particelle in soluzione: $n - \alpha n + z \alpha n \rightarrow n(1 + \alpha(z - 1))$

Con soluti elettroliti, nelle espressioni finora trovate, va aggiunto il **COEFFICIENTE DI VAN'T HOFF (i)**
→ $i = 1 + \alpha(z - 1)$ [se aumenta i , aumentano anche le varie proprietà colligative]:

$$\text{moli particelle } TOT = (\text{moli composto indissociato}) \cdot i$$

Proprietà	Formula
Abbassamento tensione di vapore	$\Delta P = p_{sv}^0 \cdot \frac{(n_{so} \cdot i)}{(n_{so} \cdot i) + n_{sv}}$
Innalzamento ebullioscopico	$\Delta T_{eb} = k_{eb} \cdot \frac{(n_{so} \cdot i)}{Kg_{sv}} = keb \cdot m \cdot i$
Abbassamento crioscopico	$\Delta T_{cr} = k_{cr} \cdot \frac{(n_{so} \cdot i)}{Kg_{sv}} = kcr \cdot m \cdot i$
Pressione osmotica	$\pi = \frac{(n_{so} \cdot i) \cdot R \cdot T}{V_{sz}} = M \cdot R \cdot T \cdot i$

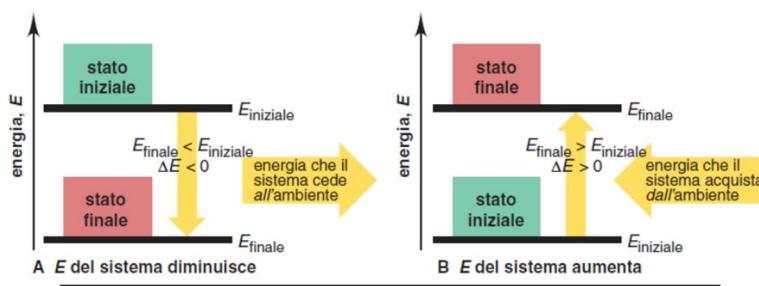
se è presente un unico soluto

11. TERMOCHIMICA

TERMODINAMICA = studio dell'energia e delle sue trasformazioni → **TERMOCHIMICA** = branca della termodinamica che studia l'energia scambiata nelle trasformazioni chimiche (e fisiche)

- **SISTEMA** = regione in cui si trova il campione di interesse:
 - Aperto = può scambiare con l'ambiente sia materia che energia
 - Chiuso = può scambiare energia (mentre materia = costante)
 - Isolato = non scambia con l'ambiente
- **AMBIENTE** = tutto ciò che è fuori dal sistema;
- **UNIVERSO** = sistema + ambiente.

ENERGIA INTERNA (U o semplicemente E) di un sistema = energia potenziale + cinetica di tutte le particelle del sistema; VARIAZIONE dell'energia del sistema è sempre accompagnata da una variazione uguale e opposta dell'ambiente (se il sistema non è isolato)



$$\Delta U = U_{\text{finale}} - U_{\text{iniziale}} = U_{\text{prodotti}} - U_{\text{reagenti}}$$

Il trasferimento di energia dal sistema all'ambiente (e viceversa) può avvenire sotto forma di calore e lavoro:

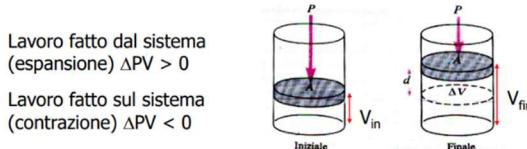
- **CALORE** (q) = energia trasferita in virtù di una differenza di temperatura;
- **LAVORO** (w) = moto effettuato contro una forza opponente [$w = F \times s$]; se il sistema compie lavoro sull'ambiente, la sua energia si riduce, mentre se l'ambiente compie lavoro sul sistema, l'energia del sistema è aumentata.

$$\Delta U = q + w$$

1. Trasferimento di energia solo come calore (il sistema non compie lavoro $\rightarrow w = 0, \Delta U = q$): $q < 0$ se il sistema cede calore all'ambiente e $q > 0$ se il sistema lo acquista.

2. Trasferimento di energia sotto forma di lavoro ($q = 0, \Delta U = w$): $w < 0$ se il sistema compie lavoro sull'ambiente [$w = -p_{esterna} \Delta V \rightarrow$ lavoro di un gas in espansione contro una pressione esterna]

3. Trasferimento di energia sotto forma di calore e lavoro: $\Delta U = q + w \rightarrow \mathbf{U_{fin} - U_{in} = \Delta U = q - P\Delta V}$



1^ LEGGE DELLA TERMODINAMICA (CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA) = l'energia interna di un sistema isolato è costante; l'energia si conserva (non può essere né creata né distrutta) e viene trasferita sotto forma di calore e/o lavoro [l'energia interna è una **funzione di stato**, cioè dipende solo dallo stato del sistema e, nel passare da uno stato all'altro, non conta il percorso il fatto]

$$\Delta U_{universo} = \Delta U_{sistema} + \Delta U_{ambiente} = 0$$

CALORE DI REAZIONE = scambio di calore nelle reazioni:

- Reazione **esotermica** (esoergonica, esoenergetica) \rightarrow viene liberato calore

$$A + B \longrightarrow C + D + q \quad q = \text{calore}$$

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2 H_2O + 192 \text{ kcal}$$
- Reazione **endotermica** (endoergonica, endoenergetica) \rightarrow viene assorbito calore

$$A + B + q \longrightarrow C + D$$

$$q + Ba(OH)_2 \cdot 2H_2O + NH_4SCN \longrightarrow Ba(SCN)_2 + 2NH_3 + 10H_2O$$

\rightarrow La quantità di calore è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura $\rightarrow q = C \cdot \Delta T$, con $C = \text{capacità termica}$ [cal/K]

CALORE SPECIFICO [$c = \frac{C}{m} \left[\frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{g}} \right]$] di una sostanza = quantità di calore necessaria per aumentare di 1 Kelvin la temperatura di 1 g della sostanza; **CALORE SPECIFICO MOLARE** [cal/K*mol] = quantità di calore necessaria per aumentare di 1 K la temperatura di 1 mole di sostanza (ricorda che 1 caloria = 4,186 Joules). Il calore specifico di una sostanza dipende dal suo stato di aggregazione; inoltre, poiché il calore si può scambiare a $V = \text{costante}$ e $p = \text{costante}$, si hanno calori specifici a V o p costante:

- Calore a $V = k \rightarrow c_V = \frac{dq_V}{dT} \rightarrow$ Calorimetria a $V=k$ (bombe calorimetriche)
- Calore a $p = k \rightarrow c_p = \frac{dq_p}{dT} \rightarrow$ Calorimetria a $p=k$ (misura il calore scambiato in processi a p_{atm})

ENTALPIA (H) = funzione di stato che tiene traccia delle ΔE (o ΔU) a pressione costante $\rightarrow H = U + pV$

\rightarrow **Variazione di entalpia** $\rightarrow \Delta H = \Delta U + p\Delta V$; con $p=k$ e senza lavoro non espansivo: $\Delta H = q$, ovvero la variazione di entalpia coincide con il calore liberato o assorbito:

- Se reazione esotermica $\rightarrow \Delta H < 0$
- Se reazione endotermica $\rightarrow \Delta H > 0$

→ La termochimica si occupa dunque delle variazioni di entalpia che accompagnano una reazione chimica.

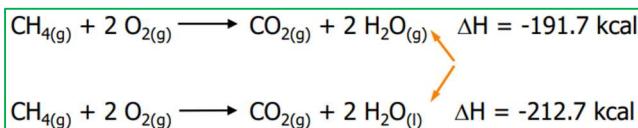
→ $\Delta U \approx \Delta H$ per reazioni in cui:

- non partecipano i gas ($\Delta n = 0$)
- il numero totale di moli di gas non cambia
- $q_p \gg p\Delta V$ (in quanto $p\Delta V$ risulta trascurabile)

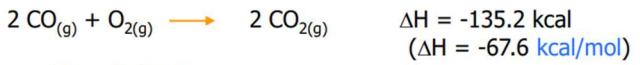
TIPI DI ΔH

- 1 mole di una sostanza si combina con O_2 in una reazione di combustione $\rightarrow \Delta H_{comb}$ = calore (molare) di combustione
- 1 mole di composto viene prodotta $\rightarrow \Delta H_f$ = calore (molare) di formazione (mole prodotto = 1!)
- 1 mole di sostanza fonde $\rightarrow \Delta H_{fus}$ = calore (molare) di fusione
- 1 mole di sostanza vaporizza $\rightarrow \Delta H_{vap}$ = calore (molare) di vaporizzazione

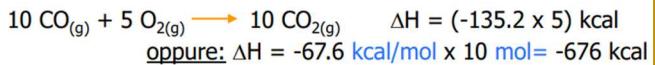
EQUAZIONE TERMOCHIMICA = equazione bilanciata che include ΔH di reazione; il suo segno dice se la reazione è esotermica o endotermica, mentre il suo valore è proporzionale alla quantità di sostanza e si riferisce agli stati di aggregazione delle sostanze; il valore di ΔH può essere usato analogamente ai rapporti molari.



Q	w	ΔE
+ il sistema ASSORBE calore dall'ambiente	+ il lavoro è compiuto dall'ambiente sul sistema	+
- il sistema CEDE calore dall'ambiente	- il sistema compie lavoro sull'ambiente	-
+ il sistema ASSORBE calore dall'ambiente	- il sistema compie lavoro sull'ambiente	Il segno di ΔE dipende dall'entità di Q e di w
- il sistema CEDE calore dall'ambiente	+ il lavoro è compiuto dall'ambiente sul sistema	Il segno di ΔE dipende dall'entità di Q e di w



uso 10 moli di CO:

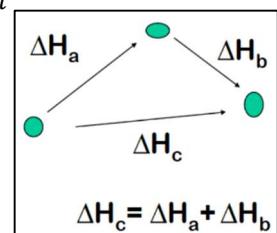


I valori di ΔH vanno riferiti ad 1 mole di prodotto:
Entalpia molare di reazione

Relazione che lega ΔH a ΔU (basta avere ΔH per trovare anche ΔU e viceversa):

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT \quad \text{con } R = 1,987 \left[\frac{\text{cal}}{\text{K} * \text{mol}} \right] \quad \text{e } \Delta n = n \text{ gas prodotti} - n \text{ gas reagenti}$$

LEGGE DI HESS: la ΔH_{TOT} di un processo complessivo è la somma delle ΔH delle sue singole tappe, cioè $\Delta H_{TOT} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \dots + \Delta H_n$; da ciò diciamo che il calore di reazione (ΔH°), relativo ad un dato processo chimico, è uguale alla somma dei calori di reazione delle reazioni parziali in cui il processo può essere diviso e dipende solo dallo stato iniziale e da quello finale (funzione di stato).



→ Da ciò deriva che il calore (ΔH°) di una reazione è uguale alla somma dei calori di formazione dei prodotti meno la somma dei calori di formazione dei reagenti [m e n sono i coefficienti stechiometrici]

$$\Delta H_r^0 = \sum m \Delta H_f^0(\text{prodotti}) - \sum n \Delta H_f^0(\text{reagenti})$$

$$\Delta H_R^0 = [c \cdot \Delta H_f^0(C) + d \cdot \Delta H_f^0(D)] - [a \cdot \Delta H_f^0(A) + b \cdot \Delta H_f^0(B)]$$

Le tabelle sulle entalpie molari di formazione (utili per calcolarci le entalpie delle reazioni facendo semplicemente la differenza tra l'entalpia di formazione dei prodotti e quella dei reagenti [guarda sopra]) si riferiscono a condizioni standard, ovvero 25°C, 1 bar [10^5 Pa] per le sostanze pure (per gli elementi nella forma più stabile, le entalpie sono nulle per convenzione).

SPONTANEITÀ DELLE REAZIONI:

Tutti i processi chimici richiedono un'energia di attivazione, ma:

- se la trasformazione è **spontanea** non richiede un continuo apporto di energia dall'esterno;
- se la trasformazione è **non spontanea** lo richiede

Se la trasformazione è spontanea in una direzione, sarà non spontanea nella direzione opposta. Come facciamo a capire la **direzione** in cui la reazione sarà spontanea? La legge di conservazione dell'energia (1° principio termodinamica) si applica a tutte le trasformazioni ma non permette di prevedere la direzione di una trasformazione spontanea.

Una reazione spontanea può essere endotermica e esotermica, come:

- Esotermica spontanea:
 - o Solidificazione e condensazione a basse temperature
 - o Combustione
 - o Ossidazione del ferro e altri metalli
- Endotermica spontanea:
 - o Fusione e vaporizzazione a temperature elevate
 - o Dissoluzione dei sali solubili

→ Ciò conferma che il segno di ΔH non ci permette di definire la direzione di una reazione spontanea!

Tutti i processi endotermici spontanei producono un aumento della libertà di movimento delle particelle del sistema; una **variazione di libertà di movimento delle particelle** in un sistema è uno dei fattori che ci permette di determinare la direzione del processo spontaneo. Ciò perché lo stato di un sistema dipende dalla sua energia interna ma anche da come questa è distribuita (durante una reazione varia la ΔU ma varia anche la distribuzione dell'energia); l'**ENTROPIA** (S) è la funzione di stato che descrive la distribuzione di energia di un sistema in un certo stato:

$$\Delta S = S_{prodotti} - S_{reagenti} = \frac{q_{reversibile}}{T_{finale}} \rightarrow \Delta S = \text{variazione della distribuzione di energia nella reazione}$$

(a pressione e temperatura costanti); per ogni sostanza, l'entropia assoluta (S) è = alla variazione di entropia (ΔS) che avviene per il riscaldamento di una mole di quella sostanza dallo "zero assoluto" [0 Kelvin] alla temperatura T :

$$S_{pro} = \int_0^T dQ_{prod}/T \quad S_{reag} = \int_0^T dQ_{reag}/T$$

$$\Delta S = S_{prod} - S_{reag}$$

Dalla definizione di
capacità termica

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad \text{ma} \quad dq_{rev} = C dT \Rightarrow dS = \frac{C dT}{T}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C dT}{T} = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

→ Ogni sistema tende ad una distribuzione di energia più dispersa (maggior disordine → migliore gestione dell'energia delle particelle del sistema)

2^LEGGE DELLA TERMODINAMICA: l'entropia di un sistema isolato aumenta nel corso di una trasformazione spontanea; affinché un processo sia spontaneo, una diminuzione dell'entropia del sistema deve essere bilanciata da un maggiore aumento dell'entropia dell'ambiente:

$$\Delta S_{Universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{ambiente} > 0$$

→ Il segno di ΔS non è sufficiente per predire la direzione in cui la reazione sarà spontanea!

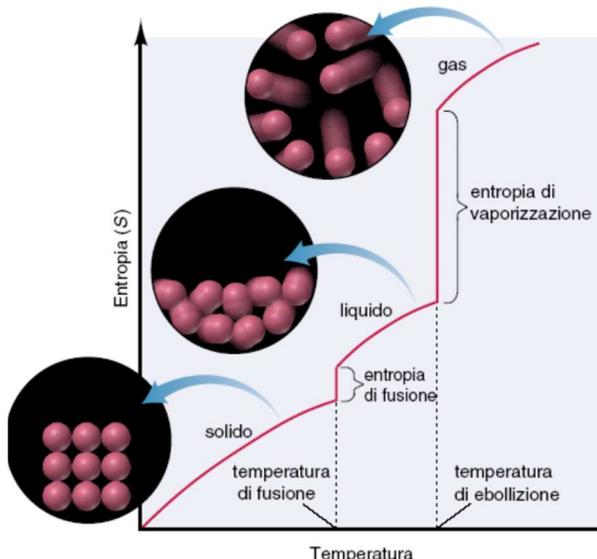
L'energia totale dell'Universo è costante (possiamo usare anche ΔH per approssimare ΔU):

$$\Delta U_{\text{Universo}} = \Delta U_{\text{sistema}} + \Delta U_{\text{ambiente}} = 0$$

Da questo sappiamo che non esiste un "punto zero" dell'entalpia, ma possiamo solo misurare le sue variazioni; dalla relazione di prima, vediamo invece che, dato che l'entropia totale dell'universo aumenta, esiste uno **zero dell'entropia** (posso dunque determinare i valori assoluti dell'entropia).

3^LEGGE DELLA TERMODINAMICA (Principio di Nernst): un cristallo perfetto (ovvero con le particelle disposte tutte ordinatamente) ha entropia = 0 alla temperatura dello zero assoluto: $S_{\text{sistema}} = 0$ con $T = 0\text{K}$ [questo perché le particelle a $T = 0\text{K}$ hanno agitazione termica nulla].

Le trasformazioni di fase portano ad un aumento dell'entropia:



L'entropia dipende da:

- Temperatura → S aumenta con la temperatura
- Stato fisico della sostanza → S aumenta da solido → liquido → gas
- Formazione di una soluzione
- Raggio atomico e complessità molecolare

→ I confronti di entropia tra due sostanze vanno fatti con sostanze allo stesso stato di aggregazione!

ENTROPIA STANDARD DI REAZIONE = quando reagenti e prodotti sono nei loro stati standard

$$\Delta S_r^{\circ} = \sum m \Delta S_{(\text{prodotti})}^{\circ} - \sum n \Delta S_{(\text{reagenti})}^{\circ}$$

Si può predire il segno di ΔS_r° per i processi in cui si ha una variazione del numero di moli di gas:

- ΔS_r° è positivo se la quantità di gas aumenta;
- ΔS_r° è negativo se la quantità di gas diminuisce;
- ΔS_r° è probabilmente positivo se si forma una struttura con più libertà di movimento.

Quando il processo si avvicina all'equilibrio, $\Delta S_{\text{Universo}}^{\circ} > 0$; all'equilibrio, invece, non ci sono più variazioni nette e $\Delta S_{\text{sistema}}^{\circ}$ è bilanciato da $\Delta S_{\text{ambiente}}^{\circ}$:

$$\Delta S_{\text{Universo}}^{\circ} = \Delta S_{\text{sistema}}^{\circ} + \Delta S_{\text{ambiente}}^{\circ} = 0 \rightarrow \Delta S_{\text{sistema}}^{\circ} = -\Delta S_{\text{ambiente}}^{\circ}$$

→ All'equilibrio infatti non è spontanea né la reazione diretta né quella inversa!

Dunque, ogni sistema chimico tende ad evolvere verso uno stato più stabile a **minor energia** ($\Delta H < 0$) e verso una distribuzione dell'energia **più dispersa** ($\Delta S > 0$); perciò per prevedere la spontaneità di una reazione bisogna tenere conto sia di ΔH che di ΔS (sempre a p e T costanti) tramite una nuova grandezza, ovvero l'**ENERGIA LIBERA** (equazione di Gibbs – Helmholtz):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \rightarrow \begin{cases} \Delta G < 0 \rightarrow \text{spontanea} \\ \Delta G > 0 \rightarrow \text{non spontanea} \end{cases}$$

L'energia libera di reazione si calcola dunque anche con: $\Delta G_r^0 = \sum m \Delta G_{(\text{prodotti})}^0 - \sum n \Delta G_{(\text{reagenti})}^0$
 ΔG (funzione di stato) = massimo lavoro utile non espansivo compiuto da un sistema durante una trasformazione spontanea a T e P costanti.

ΔH	ΔS	ΔG
Reazione ESOTERMICA ($\Delta H < 0$)	Energia più «dispersa» ($\Delta S > 0$)	Reazione SPONTANEA ($\Delta G < 0$) a qualsiasi Temperatura
Reazione ENDOTERMICA ($\Delta H > 0$)	Energia meno «dispersa» ($\Delta S < 0$)	Reazione NON SPONTANEA ($\Delta G > 0$) a qualsiasi Temperatura
Reazione ESOTERMICA ($\Delta H < 0$)	Energia meno «dispersa» ($\Delta S < 0$)	La spontaneità della reazione dipende dalla Temperatura
Reazione ENDOTERMICA ($\Delta H > 0$)	Energia più «dispersa» ($\Delta S > 0$)	La spontaneità della reazione dipende dalla Temperatura

$$\Delta G_r^0 = [c \cdot \Delta G_f^0(C) + d \cdot \Delta G_f^0(D)] - [a \cdot \Delta G_f^0(A) + b \cdot \Delta G_f^0(B)]$$

Temperatura di transizione = temperatura alla quale la reazione non spontanea diventa spontanea; si può determinare ponendo $\Delta G = 0$ (ovvero quando siamo all'equilibrio e non abbiamo né spontanea né non spontanea) e ci ricaviamo $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

FORMAZIONE DELLE SOLUZIONI: $A_{so} + B_{sv} \rightarrow$ soluzione di A e B; nelle soluzioni $\Delta S > 0$ sempre, dunque la soluzione si forma spontaneamente se $\Delta H < 0$, $\Delta H = 0$ oppure $\Delta H < T\Delta S$. Le soluzioni ideali hanno $\Delta H = 0$. Nella dissoluzione di un cristallo, per capire se sia leggermente esotermica, leggermente endotermica o proprio esotermica, gioca un ruolo fondamentale l'**energia reticolare**:

$$\Delta H_{\text{soluzione}} = \Delta H_{\text{reticolare}} + \Delta H_{\text{idratazione}}$$

12. CINETICA CHIMICA

[velocità delle reazioni; considera anche gli stati intermedi]

Fattori che influenzano la velocità di reazione:

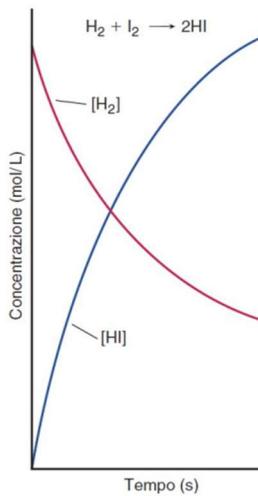
- Maggiore concentrazione dei reagenti (quindi maggiori urti), maggiore velocità, ovvero:
 $\vec{v}_{\text{Reazione}} \propto f_{\text{urti}} \propto \text{concentrazione}$
- Stato fisico dei reagenti
- Maggiore la temperatura (particelle più energetiche), maggiore la velocità, ovvero:
 $\vec{v}_{\text{Reazione}} \propto \Delta E_{\text{urti}} \propto T$

VELOCITÀ DI REAZIONE rispetto ad un reagente o prodotto (media):

$$v_R = \frac{\Delta \text{conc}_A}{\Delta t} = - \frac{\text{conc}_{A_2} - \text{conc}_{A_1}}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta [A]}{\Delta t} \rightarrow \text{il meno è per il reagente, fosse il prodotto sarebbe più; } [A] = \text{concentrazione molare (moli soluto / litri soluzione).}$$

Velocità istantanea di reazione = la pendenza della retta tangente alla curva della concentrazione in funzione del tempo (derivata); la velocità di reazione diminuisce nel corso della reazione (diminuisce il numero di molecole che si urtano).

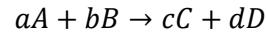
La velocità di reazione in funzione della concentrazione dei prodotti è l'opposto di quella in funzione dei reagenti.



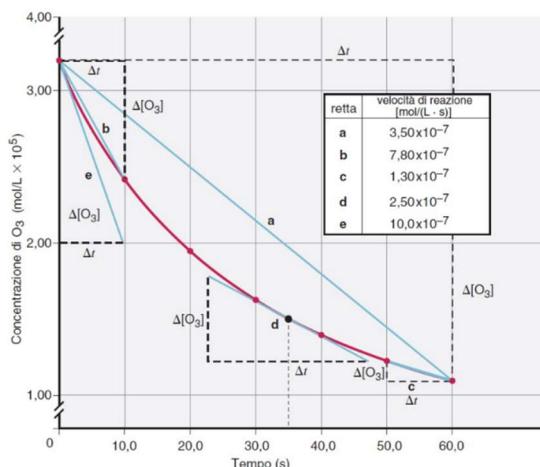
$$\text{velocità} = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

$$\text{velocità} = \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = -2 \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -2 \frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t}$$

→ Devo guardare anche i coefficienti stechiometrici (guarda 2HI); infatti l'**espressione della velocità di reazione** (solo in funzione della concentrazione):



$$\boxed{\text{velocità} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}}$$



LEGGE CINETICA DI REAZIONE ($aA + bB \rightarrow \text{prodotti}$): $v_R = k[A]^m[B]^n$ con $[A]$ e $[B]$ = concentrazioni molari, k = costante di velocità (specifica per una data reazione ad una data temperatura, infatti dipende dalla T e dai reagenti); gli esponenti m e n = ordini parziali di reazione (determinati in modo sperimentale) [non sono per forza = coefficienti stechiometrici; parziali poiché si riferiscono ad ogni reagente e non alla reazione completa].

→ Se velocità raddoppia quando $[A]$ raddoppia, la velocità dipende da $[A]^1$ e la reazione è di **1° ordine rispetto ad A**; se velocità quadruplica quando $[A]$ raddoppia, la velocità dipende da $[A]^2$ e la reazione è di **2° ordine rispetto ad A**; se la velocità non cambia quando $[A]$ raddoppia, la velocità non dipende da $[A]$ (o meglio dipende da $[A]^{10}$), e la reazione è di **ordine zero rispetto ad A**.

ORDINI DI REAZIONE = somma degli ordini parziali (TOT = $m + n$)

LEGGE CINETICA INTEGRATA = include il tempo come variabile; si ottiene integrando l'espressione della velocità di reazione rispetto al tempo:

Reazioni di primo ordine:

$$\text{velocità} = -\frac{\partial[\text{A}]}{\partial t} = k[\text{A}] \quad \int \rightarrow \ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]_t} = kt$$

Reazioni di secondo ordine:

$$\text{velocità} = -\frac{\partial[\text{A}]}{\partial t} = k[\text{A}]^2 \quad \int \rightarrow \frac{1}{[\text{A}]_t} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = kt$$

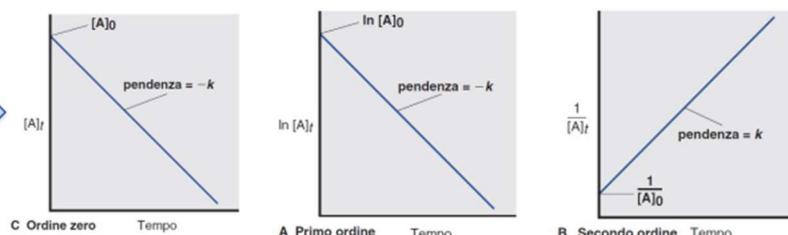
Reazioni di ordine zero:

$$\text{velocità} = -\frac{\partial[\text{A}]}{\partial t} = k[\text{A}]^0 = k \quad \int \rightarrow [\text{A}]_t - [\text{A}]_0 = -kt$$

TEMPO DI DIMEZZAMENTO (di una reazione) $\left[t_{\frac{1}{2}} \right] =$ tempo necessario affinché la concentrazione di un reagente diventi la metà del suo valore iniziale:

- Per una reazione del 1° ordine, il tempo di dimezzamento non dipende dalla concentrazione iniziale ed è costante (es. decadimento radioattivo);
- Per una reazione del 2° ordine, il tempo di dimezzamento è inversamente proporzionale alla concentrazione iniziale → $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$
- Per una reazione di ordine 0, il tempo di dimezzamento è direttamente proporzionale alla concentrazione iniziale → $t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$

funzioni cinematiche rappresentate da una retta



LEGGE DI ARRHENIUS → k aumenta esponenzialmente con l'aumentare della temperatura:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

k = costante di velocità

A = fattore (pre-esponenziale) di frequenza

E_a = energia di attivazione

Maggiore T → Maggiore k → Maggiore velocità

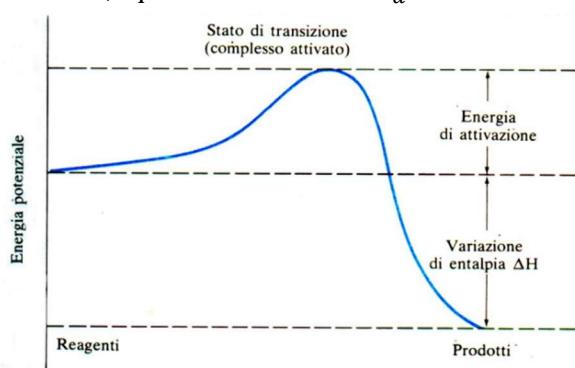
TEORIA DELLE COLLISIONI: una trasformazione chimica si produce in seguito a urti tra molecole;

- Velocità dipende da concentrazione (> concentrazione, > n° urti)
- Velocità dipende dalla temperatura (> T, > energia, > n° urti)
- Molecole devono collidere con energia adeguata [E_a] (solo alcuni urti sono efficaci)
- Molecole devono collidere con corretta orientazione relativa (solo alcuni urti sono efficaci)

→ Il n° di collisioni dipende dal prodotto del numero di particelle reagenti (non dalla loro somma)

Per avere urti efficaci (dunque reazioni), deve essere superato un valore soglia dell'energia, ovvero l'**ENERGIA DI ATTIVAZIONE** [E_a]; $< E_a \rightarrow > f \rightarrow > k \rightarrow > \text{velocità di reazione}$ (e viceversa). L'energia di attivazione non influisce sulle quantità ma solo sul tempo della reazione.

A temperatura $>$, la **FRAZIONE DI URTI EFFICACI** (con energia $\geq E_a$) aumenta e la velocità di reazione aumenta; quindi i valori di E_a e T influenzano la frazione delle collisioni che sono abbastanza energetiche.



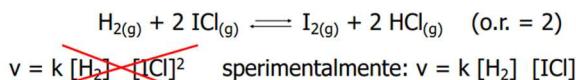
STATO DI TRANSIZIONE (o complesso attivato) = specie instabile con legami parziali, che sta tra i reagenti e i prodotti; l'energia di attivazione è dunque l'energia necessaria per formare lo stato di transizione [intermedio di reazione, stato intermedio]. La differenza di energia tra i reagenti e lo stato attivato è l'energia di attivazione per la reazione.

Le reazioni vanno dunque pensate come una sequenza di stadi elementari (detta **meccanismo di reazione**, in cui al massimo sono coinvolte 3 particelle) e quindi formazione di prodotti intermedi con vita breve. Ogni stadio ha una certa velocità e una sua molecolarità (n° di particelle di reagente coinvolto in quello stadio [per uno stadio elementare l'ordine di reazione è uguale alla molecolarità]) e lo stadio più lento determina la velocità della reazione globale (**stadio determinante o limitante**).

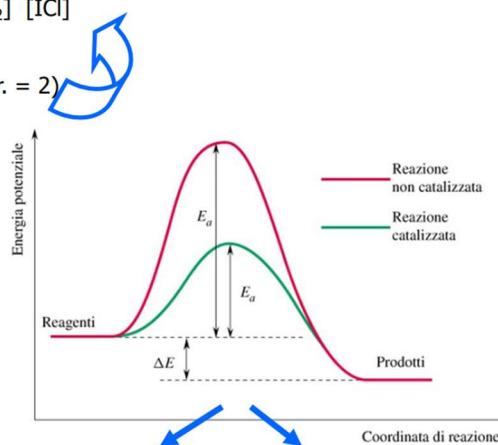
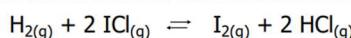
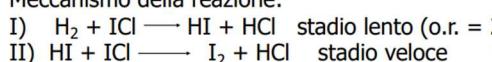
Un meccanismo di reazione valido deve soddisfare 3 criteri:

- La somma degli stadi elementari deve dare l'equazione complessiva;
- Gli stadi elementari devono essere ragionevoli fisicamente e chimicamente;
- Il meccanismo deve essere correlato con la legge cinetica sperimentale.

→ Ordine di reazione dell'equazione globale = ordine di reazione stadio limitante



Meccanismo della reazione:



Aumentare la velocità di reazione:

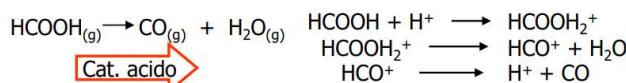
- Aumentare temperatura
- Aumentare concentrazione dei reagenti (se o.r. ≠ 0)
- Diminuire energia di attivazione con CATALIZZATORI

CATALIZZATORE = definito da Berzelius come sostanza capace di ridurre la energia di attivazione aumentando la velocità di reazione, è presente all'inizio della reazione e si presenta inalterato alla fine (esempio, marmitta catalitica). Un catalizzatore non modifica le condizioni di equilibrio. 2 tipi:

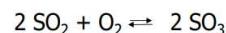
- OMOGENEI = presenti nella stessa fase dei reagenti e dei prodotti
- ETEROGENEI = presenti in fase ≠ da reagenti e da prodotti

+Il catalizzatore trasforma la barriera di reazione (E_a) in tante piccole barriere energetiche superabili!

CATALISI OMOGENEA



CATALISI ETEROGENEA



ENZIMI = catalizzatori biologici proteici, contenenti un sito attivo adatto ad ospitare solo le molecole che devono reagire; aumentano la velocità di reazione e orientano i reagenti verso i prodotti desiderati (esempio, la catalasi che scinde l'acqua ossigenata e da acqua e ossigeno).

13. EQUILIBRIO CHIMICO

EQUILIBRIO CHIMICO = quando in una reazione la concentrazione dei reagenti e dei prodotti rimangono costanti (reagenti ⇌ prodotti); qui la velocità della reazione diretta = inversa e $\Delta G = 0$. Quando raggiungiamo l'equilibrio, ci sono delle conseguenze macroscopiche (stop del cambio di colore) che si riflettono a livello molecolare (rapporto concentrazioni costanti). L'equilibrio chimico è un equilibrio dinamico (le reazioni continuano ad avvenire).

All'equilibrio, il rapporto delle costanti cinematiche ci dà la **COSTANTE DI EQUILIBRIO** (ad una certa T); per eventi molecolari semplici, la costante di equilibrio è il rapporto tra la concentrazione dei prodotti e dei reagenti all'equilibrio (elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici), definita ad una certa T; il valore di K è un indice di quanto avanza una reazione verso il prodotto ad una certa T

→ per le reazioni in fase gassosa, posso usare le pressioni parziali di reagenti e prodotti:

$$K_p = \frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b}$$

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$K_n = \frac{\left(\frac{n}{V}\right)^c \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^d}{\left(\frac{n}{V}\right)^a \cdot \left(\frac{n}{V}\right)^b}$$

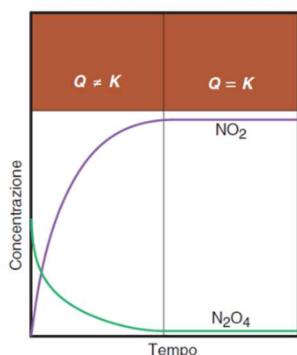
$$K_x = \frac{\left(\frac{n_C}{n_{tot}}\right)^c \cdot \left(\frac{n_D}{n_{tot}}\right)^d}{\left(\frac{n_A}{n_{tot}}\right)^a \cdot \left(\frac{n_B}{n_{tot}}\right)^b}$$

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n}$$

$$K_c = K_p \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n}$$

Con $\Delta n = 0$: $K_c = K_p = K_x = K_n$

- K piccola: reazione poco spostata a destra (es. $K = 10^{-30}$); + reagenti
- K grande: reazione spostata a destra (es. $K = 10^{22}$); $K \rightarrow \infty$ reagente diventa tutto prodotto
- K intermedia: sia reagenti, sia prodotti in quantità non trascurabili (es. $K \approx 10^0$)



QUOZIENTE DI REAZIONE = rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti (elevati ai rispettivi coefficienti stechiometrici) in qualsiasi momento della reazione (non solo all'equilibrio, come K); Q indica se il sistema ha raggiunto l'equilibrio (in questo caso $Q = K$), quanto dista da esso se non l'ha ancora raggiunto e in quale verso sta variando per raggiungere l'equilibrio.

$$Q = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

→ Mentre Q varia, K_{eq} è un valore costante a cui tendono le varie reazioni!

Dunque per una generica reazione $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, se mi baso sulle concentrazioni molari di reagenti e prodotti, ho che:

$$Q_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad e \quad K_c = \frac{[C_{eq}]^c [D_{eq}]^d}{[A_{eq}]^a [B_{eq}]^b}$$

Dato che una reazione complessiva = somma delle varie reazioni, allora: $Q_{c(\text{complessivo})} = Q_1 \leftrightarrow Q_2 \leftrightarrow Q_3 \leftrightarrow \dots$

Relazione di Q e K rispetto alle reazioni dirette e inverse:

$$K_{c(\text{complessivo})} = K_1 \leftrightarrow K_2 \leftrightarrow K_3 \leftrightarrow \dots$$

$$Q_{c\text{ diretta}} = \frac{1}{Q_{c\text{ inversa}}} \quad e \quad K_{c\text{ diretta}} = \frac{1}{K_{c\text{ inversa}}}$$

Tutto ciò che abbiamo visto finora vale per gli **EQUILIBRI OMOGENEI** (reagenti e prodotti in un'unica fase [es. soluzione acquosa o gassosa]); quando invece reagenti e prodotti si trovano in fasi diverse, l'equilibrio è **ETERogeneo**. Una sostanza solida o liquida pura ha sempre la stessa concentrazione, lo stesso numero di moli per volume di solido o liquido (a parità di T) indipendentemente dalla massa di campione. Per gli equilibri eterogenei, le espressioni di Q e K includono solo la specie con concentrazione che cambia al tendere verso l'equilibrio; inoltre per gli equilibri eterogenei solido-gas e liquido puro-gas, K dipende solo dalle specie presenti in fase gassosa; es:



$$K_c = \frac{[CaO][CO_2]}{[CaCO_3]} \quad K'_c = [CO_2]$$

Direzione di una reazione:

- $Q < K \rightarrow \frac{Q}{K} < 1 \rightarrow \ln\left(\frac{Q}{K}\right) < 0 \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$ Spontanea verso DESTRA
- $Q > K \rightarrow \frac{Q}{K} > 1 \rightarrow \ln\left(\frac{Q}{K}\right) > 0 \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$ Spontanea verso SINISTRA
- $Q = K \rightarrow$ EQUILIBRIO

PRINCIPIO DI LE CHÂTELIER: se una sollecitazione esterna perturba un sistema chimico all'equilibrio, il sistema tenderà ad evolvere nella direzione che si oppone alla perturbazione ripristinando l'equilibrio \rightarrow **EQUILIBRIO MOBILE** = spostamento dell'equilibrio:

- Variazione della concentrazione di reagenti o prodotti (non ha effetto su K_{eq}):
 - o Aumento reagenti (o diminuisco i prodotti) \rightarrow spostamento a DESTRA
 - o Aumento prodotti (o diminuisco i reagenti) \rightarrow spostamento a SINISTRA
- Variazione del volume o della pressione del sistema (non ha effetto su K_{eq}):
 - o Aumento V (diminuzione di p) \rightarrow verso il maggior numero di particelle (ovvero dove la somma dei coefficienti stechiometrici dei gas è maggiore)
 - o Diminuisco V (aumento di p) \rightarrow verso il minor numero di particelle (ovvero dove la somma dei coefficienti stechiometrici dei gas è minore)
 - o Se p cambia, ma V è costante oppure se la somma dei coefficienti stechiometrici dei reagenti gassosi è uguale a quella dei prodotti gassosi, l'equilibrio non si sposta
- Variazione di temperatura (considerando il calore come componente del sistema): il calore è un prodotto in una reazione esotermica ($\Delta H^\circ < 0$) e un reagente in una reazione endotermica ($\Delta H^\circ > 0$); dunque:
 - o Per una reazione endotermica:
 - Se aumento $T \rightarrow$ equilibrio si sposta a DESTRA e aumenta la K
 - Se diminuisco $T \rightarrow$ equilibrio si sposta a SINISTRA e diminuisce la K
 - o Per una reazione esotermica:
 - Se aumento $T \rightarrow$ equilibrio si sposta a SINISTRA e diminuisce la K
 - Se diminuisco $T \rightarrow$ equilibrio si sposta a DESTRA e aumenta la K

\rightarrow L'aggiunta di un catalizzatore fa raggiungere più velocemente l'equilibrio ma non influisce sulla posizione dell'equilibrio.

SCHEMA RIASSUNTIVO DELLE VARIE PERTURBAZIONI SU UN SISTEMA IN EQUILIBRIO:

Perturbazione	Verso netto della reazione	Effetto sul valore di K
concentrazione		
aumento di [reagente]	verso la formazione di prodotto	nessuno
diminuzione di [reagente]	verso la formazione di reagente	nessuno
aumento di [prodotto]	verso la formazione di reagente	nessuno
diminuzione di [prodotto]	verso la formazione di prodotto	nessuno
pressione		
aumento di P (diminuzione di V)	verso la formazione di meno moli di gas	nessuno
diminuzione di P (aumento di V)	verso la formazione di più moli di gas	nessuno
aumento di P (aggiunta di gas inerte, nessuna variazione di V)	nessuno; concentrazione invariata	nessuno
temperatura		
aumento di T	verso l'assorbimento di calore	aumenta se $\Delta H_r^\circ > 0$ diminuisce se $\Delta H_r^\circ < 0$
diminuzione di T	verso il rilascio di calore	aumenta se $\Delta H_r^\circ < 0$ diminuisce se $\Delta H_r^\circ > 0$
aggiunta di catalizzatore	nessuno; l'equilibrio è raggiunto	nessuno

Dunque sappiamo anche che:

Una reazione procede spontaneamente verso *destra* se:

$$Q < K; \frac{Q}{K} < 1 \quad \text{perciò} \quad \ln \frac{Q}{K} < 0 \quad \text{e} \quad \Delta G < 0$$

Una reazione procede spontaneamente verso *sinistra* se:

$$Q > K; \frac{Q}{K} > 1 \quad \text{perciò} \quad \ln \frac{Q}{K} > 0 \quad \text{e} \quad \Delta G > 0$$

Una reazione è all'*equilibrio* se:

$$Q = K; \frac{Q}{K} = 1 \quad \text{perciò} \quad \ln \frac{Q}{K} = 0 \quad \text{e} \quad \Delta G = 0$$

Sapendo che $\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K} = RT \ln Q - RT \ln K$, allora posso dire che, se tutti i componenti del sistema sono nello stato standard (concentrazione 1M e Q = 1), $\Delta G^0 = -RT \ln K$; per calcolare ΔG in qualsiasi condizione:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

In condizioni di equilibrio [$\Delta G = 0$ e $Q = K$]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K = 0 \rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c \quad \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} = K_p$$

LEGGE DI VAN'T HOFF = permette di conoscere come varia K al variare della T e/o di ricavare ΔH^0 di reazione se sono note K_1 e K_2 a 2 diverse temperature (T_1 e T_2):

$$\ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) = - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

→ Assomiglia all'**Equazione di Clausius-Clapeyron**: $\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Come risolvere i problemi sull'equilibrio?

- Se le quantità di sostanze all'equilibrio sono note, si sostituiscono nell'espressione di K_c e se ne calcola il valore;
- Se solo alcune quantità di sostanze all'equilibrio sono note, si usa una tabella di reazione per calcolare le altre che poi si sostituiscono nell'espressione di K_c ;

Una tabella di reazione mostra:

- l'equazione bilanciata
- le quantità iniziali di reagenti e prodotti
- le variazioni di queste quantità durante la reazione
- le quantità all'equilibrio

Esempio (con la pressione):

Presione (atm)	CO ₂ (g)	+	C(grafite)	↔	2CO(g)
iniziale	0,458		-		0
variazione	-x		-		+2x
equilibrio	0,458-x		-		2x

10. LO STATO SOLIDO

SOLIDI: costituiti da particelle ad energia (cinetica) minore di liquidi e gas, molto vicine tra loro (infatti la forza di legame tra le particelle > di liquidi e gas); si distinguono in:

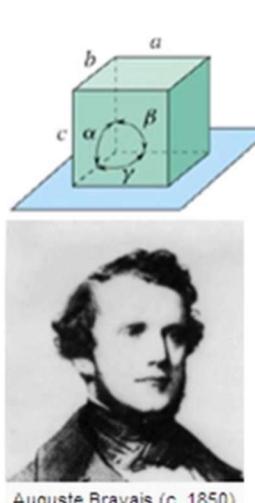
- **CRISTALLI** = particelle disposte in modo ordinato, simmetrico e regolare (es. silice cristallina)
- **SOLIDI AMORFI** = particelle disposte in modo non ordinato, simmetrico e regolare (es. vetro)

Tipi di solidi cristallini:

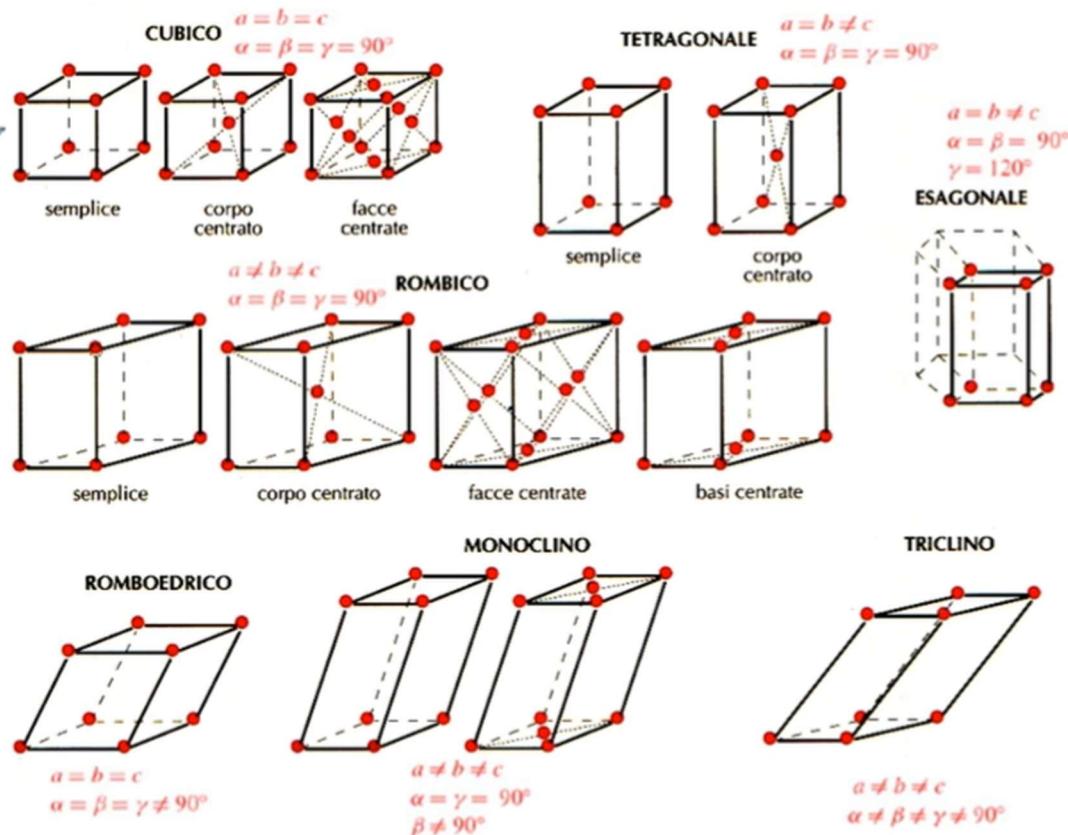
Tipo di reticolo	Solido ionico	Solido molecolare	Solido metallico	Solido a reticolo covalente
Componenti ai punti del reticolo	Ioni	Molecole	Atomi metallici	Atomi di non metalli
Tipo di legame/forze IM	Legame ionico	Forze di V.d.W.	Legami metallici	Legame covalente
Proprietà	Duri, p.f. elevato, isolanti	Teneri, p.f. basso, isolanti	Ampio intervallo di durezza e p.f., conduttori	Duri, p.f. elevati, semiconduttori o isolanti
Esempi	NaCl, CaF ₂ , CaO, LiF	H ₂ O, CO ₂ , S ₈ , I ₂ , Xe	Li, Ag, Fe, Cu, Na,	C, Si

CRISTALLO = insieme di celle elementari disposte in 3D (**CELLA ELEMENTARE** = unità strutturale del cristallo); si può semplificare l'idea di cristallo con un **RETIKOLO** (insieme di punti geometrici; punto geometrico = **NODO**: circondati da particelle sempre uguali).

7 SISTEMI CRYSTALLINI (e i 14 RETICOLI DI BRAVAIS):



Auguste Bravais (c. 1850).



a, b e c (lati)
sono i **PERIODI di IDENTITÀ**

a, β e γ (angoli)
definiscono le direzioni degli **ASSI CRYSTALLOGRAFICI**.

→ I reticolli di Bravais rappresentano le celle elementari (es. Sistema cristallino = CUBICO; Celle elementari = semplice, corpo centratato e facce centrate).

Per trovare la struttura cristallina, si può usare la **DIFFRAZIONE** (per interferenza) di raggi X; attraverso le figure di interferenza, derivanti dalla diffrazione tramite le fenditure, troviamo la **LEGGE DI BRAGG**:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

→ θ è l'angolo di incidenza; n è l'ordine di diffrazione (di solito 1) e d è la distanza fra i piani cristallini.

CARATTERISTICHE DELLE STRUTTURE CRISTALLINE:

- **NUMERO DI COORDINAZIONE** = numero di particelle vicine ad ogni particella della cella (ovvero le particelle della cella stessa legate alla particella presa in esempio + le particelle delle celle vicine sempre legate a quella particella).
- **COEFFICIENTE DI IMPACCAMENTO** = efficienza con cui si avvicinano tra di loro le particelle della cella; evidenzia lo spazio vuoto tra le particelle legate (spazio vuoto = 100% – coefficiente di impaccamento); la struttura CFC (cubica a facce centrate, che è la struttura più usata in natura) e la struttura EC (esagonale compatta) hanno il coefficiente di impaccamento migliore (ovvero pari a 74%). L'esagonale compatta dà maggiore durezza e fragilità, mentre la CFC dà più duttilità.
- **NUMERO DI ATOMI PER CELLA ELEMENTARE** = $n_{\text{vertici della cella}} \cdot \frac{1}{n_{\text{celle con cui particella è condivisa}}}$

ALLOTROPIA (o **POLIMORFISMO**): alcune sostanze possono esistere in diverse forme cristalline a seconda della temperatura e della pressione (es. le forme allotropiche del ferro); **ALLOTROPIA** = riferita a sostanze elementari [elementi puri allo stato solido] (atomi di un unico elemento); **POLIMORFISMO** = riferito ai composti (FASI METASTABILI = si può passare da una struttura all'altra). Un esempio di allotropia è GRAFITE [EC] – DIAMANTE [CFC] (dal carbonio), mentre di polimorfismo CALCITE – ARAGONITE (dal carbonato di calcio). [+ Grafene]

CRISTALLI IONICI: tendenzialmente si dispongono gli **ANIONI** (spesso più grossi) in un reticolo e i **CATIONI** negli interstizi. Tipi di **INTERSTIZI**:

numero di coordinazione	$\frac{r^+}{r^-}$	geometria di coordinazione
3	0,155-0,225	 trigonale
4	0,225-0,414	 tetraedrico
6	0,414-0,732	 ottaedrico
8	0,732-1,000	 cubico

→ Un esempio è il Cloruro di Cesio (struttura cubica a corpo centrale), dove il cesio è al centro del sistema cubico mentre il cloro forma il reticolo.

CRISTALLI COVALENTI: la struttura è determinata dalla geometria degli orbitali e dall'ingombro sterico (ovvero l'ingombro degli atomi); sono materiali leggeri e resistenti con legami forti e orientati; esempi sono la blenda (stessa struttura del diamante) e la wurtzite, derivanti entrambe dal Solfuro di Zinco.

CRISTALLI MOLECOLARI: derivanti dalle forze intermolecolari; un esempio è il ghiaccio (da ponte H), le cui cavità nella struttura cristallina sono la causa della sua bassa densità rispetto al liquido.

DIFETTI CRISTALLINI:

- **PUNTIFORMI:**
 - o di Frenkel (inserimenti di particelle)
 - o di Schottky (o di vacanza, spazi vuoti)
 - o centri di colore (o F) (sostituzione di anioni con elettroni → cambiamento di colore)
- LEGHE METALLICHE generate da impurezze sostituzionali o interstiziali (intrusione)
- **LINEARI** (o dislocazioni): causano distorsioni/dislocazioni reticolari e sono generate durante la solidificazione dei cristalli o per deformazione plastica
- **SUPERFICIALI**: orientazione casuale dei grani (ovvero i molti cristalli che costituiscono i materiali comuni)

14. ACIDI E BASI

ELETTROLITI = sostanze che in acqua tendono a scindersi in ioni (già viste Soluzioni elettrolite):

- **FORTI** = dissociazione completa (es. $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$)
- **DEBOLI** = dissociazione parziale (es. $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$)

→ Danno dissociazione le sostanze aventi atomi legati con legame covalente o ionico

Ricordiamo il **GRADO DI DISSOCIAZIONE / IONIZZAZIONE** ($\alpha = \frac{N_{MOLECOLE\ DISSOCIATE}}{N_{MOLECOLE\ PRIMA\ DELLA\ DISSOCIAZIONE}}$):

- Se $\alpha = 0$, no dissociazione → no elettrolita
- Se $\alpha = 1$, dissociazione completa → elettrolita forte
- Se $0 < \alpha < 1$, dissociazione parziale → elettrolita debole

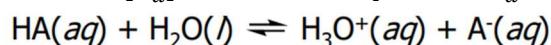
TEORIA DI ARRHENIUS:

- **ACIDO** = sostanza che, sciolta in acqua, libera H^+ (o meglio dire ioni H_3O^+)
- **BASE** = sostanza che, sciolta in acqua, libera OH^- (ione idrossido)

→ ACIDO + BASE → NEUTRALIZZAZIONE

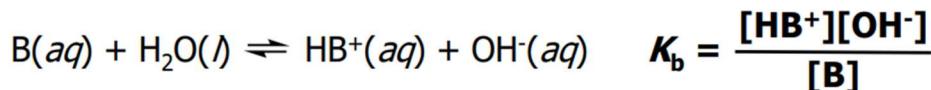
- **ACIDI E BASI FORTI** = completamente dissociati (in soluzione esistono solo come ioni) e la reazione di dissociazione è irreversibile (es. $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$)
- **ACIDI E BASI DEBOLI** = parzialmente dissociati (esistono come ioni e come molecole [in maggior quantità]) e la reazione di dissociazione è reversibile [si raggiunge l'equilibrio] (es. $HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$)

COSTANTE DI DISSOCIAZIONE ACIDA [K_a] = costante di equilibrio; $K_a >$ → acido più forte (e viceversa)



$$K_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \quad K_c[H_2O] = K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

→ Analogo, ma per le basi, è la **COSTANTE DI DISSOCIAZIONE BASICA** [K_b]



ACIDI FORTI:

- Acidi alogenidrici (HCl, HBr, HI) tranne HF ;
- Ossiacidi in cui il n° di atomi di O supera almeno di 2 il numero di protoni ionizzabili (es. HNO_3)

ACIDI DEBOLI:

- Acido alogenidrico HF ;
- Acidi in cui H non è legato ad ossigeno / alogeno (es. HCN);
- Ossiacidi in cui il n° di atomi di O è = / supera di 1 il n° di protoni ionizzabili (es. $HClO$);
- Acidi carbossilici

BASI FORTI:

- Composti solubili contenenti ioni O^{2-} oppure OH^- ;

BASI DEBOLI:

- Ammoniaca (NH_3);
- Ammine da ammoniaca;
- Basi coniugate di un acido medio-forte

FORZA ACIDA NEGLI OSSIACIDI:

- Per gli ossiacidi con = n° di atomi di ossigeno attorno al nM centrale, la forza acida aumenta all'aumentare dell'elettronegatività del nM
- Per gli ossiacidi con ≠ n° di atomi di ossigeno attorno al nM centrale, la forza acida aumenta all'aumentare del numero di atomi di ossigeno

FORZA ACIDA NEGLI ACIDI BINARI ($H + nM$):

- Aumenta lungo il periodo (perché elettronegatività aumenta)
- Aumenta lungo il gruppo (perché la forza del legame diminuisce)

TEORIA DI BRONSTED-LOWRY = si basa sul trasferimento protonico:

- **ACIDO** = dona protoni $\rightarrow HA$ [acido] $\rightleftharpoons H^+ + A^-$ [base coniugata]
- **BASE** = accetta protoni $\rightarrow B$ [base] $+ H^+ \rightleftharpoons BH^+$ [acido coniugato]



H_2S e HS^- sono una **coppia coniugata acido-base**:

HS^- è la **base coniugata** dell'acido H_2S .

NH_3 e NH_4^+ sono una **coppia coniugata acido-base**:

NH_4^+ è l'**'acido coniugato della'** base NH_3 .

REAZIONE ACIDO-BASE DI BRONSTED-LOWRY:

→ Una reazione procede nel verso in cui si formano le specie più deboli (sono meno reattive)

TEORIA DI LEWIS = estensione della teoria di Bronsted-Lowry per reazioni che non avvengono in soluzione acquosa o dove non c'è trasferimento di protoni (ioni H^+):

- **ACIDO** = accetta una coppia di elettroni (ha / può creare un orbitale vuoto per accettare una coppia solitaria)
- **BASE** = dona una coppia di elettroni (ha dunque una coppia solitaria di elettroni da donare); tutte le basi di Bronsted-Lowry sono anche basi di Lewis

REAZIONE ACIDO-BASE DI LEWIS = donazione e accettazione di una coppia di elettroni per formare un legame covalente dativo

ANFOTERISMO = alcune sostanze possono comportarsi da acido o da base a seconda delle altre sostanze presenti (es. ACQUA → base per tutte e 3 le teorie, ma non acido di Lewis); l'acqua è un elettrolita molto debole, ovvero si dissocia pochissimo in ioni in un processo di equilibrio noto come AUTOIONIZZAZIONE (autoprotofisi) $[2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-]$

$$K_c = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

← Valore costante: 55,55 M

$$K_w = K_c [H_2O]^2 = [H_3O^+] [OH^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

In Condizioni Standard di temperatura (25°C)

Entrambi gli ioni sono presenti in tutti i sistemi acquosi.

RELAZIONE VALIDA PER TUTTE LE COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

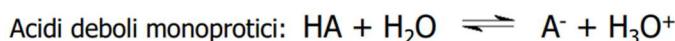
K_w = prodotto ionico dell'acqua

- **pH** di una soluzione = misura della sua acidità $\rightarrow pH = -\log_{10}[H_3O^+]$
 - Ambiente neutro: $pH = 7 = pOH$
 - Ambiente acido: $pH < 7$ e $pOH > 7$
 - Ambiente basico: $pH > 7$ e $pOH < 7$
- **pOH** di una soluzione = misura della sua basicità $\rightarrow pOH = -\log_{10}[OH^-]$
- **pK_w** = $pH + pOH = -\log_{10} K_w = -\log_{10}[H_3O^+] - \log_{10}[OH^-]$
 - A 25°C, $pK_w = pH + pOH = 14$

→ Ricorda che con $[H_3O^+]$ si intende $[H^+]$

Così come tutte le costanti di equilibrio, il pH subisce l'effetto della temperatura (aumenta ΔT e diminuisce pK_w [poiché cresce K_w]).

Per calcolare il pH di soluzioni di acidi e basi deboli (dunque con il segno di reazione reversibile), devo impostare il problema con le tabelle di reazione dell'equilibrio chimico, ovvero:



	$[H_3O^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
BASICO	$1,0 \times 10^{-15}$	15,00	$1,0 \times 10^1$	-1,00
	$1,0 \times 10^{-14}$	14,00	$1,0 \times 10^0$	0,00
	$1,0 \times 10^{-13}$	13,00	$1,0 \times 10^{-1}$	1,00
	$1,0 \times 10^{-12}$	12,00	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00
	$1,0 \times 10^{-11}$	11,00	$1,0 \times 10^{-3}$	3,00
	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00	$1,0 \times 10^{-4}$	4,00
	$1,0 \times 10^{-9}$	9,00	$1,0 \times 10^{-5}$	5,00
	$1,0 \times 10^{-8}$	8,00	$1,0 \times 10^{-6}$	6,00
NEUTRO	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00	$1,0 \times 10^{-7}$	7,00
ACIDO	$1,0 \times 10^{-6}$	6,00	$1,0 \times 10^{-8}$	8,00
	$1,0 \times 10^{-5}$	5,00	$1,0 \times 10^{-9}$	9,00
	$1,0 \times 10^{-4}$	4,00	$1,0 \times 10^{-10}$	10,00
	$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	$1,0 \times 10^{-11}$	11,00
	$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	$1,0 \times 10^{-12}$	12,00
	$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	$1,0 \times 10^{-13}$	13,00
	$1,0 \times 10^0$	0,00	$1,0 \times 10^{-14}$	14,00
	$1,0 \times 10^1$	-1,00	$1,0 \times 10^{-15}$	15,00

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$[H_2O]$ costante

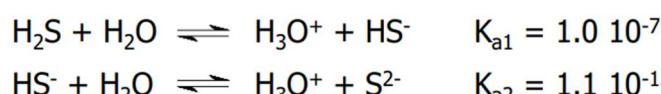
Ipotesi: $[H_3O^+]$ derivante dall'autoionizzazione di H_2O è trascurabile.
 $[H_3O^+] \approx [H_3O^+]_{HA} = x$

$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$				
inizio	C	-	-	$1 \cdot 10^{-7}$
variazione	-x	-	+x	+x
equilibrio	C-x	-	x	$x+10^{-7}$

$$K_a = \frac{x^2}{C-x} \quad \Rightarrow \quad x^2 = K_a C - K_a x \quad \Rightarrow \quad x^2 + K_a x - K_a C = 0$$

$$x = \frac{-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2} \quad \Rightarrow \quad \boxed{pH = -\log_{10}(x)}$$

In base a quanti H^+ possono liberare, gli acidi si dicono monoprotici, diprotici, triprotici, ..., poliprotici e la costante acida (K_a) della 1^a dissociazione è la più forte:



Per esempio, l'acido solforico (H_2SO_4) ha le prime due costanti acide di valore non trascurabile, quindi vanno considerate entrambe le dissociazioni per il calcolo del pH.

Tutti gli acidi e le basi forti sono ugualmente forti in acqua (si dissociano completamente per formare rispettivamente H_3O^+ e OH^- [l'acido e la base più forti possibili]); dunque l'acqua esercita un **EFFETTO DI LIVELLAMENTO** su qualsiasi acido o base forte, agendo rispettivamente come base/acido.

SALI-SOLUZIONI:

- SALE costituito da ANIONE DI UN ACIDO FORTE + CATIONE DI UNA BASE FORTE produce **SOLUZIONE NEUTRA**
- SALE costituito da ANIONE DI UN ACIDO FORTE + CATIONE DI UNA BASE DEBOLE produce **SOLUZIONE ACIDA**
- SALE costituito da ANIONE DI UN ACIDO DEBOLE + CATIONE DI UNA BASE FORTE produce **SOLUZIONE BASICA**

LEGGE DI diluizione OSTWALD = relazione tra α e K_a (grado di dissociazione e costante acida):

$$K_a = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha} \rightarrow \text{se } \alpha \ll 1, K_a = C\alpha^2$$

SALI (solo da leggere):

- **SOLUBILI:**
 - o sali contenenti ioni dei metalli alcalini e lo ione ammonio
 - o nitrati
 - o sali degli ioni cloruro, bromuro e ioduro
 - o solfati
- **INSOLUBILI:**
 - o idrossidi
 - o solfuri, carbonati, cromati e fosfati

PRODOTTO DI SOLUBILITÀ (per un sale generico: $A_mB_n \rightleftharpoons mA^{n+} + nB^{m-}$):

$$K_{ps} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

→ Se in una soluzione di un sale, che sciogliendosi dà prodotto basico, aggiungo:

- una base, equilibrio si sposta a sinistra (aggiungo prodotto)
- un acido, equilibrio si sposta a destra (tolgo prodotto)

VISUALIZZATORI DI pH (esempio è la CARTINA TORNASOLE): sostanze che cambiano colore in base al pH della soluzione con cui sono a contatto (TITOLAZIONE ACIDO BASE: aggiungi esercitazione).

15. ELETTROCHEMICA

REAZIONI ELETTROCHEMICHE [RED-OX]: $RED1 + OX2 \rightleftharpoons OX1 + RED2$

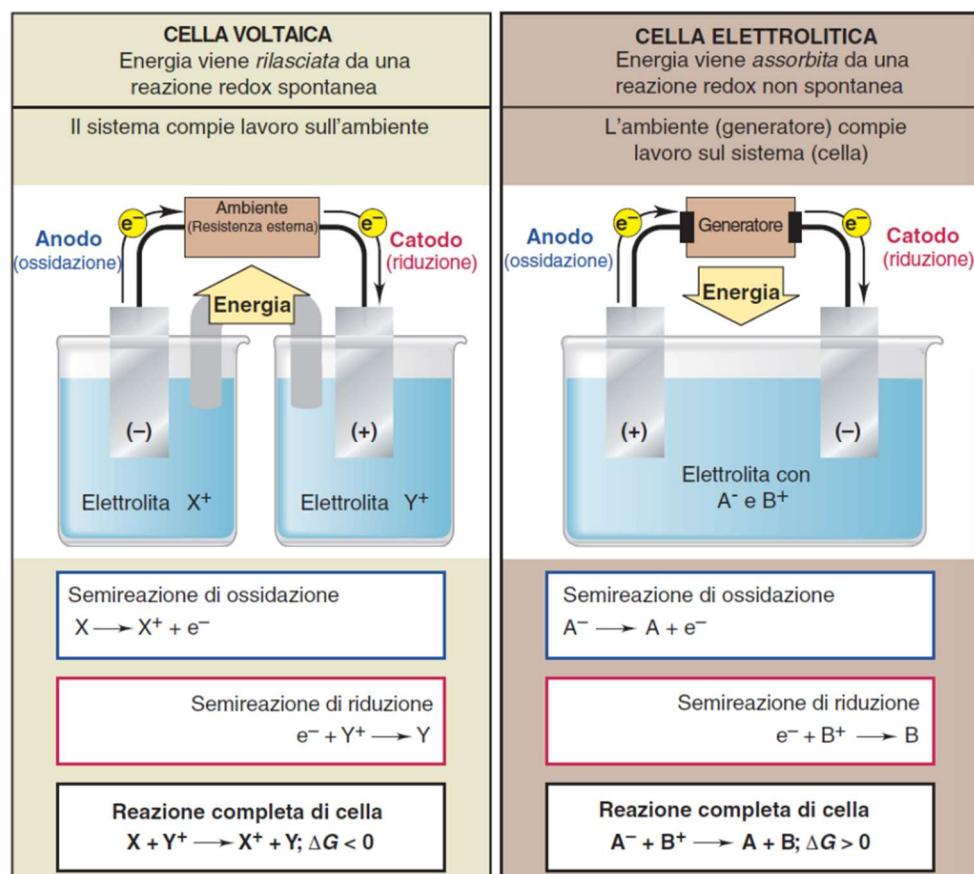
- Semi-reazione **anodica** (OSSIDAZIONE): $RED1 \rightarrow OX1 + ne^-$
- Semi-reazione **catodica** (RIDUZIONE): $OX2 + ne^- \rightarrow RED2$

REAZIONI ELETTROCHEMICHE = reazioni in cui, mediante il passaggio di elettroni dalla specie che si ossida a quella che si riduce (attraverso un conduttore di 1^specie), hanno luogo processi RED-OX.
Caratteristiche delle reazioni elettrochimiche:

- Semi-reazioni avvengono in zone fisicamente diverse
- Scambio di carica avviene attraverso il passaggio di elettroni con un conduttore di 1^specie (metallo)
- Il circuito è chiuso da un conduttore di 2^specie (ponte salino [cariche trasportate da ioni])

ELETROCHIMICA = studio delle relazioni tra trasformazioni chimiche e lavoro elettrico

CELLE ELETTRICHE = sistemi in cui una REDOX viene sfruttata per produrre o utilizzare energia elettrica; una cella che usa una redox spontanea ($\Delta G < 0$) è detta CELLA GALVANICA (o VOLTAICA o PILA [dispositivo che trasforma energia chimica in elettrica]).



AMPEROMETRO = misura la corrente (flusso di elettroni)

VOLTMETRO = misura la differenza di potenziale (ΔV o d.d.p. o f_{em})

→ La cella elettrochimica produce corrente continua, la cui intensità $I = \frac{Q \text{ (quantità di carica)}[C]}{At \text{ (tempo)}[s]}$ [A]

PILA DANIELL (laboratorio):

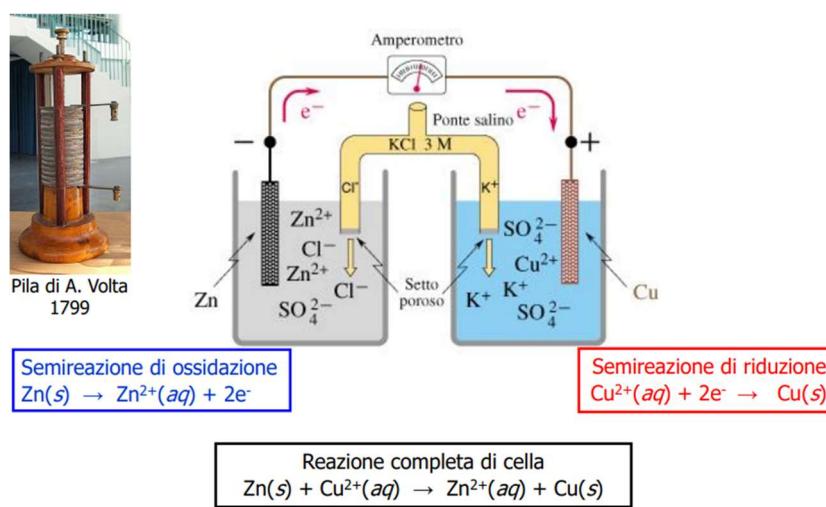
Il ponte salino può essere anche sostituito da una membrana semi-permeabile (che permette il flusso degli ioni tra i due semi-elementi).

Tipi di Elettrodi:

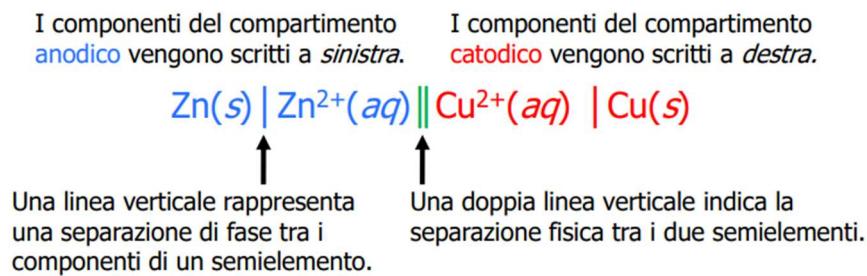
- Fisica A
1799

 - Attivo = partecipa alla reazione (es. barretta di rame)
 - Inerte = non partecipano alla reazione, ma fungono solo da superficie di conduzione (es. barretta di grafite).

Semireattivo
Zn(s) -



→ Rappresentazione schematica della Pila Daniell:



POTENZIALE DI RIDUZIONE (e di ossidazione):

- Potenziale di riduzione > → potenziale di ossidazione < → miglior ossidante
 - Potenziale di riduzione < → potenziale di ossidazione > → miglior riduttore

POTENZIALE DI CELLA VOLTAICA (d.d.p. o f_{em}):

$\Delta V = V_{CATODO} - V_{ANODO}$ (o anche indicato con $\Delta E = E_{CATODO} - E_{ANODO}$ [V (volt)])

- $\Delta E > 0$ se reazione spontanea
 - $\Delta E < 0$ se reazione non spontanea

→ La pila si scarica perché la ΔE diminuisce nello svolgersi della reazione.

POTENZIALE ELETTRODICO STANDARD [E°] = potenziale di riduzione di una data semi-reazione (compartimento elettrodico) quando tutti i componenti sono nel loro stato standard (1 atm, concentrazione 1M e 25°C [298 K]). Per convenzione, si prende come **ELETTRODO STANDARD** quello a idrogeno (H) con $E^\circ = 0,0$ [V] (guarda TABELLA POTENZIALI DI RIDUZIONE STANDARD).

Per una REAZIONE REDOX SPONTANEA, $\Delta G < 0$ e $\Delta E_{Cella} > 0$ e la relazione che le lega è:

$\Delta G = -nF\Delta E_{cella}$ con n = moli di e^- trasferiti e F = cost di Faraday = 96500 [C]

In standard ($T = 298,15 \text{ K}$ - $p = 1 \text{ bar}$ - 1M), $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ = -RT \ln K \rightarrow \Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{0,0592 V}{n} \log K$

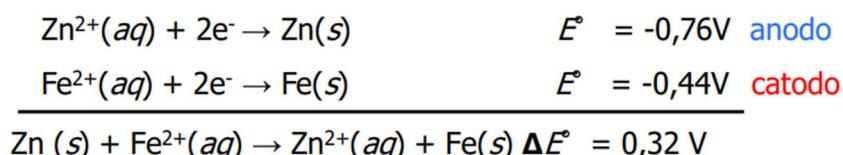
EQUAZIONE DI NERNST (quando non siamo in condizioni standard):

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad \rightarrow \quad E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(Q) = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) \text{ oppure con le pressioni}$$

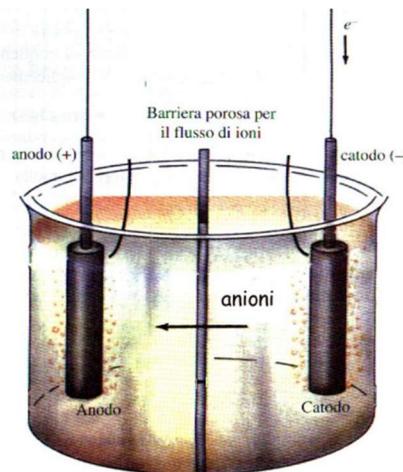
→ Minore (più negativo) è il valore di E° di un metallo, più questo è attivo; maggiore (più positivo) è il valore di E° di un metallo, meno questo è attivo. Dunque se il ΔE° complessivo della reazione (semi-reazione 1 - semi-reazione 2) è:

- Negativo \rightarrow reazione non spontanea
 - Positivo \rightarrow reazione spontanea

Ogni metallo che si trova più in basso nella serie dei potenziali standard, può ridurre lo ione di un metallo che si trova più in alto (e spostarlo dalla soluzione).



PILA A CONCENTRAZIONE:



Semicella sinistra: $[Cu^{2+}] = 0.001 \text{ M}$
 $E_{sn} = 0.34 - (0.0592/2)\log(1/0.001)$
 $E_{sn} = 0.25 \text{ V}$

Semicella destra: $[Cu^{2+}] = 10 \text{ M}$
 $E_{ds} = 0.34 - (0.0592/2)\log(1/10)$
 $E_{ds} = 0.37 \text{ V}$

Semicelle:
 destra = catodo; sinistra = anodo
 $\Delta E = E_{ds} - E_{sn} = 0.37 - 0.25 = 0.12 \text{ V}$

MISURA POTENZIOMETRICA DEL pH (RELAZIONE TRA ΔE E pH):

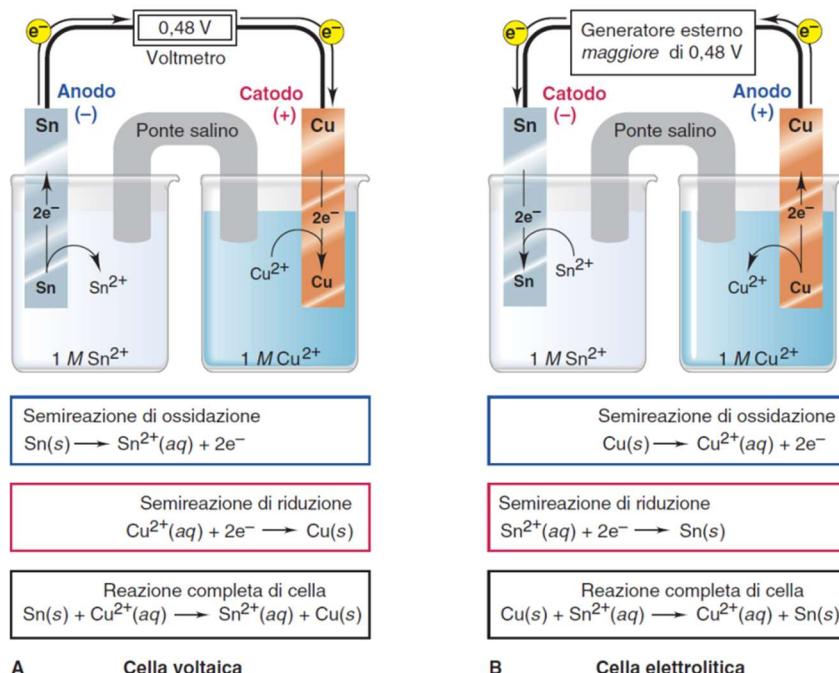
$$\Delta E = 0,059 \cdot pH \rightarrow pH = -\log[H^+] = \frac{\Delta E}{0,059}$$

CELLA ELETTROLITICA = sistema in cui un processo redox non spontaneo viene fatto avvenire per via elettrochimica (elettrolisi) collegando gli elettrodi ai capi di un generatore (pompa di elettroni) [trasformazione di energia elettrica in energia chimica]. L'**ELETTROLISI**, infatti, permette di far avvenire un processo non spontaneo, fornendo l'energia libera necessaria sotto forma di lavoro elettrico (elettrolisi = scissione di una sostanza tramite l'energia elettrica applicata da un generatore).

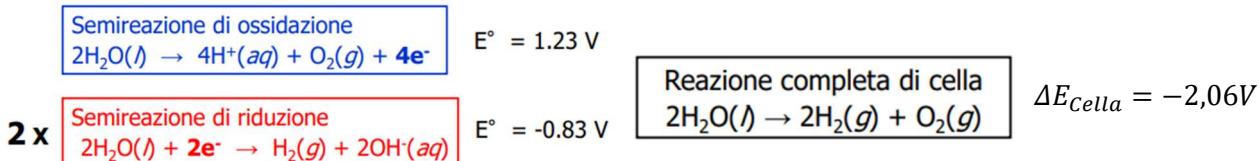
→ Nell'elettrolisi di un sale fuso puro, si ha la riduzione del catione e l'ossidazione dell'anione (es. Na^+ e Cl^-); se abbiamo invece una miscela di sali fusi (o una soluzione salina), ci può essere "competizione alla scarica" delle diverse specie presenti, ma esiste una scala di precedenza:

- Specie che si ossida più facilmente (agente riducente più forte) reagisce all'anodo per prima
- Specie che si riduce più facilmente (ossidante più forte) reagisce al catodo per prima

CELLE REVERSIBILI (da voltaica a elettrolitica reazione viene invertita):



Elettrolisi dell'acqua (che si fa da una soluzione di H_2SO_4 per facilitare la conduzione):



Quando si sottopone a elettrolisi una soluzione ionica acquosa avviene:

- Riduzione dell'agente ossidante più forte (cioè quello con il potenziale più positivo)
- Ossidazione dell'agente riducente più forte (cioè quello con il potenziale più negativo)

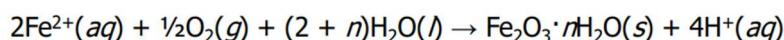
SOVRATENSIONE di scarica = potenziale aggiuntivo (rispetto al valore teorico di ΔE°) necessario affinché si producano specie gassose agli elettrodi metallici (se ne deve tenere conto nella predizione dei prodotti di elettrolisi).

ELETTROLISI DI SOLUZIONI IONICHE ACQUOSE:

- Cationi:
 - dei metalli meno attivi ($E >$) vengono ridotti al metallo
 - dei metalli più attivi ($E <$) non vengono ridotti (elementi di 1°, 2° e 3° gruppo), ma viene ridotta l'acqua a $H_2 + OH^-$
- Anioni:
 - Alogenici (eccetto F) vengono ossidati
 - F e gli Ossianioni non vengono ossidati, ma viene ossidata l'acqua a $O_2 + H^+$

CORROSIONE = processo elettrochimico spontaneo in cui i metalli vengono ossidati ai loro ossidi e/o sulfuri → es. Ruggine del ferro:

Formazione della ruggine:



1^ LEGGE DI FARADAY: la massa prodotta agli elettrodi di una cella elettrolitica è direttamente proporzionale alla quantità di carica elettrica che la attraversa.

2^ LEGGE DI FARADAY: al passaggio di un N_A di elettroni (96500 Coulomb [o 1 Faraday]) attraverso il conduttore di 1^ specie, si ha la produzione di un "equivalente" [n° di moli della sostanza per la variazione di elettroni subita durante la RED o la OX] di prodotti di reazione ad ogni elettrodo.

→ 1 equivalente di sostanza che si riduce reagirà sempre con 1 equivalente di sostanza che si ossida

Misura sperimentale del N_A (numero di Avogadro) si fa tramite un processo elettrochimico con la deposizione di Ag metallico al catodo [$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$]: peso il catodo fino ad arrivare ad arrivare ad una quantità di Ag depositato = alla sua massa molare; a questo punto fermo il processo e misuro la quantità di carica passata (relativa dunque ad 1 mole di elettroni) → $N_A = \frac{\text{carica passata}}{\text{carica elettrone}}$

PILE (batterie):

- Primaria = non può essere ricaricata e quando è scarica significa che i componenti hanno raggiunto le concentrazioni di equilibrio
- Secondaria (ricaricabile, reversibile)

Alcuni tipi di pile:

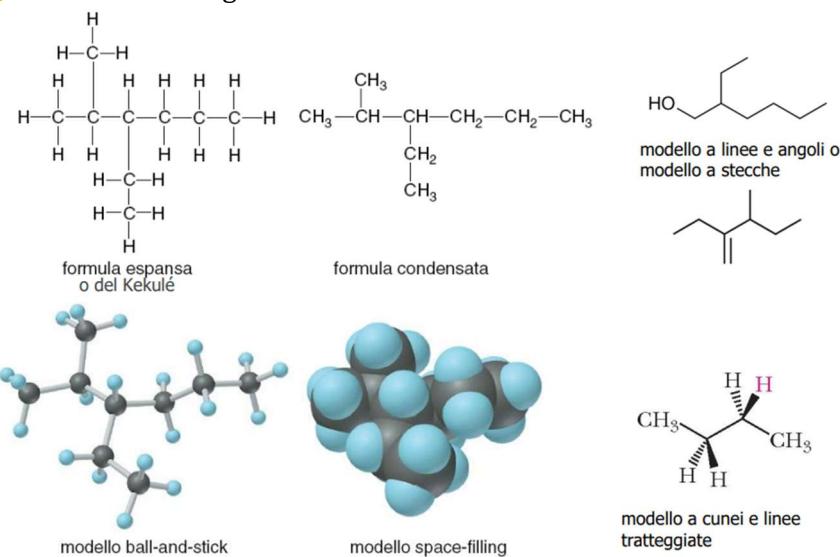
- Accumulatori al piombo (batterie auto [secondaria]) – Batterie a bottone ad argento [primaria]
- Pile Leclanchè alcaline (giochi [primaria]) – Batteria al litio (cellulari [secondaria])

16. CHIMICA ORGANICA (nata nel 1828 da Wöhler che sintetizza l'urea da reagenti inorganici)

I composti organici hanno legame covalente poco polare, sono solubili in solventi apolari, sono solidi molecolari, hanno basse T_{fus} e T_{eb} , hanno densità < 1 e sono quasi tutti combustibili.

Carbonio: ha valenza 4 e forma prevalentemente legami covalenti (la formazione di ioni carbonio è sfavorita); forma anche legami doppi e tripli e ha un'alta capacità di **concatenazione** (legarsi con altri carboni e formare composti lineari, ciclici e ramificati).

Rappresentazione delle molecole organiche:



Molti composti organici contengono eteroatomi (atomi diversi da C e H) e tra questi i più comuni sono O, N e gli alogeni.

SCHELETRI DI CARBONIO: ogni atomo di C può formare al massimo 4 legami e la disposizione degli atomi di C determina lo scheletro carbonioso (catena lineare o piegata = scheletro della molecola organica); i legami singoli permettono la libera rotazione, mentre doppi e tripli no.

- Ossigeno (O) → 2 legami
- Azoto (N) → 3 legami
- Idrogeno (H) → 1 legame
- Zolfo (S) → 2 legami
- Alogeni (F, Cl, Br, I) → 1 legame

Il numero di ossidazione del carbonio nei composti organici va calcolato sapendo che per ogni legame con un atomo:

- + elettronegativo (es. O) = +1
- - elettronegativo (es. H) = -1
- di carbonio (C) = +0

Reazioni principali della chimica organica:

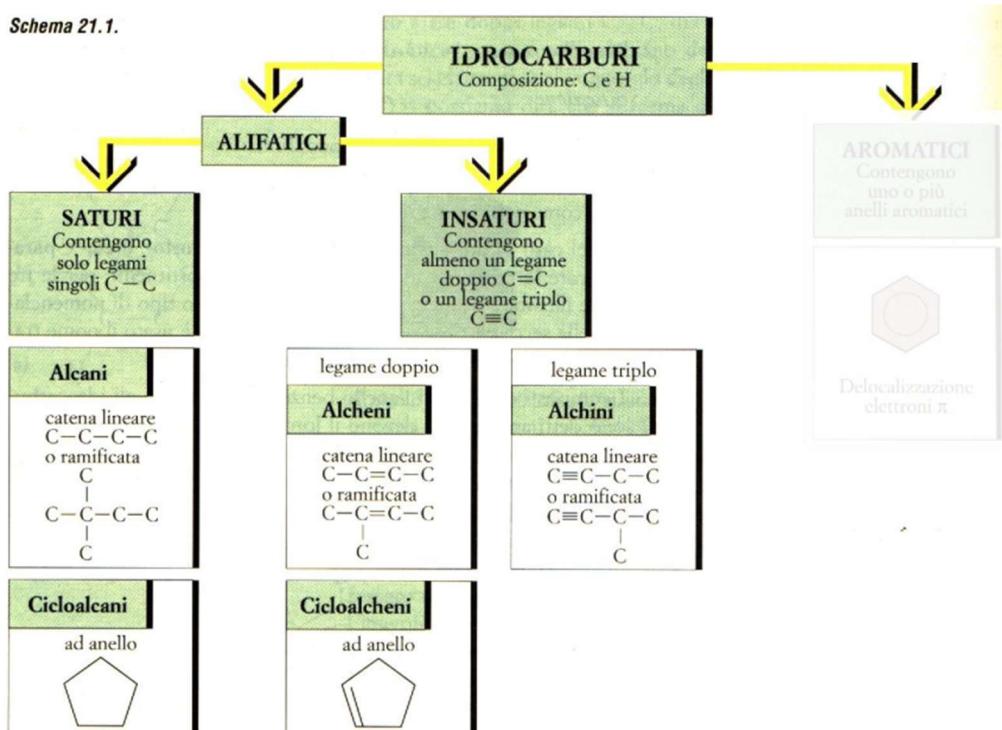
- **Sostituzione:** un gruppo funzionale è sostituito da un altro;
- **Addizione o eliminazione:** aggiunta di due gruppi con rottura di legame multiplo (doppio o triplo) oppure eliminazione di due gruppi con formazione di un legame multiplo (doppio o triplo);
- **Ossidriduzione [RED-OX]:** C cambia numero di ossidazione a causa di una modificazione del gruppo funzionale a cui è legato (es. combustione).

ISOMERIA = composti con stessa formula bruta ma diversa formula di struttura:

- **STRUTTURALE**
- **GEOMETRICA** (es. CIS-TRANS per i doppi legami)
- **COSTITUZIONALE**:
 - o di catena
 - o di posizione

IDROCARBURI

Schema 21.1.

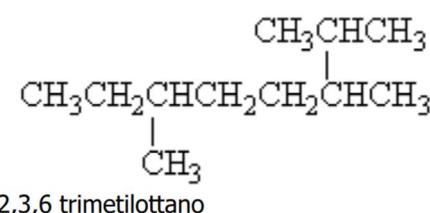
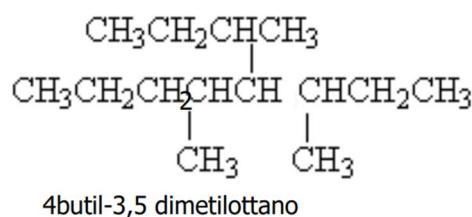


- **ALCANO** (es. metano) [C_nH_{2n+2}]: legami semplici (saturi) e carbonio ibridato sp^3 ; poco solubili in acqua e **paraffini** (ovvero poco reattivi). La loro **COMBUSTIONE** con l'ossigeno (che dà acqua e anidride carbonica) è molto importante.

Nomenclatura:

- o Identificare la catena più lunga e darle il nome prefisso + -ano (metano, etano, propano, butano, pentano, esano, eptano, ottano, nonano, decano, undecano, dodecano)
- o Se la catena è ramificata individuare le ramificazioni (o gruppi alchilici) con il nome "prefisso + -ile" (metile, etile, propile, butile)
- o Numerare gli atomi di carbonio della catena principale a partire dall'estremità più vicina ad una ramificazione

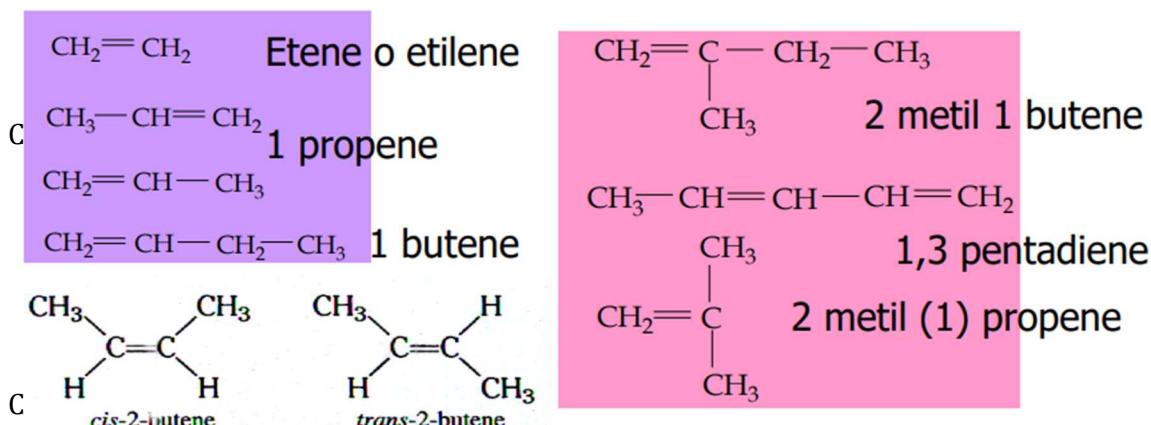
→ Nome idrocarburo: gruppi alchilici in ordine alfabetico (preceduti dal numero della loro posizione + il prefisso di quante volte compaiono) – nome alcano. Esempio:



- **ALCHENI** (es. etene) [C_nH_{2n}]: contengono almeno un legame doppio C=C (insaturi [sigma + pigreco]) e carbonio ibridato sp^2 . Presentano isomeria cis-trans [cis = carboni dalla stessa parte, trans = carboni in parti opposte rispetto al doppio legame]. Subiscono reazioni di addizione (IDROGENAZIONE [+ H_2 , forma alcani], IDROALOGENAZIONE [+ HCl , aggiunge alogeni alla catena] e FORMAZIONI DI ALCOLI [+ H_2O]) o eliminazione (formazione di alchini). Nomenclatura:

- o La catena principale contiene il doppio legame e si parte a contare dall'estremità più vicina al doppio legame; inoltre la posizione del doppio legame è indicata dalla posizione del primo atomo di C del legame
- o Prefisso numerico + -ene (etene [o etilene], propene, butene, pentene, esene, eptene...)

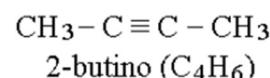
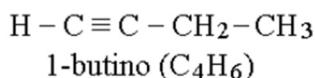
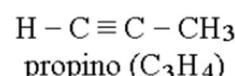
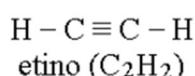
→ Nome idrocarburo: gruppi alchilici in ordine alfabetico (preceduti dal numero della loro posizione + il prefisso di quante volte compaiono) + possibile isomeria cis-trans + numero che indica la posizione del doppio legame (dal butene in su) – nome alcano. Esempio:



- **ALCHINI** (es. etino) [C_nH_{2n-2}]: contengono almeno un legame triplo C≡C (insaturi [sigma + 2 pigreco]) e carbonio ibridato sp . Subiscono reazioni di ADDIZIONE (rottura legami triplo e poi doppio, cioè passano ad alcheni e poi ad alchini).

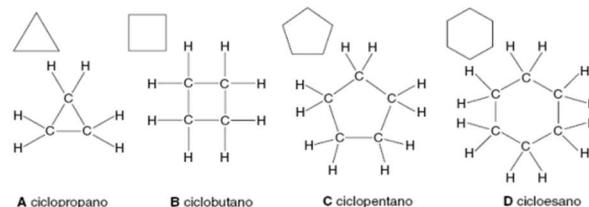
Nomenclatura:

- o La catena principale contiene il triplo legame e si parte a contare dall'estremità più vicina ad esso; inoltre la posizione del triplo legame è indicata dalla posizione del primo atomo di C del legame
- o Prefisso numerico + -ino (etino [o acetilene], propino, butino, pentino...). Esempio:



+ Ricorda che gli idrocarburi alifatici **CICLICI** (CICLOALCANI, CICLOALCHENI E CICLOALCHINI) perdono tutti due H, cioè:

- **CICLOALCANI** = C_nH_{2n} (come alcheni)
- **CICLOALCHENI** = C_nH_{2n-2} (come alchini)
- **CICLOALCHINI** = C_nH_{2n-4}



IDROCARBURI AROMATICI = idrocarburi poli-insaturi (polieni) che hanno:

- Struttura ad **anello planare** (C ibridati sp^2)
- 2 zone ad alta densità elettronica sopra e sotto il piano dell'anello
- **Regola di Hückel**: il numero di elettroni π (affinché la molecola sia aromatica) negli orbitali p non ibridati deve essere = a ($4n + 2$) con n = numero di anelli

→ Dunque gli elettroni negli idrocarburi aromatici sono delocalizzati su tutto l'anello (rende molto più stabile la molecola); proprio per questo motivo, posso rappresentare il **BENZENE** in due formule limite (il benzene ha i legami doppi e semplici alternati).



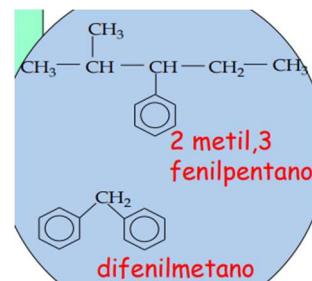
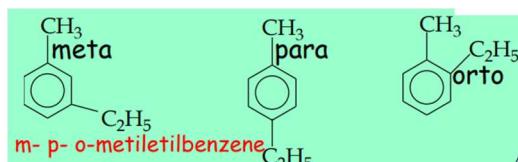
Le forme di risonanza del Kekulé con legami doppi e semplici alternati.



Nell'ibrido di risonanza gli elettroni delocalizzati sono indicati da un cerchio a linea intera o tratteggiata.

La stabilizzazione ottenuta dagli aromatici fa sì che la loro reazione caratteristica sia quella di SOSTITUZIONE ELETTROFILA e non di addizione. La linea tratteggiata indica l'ibrido di risonanza. Se ho più anelli che condividono un lato ho gli **ACENI** (es. natfatalene [con n=2] e l'antracene [con n=3]). Inoltre, esistono anche composti aromatici che non sono

idrocarburi, bensì contengono eteroatomi e vengono detti **ETEROCICLICI AROMATICI** (es. furano, pirrolo, tiofene e piridina). Alcuni idrocarburi aromatici:



ALTRI COMPOSTI ORGANICI:

Alogenoderivato: R-X, Ar-X (X=F,Cl,Br,I) Alogenuri alchilici o arilici

Alcool: R-OH

Fenolo: Ar-OH

Etere: R-O-R'

Aldeide: R-C(=O)H

Chetone: R-C(=O)R'

Acido carbossilico: R-C(=O)OH

Estere: R-C(=O)OR'

Ammina: R-N(H)2

Ammide: R-C(=O)NH2

OH

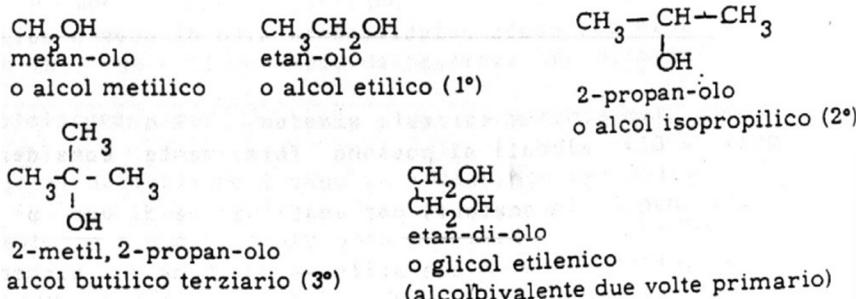
O

OR'

O

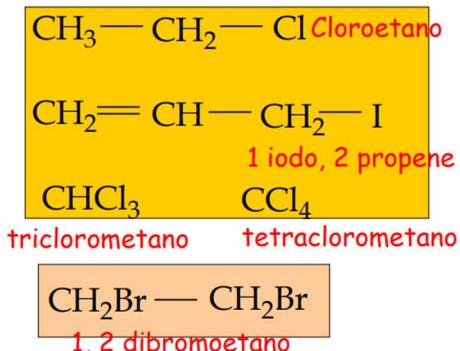
H

NH2

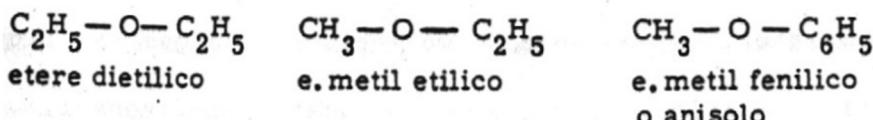


Un alcol si può ottenere da un alcano tramite sostituzione, o da alcheni e alchini per addizione di acqua, o dalla fermentazione anaerobica.

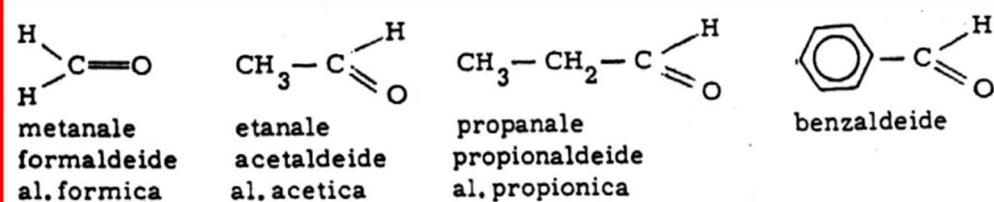
- DERIVATI ALOGENATI (O ALOGENURI ALCHILICI) = contengono un atomo di alogeno legato al carbonio; esempio:



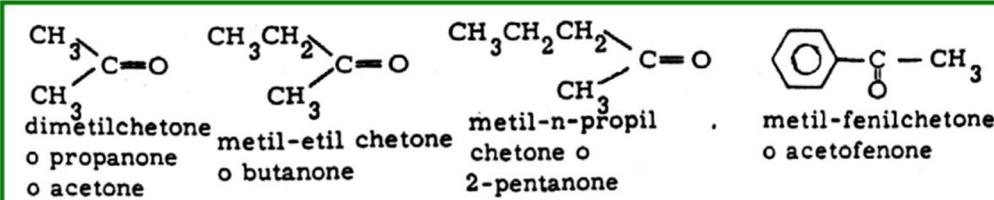
- ETERE [R-O-R'] = poco reattivi, vengono usati come solventi; hanno proprietà simili agli alcani



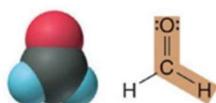
- ALDEIDI [R-COH] = derivano dall'ossidazione di un alcol primario; se vengono nuovamente ossidate, otteniamo un acido carbossilico, mentre se vengono ridotte, otteniamo nuovamente un alcool ($>\text{C=O} \rightarrow$ gruppo carbonile \rightarrow può essere aldeidico [se abbiamo anche H] o chetonico)



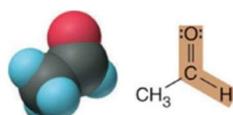
- CHETONI [RR'-C=O] = derivano dall'ossidazione di un alcol secondario; se vengono ridotti, si riottiene l'alcol, ma non può nuovamente ossidarsi ad acido carbossilico (eccetto con un catalizzatore, tramite cui si ottiene una miscela di acidi carbossilici)



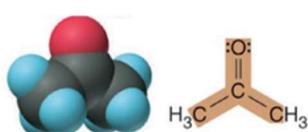
→ ALDEIDI E CHETONI COMUNI:



Metanale (formaldeide)

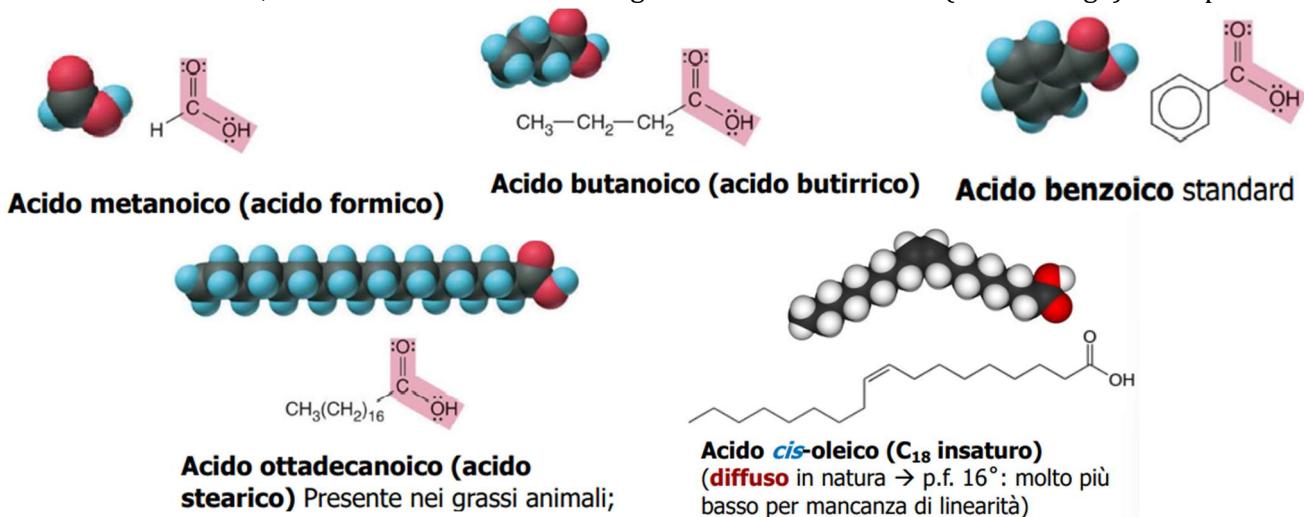


Etanale (acetaldeide)



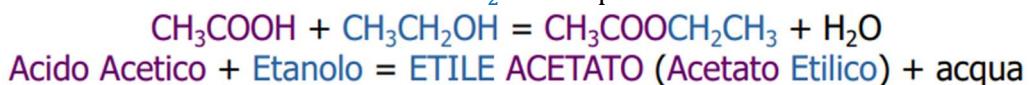
2-Propanone (acetone)

- **ACIDI CARBOSSILICI** [R-COOH] = contengono il gruppo carbossilico [ossidrile + carbonile]; sono acidi deboli. Solo i più leggeri sono solubili in acqua, mentre al crescere del peso molecolare, diventano solidi cerosi e vengono detti **ACIDI GRASSI** (catena lunga). Esempi:

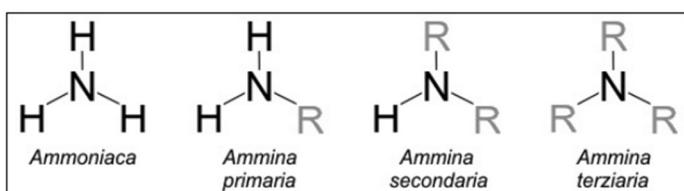


→ DETERGENTI (o **SAPONI**) = sale sodico o potassico di un acido grasso; vengono ottenuti tramite saponificazione e sono composti da una testa idrofila e coda idrofoba (la testa [COO⁻] si lega all'acqua, mentre la coda ingloba lo sporco e dunque viene lavato).

- **ESTERI** [R-COO-R'] = ottenuti dalla reazione tra acido carbossilico e alcol [esterificazione], ovvero: R-COOH + R'-OH → R-COO-R' + H₂O. Esempio:



- **AMMINE** = basi deboli, contengono l'azoto; derivano dall'ammoniaca per sostituzione degli H



Formula	Nome	Tipo di Ammina
CH ₃ NH ₂	metilammina	Alifatica primaria
(CH ₃) ₂ NH	dimetilammina	Alifatica secondaria
(CH ₃) ₃ N	trimetilammina	Alifatica terziaria
	anilina (fenilammina, amminobenzene)	Aromatica primaria

- **AMMIDI** = AMMINE + ACIDO CARBOSSILICO

