

Appunti Chimica

Stefano Giulianelli

Semestre I, 2022/2023

Contents

1	Introduzione	8
1.1	Stati della materia	8
1.2	Proprietà della materia	8
1.3	Tipologia di proprietà	8
2	Componenti della materia	9
2.1	Elementi	9
2.1.1	Atomo	9
2.1.2	Molecole	9
2.1.3	Composto	9
2.1.4	Miscela	9
2.2	Storia	9
2.2.1	Legge di conservazione delle masse [Lavoisier]	9
2.2.2	Legge di composizione definita e costante [Proust]	10
2.2.3	Legge delle proporzioni multiple [Dalton]	10
2.2.4	Modello nucleare di Dalton	10
2.2.5	Modello nucleare di Rutherford	10
2.2.6	Spettrometro di massa	10
2.2.7	Isotopi	11
2.2.8	Regole post-Dalton	11
2.2.9	Forza nucleare	11
2.3	Tavola periodica [Mendeleev](1871)	12
2.3.1	Raggio Atomico	12
2.3.2	Energia di ionizzazione	12
2.3.3	Affinità elettronica	13

2.3.4	Comportamento metallico	13
2.3.5	Raggio ionico	13
2.4	Legami chimici	13
2.4.1	Legame ionico	13
2.4.2	Legame covalente	14
2.4.3	Numero di ossidazione	14
2.5	Miscele	15
2.5.1	Eterogenee	15
2.5.2	Omogenee	15
2.6	Metodi di separazione	15
2.6.1	Filtrazione	15
2.6.2	Cristallizzazione	15
2.6.3	Distillazione	16
2.6.4	Estrazione	16
2.6.5	Cromatografia	16
3	La stechiometria	16
3.1	Mole	16
3.2	Numero di Avogadro	16
3.3	Costante di Avogadro	16
3.4	MA: massa atomica	17
3.5	MM: massa molare	17
3.6	Percentuale in massa	17
3.7	Analisi per combustione	17
3.8	Problemi di Stechiometrica	17
3.9	Reagente limitante	17
3.10	Resa teorica	18
3.10.1	Percentuale di resa	18
4	Classificazione delle reazioni chimiche	18
4.1	Reazioni chimiche	18
4.1.1	Regole di solubilità	19
4.2	Primo metodo di classificazioni delle reazioni	19
4.2.1	Reazioni di precipitazione	19
4.2.2	Reazione Acido-Base (Neutralizzazione)	19
4.2.3	Reazione di Ossido-Riduzione (Redox)	20
4.3	Secondo metodo di classificazioni delle reazioni chimiche	20
4.3.1	Reazione di combinazione (Sintesi)	20

4.3.2	Reazione di decomposizione	21
4.3.3	Reazione di scambio	21
5	Lo stato gassoso	21
5.1	Proprietà dei gas	21
5.2	Pressione	22
5.3	Gas Perfetti	23
5.4	Legge di Boyle	23
5.5	Legge di Charles	23
5.6	Legge di Gay-Lussac	23
5.7	Legge di Avogadro	23
5.8	Equazione di stato dei gas perfetti [Avogadro]	23
5.9	Pressioni Parziali	24
5.10	Energia Cinetica	24
5.11	Effusione	24
5.12	Atmosfera	24
5.13	Equazione di Van der Waals	25
6	La termochimica	25
6.1	Principio della conservazione dell'energia	25
6.2	Unità di misura	25
6.3	Funzioni di stato	26
6.3.1	Entalpia	26
6.3.2	Espansione di un gas	26
6.3.3	Energia	26
6.4	Calorimetria	27
6.4.1	Capacità termica	27
6.4.2	Calore specifico	27
6.4.3	Calore specifico molare	27
6.4.4	Strumentazione	27
6.5	Legge di Hess	28
6.5.1	Tabulazioni	28
7	Teoria quantistica e struttura atomica	29
7.1	Analisi dell'idrogeno	29
7.1.1	Analisi successive	30
7.1.2	Conclusioni	30
7.2	Modello atomico di Bohr	31

7.3	Modello atomico di Sommerfeld	32
7.4	Modello atomico di Zeeman	32
7.5	Modello atomico di De Broglie	33
7.6	Teoria di Heisenberg	33
7.7	Motello atomico attuale	34
7.7.1	Orbitale S	35
7.7.2	Orbitale P	35
7.7.3	Orbitale D	35
7.7.4	Orbitale F	36
7.7.5	Aggiunte	36
8	Configurazione elettronica	36
8.1	Numero quantico di Spin (Ms)	36
8.2	Splitting	37
8.3	Nella tavola periodica	41
8.3.1	Raggio atomico	41
8.3.2	Energia di Ionizzazione	41
8.3.3	Energia di Ionizzazione successive	41
8.3.4	L'affinità elettronica	42
8.3.5	Comportamento metallico	42
9	Modelli del legame chimico	45
9.1	Simboli di Lewis	45
9.2	Regola dell'ottetto	45
9.3	Energia reticolare	45
9.4	Ciclo di Born-Haber	45
9.5	Elettronegatività	46
9.6	Legame Ionico	47
9.7	Legame covalente	47
9.7.1	Legame covalente reticolare	48
9.7.2	Legame covalente dativo	48
9.7.3	Legame metallico	49
9.8	Polarità di legame	49
10	La forma delle molecole	50
10.1	Formule di Lewis	50
10.2	Molecole elettrone deficienti	51
10.3	Molecole con numero dispari di elettroni	51

10.4	Gusci di valenza espansi	51
10.5	Geometria molecolare	52
10.6	Geometria lineare	52
10.7	Geometria triangolare planare	52
10.8	Geometria tetraedrica	53
10.9	Geometria bipyramidale triangolare	53
10.10	Geometria ottaedrica	54
10.11	Polarità di una molecola	55
11	Teorie del legame covalente	56
11.1	Teoria del legame di valenza	56
11.1.1	Sovrapposizione di testa	57
11.1.2	Sovrapposizione di fianco (o laterale)	57
11.2	Teoria degli orbitali molecolari	58
11.3	Ordine di legame	58
11.4	Ordini dei livelli energetici	59
11.5	Molecole biatomiche eteronucleari	59
12	Forze intermolecolari, liquidi, solidi e transizioni di fase	59
12.1	Equilibrio dinamico	61
12.1.1	Gas-Liquido	61
12.1.2	Liquido-Solido	62
12.1.3	Solido-Gas	62
12.2	Diagramma di fase	62
12.3	Distanze e lunghezze	63
12.4	Forze di Van Der Waals	63
12.4.1	Forza Ione-Dipolo	63
12.4.2	Forza Dipolo-Dipolo	63
12.4.3	Legame a idrogeno	63
12.4.4	Forze carica-dipolo indotto	64
12.4.5	Forze di dispersione (o di london)(o di dipolo_istantaneo- dipolo_indotto)	64
12.5	Proprietà dello stato liquido	64
12.5.1	Tensione superficiale	64
12.5.2	Capillarità	65
12.5.3	Viscosità	65
12.5.4	Acqua	66
12.6	Solidi	66

12.7	Equazione di Bragg	68
12.8	Solidi amorfi	70
12.9	Teoria delle bande	70
12.10	Materiale	71
12.11	Leghe	71
12.12	Leghe eutettiche	72
12.13	Difetti cristallini	72
12.14	Materiali Ceramici	73
12.15	Legno	73
12.16	Materiali tessili	73
12.17	Nanotecnologie	73
13	Proprietà delle miscele, soluzioni e colloid	74
13.1	Soluzioni	74
13.2	Solubilità (S)	74
13.3	Colloidi	74
13.4	Forze intermolecolari nei liquidi	74
13.4.1	Forze one-dipolo	74
13.4.2	Forze dipolo-dipolo e legami ad idrogeno	75
13.4.3	Forze tra carica e dipolo-indotto	75
13.4.4	Forze di dispersione di London	75
13.5	Tipi di soluzioni	75
13.5.1	Soluzioni liquido-liquido e solido-liquido	75
13.5.2	Soluzioni gas-liquido	76
13.5.3	Soluzioni gas-gas	76
13.5.4	Soluzioni gas-solido	76
13.5.5	Soluzioni solido-solido	76
13.6	Variazioni di energia	76
13.6.1	ΔH idratazione	77
13.6.2	ΔH soluto	77
14	L'equilibrio, l'entità delle reazioni chimiche	77
15	Equilibri acido-base e di solubilità in soluzioni acide	77
16	Entropia, energia libera e direzione delle reazioni	78
17	Cinetica chimica	78

18 Elettrochimica	78
19 Chimica organica	78

1 Introduzione

1.1 Stati della materia

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida perchè le particelle non riescono a muoversi dalla loro posizione
- Liquido: forma fluida della materia, la cui superficie è ben definita, mentre la forma geometrica assunta è quella della porzione di recipiente che occupa. Le molecole sono impacchettate come nel solido ma hanno abbastanza energia per scorrere fra loro.
- Gas: Forma fluida della materia, che riempie interamente qualsiasi recipiente lo contenga. Le particelle godono di una libertà quasi totale: possono muoversi nello spazio, urtandosi. (Vapore è il termine che viene usato per indicare una sostanza che normalmente si presenta come solida o liquida)

1.2 Proprietà della materia

- Proprietà fisiche: caratteristiche che possono essere osservate e misurate senza mutare l'identità della sostanza in esame (Es. massa, temperatura, colore, densità, stato di aggregazione)
- Proprietà chimiche: caratteristiche che si riferiscono all'attitudine di una sostanza a mutarsi in o interagire (Es. idrogeno tende a reagire con ossigeno per creare acqua)

1.3 Tipologia di proprietà

- Proprietà estensive: dipendono dalla dimensione del campione (massa, volume, altro)
- Proprietà intensive: non dipendono dalla dimensione del campione (temperatura, colore, densità, stato d'aggregazione, altro)

Energia cinetica: $E_k = \frac{mv^2}{2}$

Potenziale: $E_p = mgh = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$

2 Componenti della materia

2.1 Elementi

2.1.1 Atomo

Singola unità di materia, la più semplice, non divisibile chiaramente.

Un atomo di un certo elemento non può diventare atomo di un altro elemento.

Due atomi dello stesso elemento sono identici, con proprietà costanti.

(es. atomo di oro)

2.1.2 Molecole

2 o più atomi dello stesso elemento chimico (es. O_2)

2.1.3 Composto

2 o più atomi di elementi differenti legati chimicamente.

2.1.4 Miscela

Due sostanze mescolate uniformemente fra loro in modo fisico ma non chimico (es. Acqua e sale).

Le priorità finali di una miscela sono simili a quelle dei due componenti, a differenza dei composti. I suoi componenti sono inoltre separabili con metodi fisici.

Osserviamo che le proprietà chimiche dei composti sono differenti dalle proprietà degli elementi primitivi che lo compongono.

Nelle miscele eterogenee si devono poter osservare le sue differenti fasi, a volte sempre il microscopio (esempio il latte) oppure ad occhio nudo (esempio acqua e olio).

Nelle miscele omogenee non si osservano più fasi, i due o più composti si mescolano profondamente fino ad una certa quantità.

2.2 Storia

2.2.1 Legge di conservazione delle masse [Lavoisier]

La prima legge della chimica, nulla si crea, nulla si distrugge, tutto si trasforma. Questo venne scoperto da Lavoisier ponendo dei contenitori con due composti

separati. Osservò che una volta mescolati i due composti avvenne la combustione prevista ma il peso rimase invariato.

2.2.2 Legge di composizione definita e costante [Proust]

Egli scopre poi che il rapporto fra gli elementi che compongono la materia in analisi è costante.

Questo ci permette oggi di sapere che percentuale di un determinato componente c'è nel composto finale.

2.2.3 Legge delle proporzioni multiple [Dalton]

Egli infine comprende che dati due elementi A e B, essi possono creare composti differenti in base al rapporto fra i due.

(es. CO e CO_2)

Inoltre il rapporto è sempre esprimibile grazie ad un numero intero.

2.2.4 Modello nucleare di Dalton

Egli assegna il peso di 1 ad H e 8 ad O. Ad oggi H pesa 1 ma O pesa 16, non 8. Questo deriva dal fatto che al tempo si credeva l'acqua fosse HO , non H_2O .

Questo errore portò ad avere una tavola periodica iniziale con molti errori.

Dalton non sapeva che i numeri dovevano essere tutti interi e nemmeno che l'atomo è particella più piccola esistente.

2.2.5 Modello nucleare di Rutherford

Egli osserva che ci sono cariche positive (+) e li chiama protoni.

Si viene a creare quindi un nuovo modello nucleare, si capisce che c'era un piccolo nucleo positivo con cariche negative circostanti.

Viene inventato quindi il numero atomico e si capisce che è differente per ogni elemento.

Numero atomico: il numero di protoni all'interno di un atomo (Z).

2.2.6 Spettrometro di massa

E' uno strumento che viene utilizzato per determinare il numero dei protoni. All'inizio si credeva di misurare i protoni, poi si notano in realtà 3 mis-

urazioni. Questo portò alla scoperta dei neutroni.

Quello che si trova era infatti il numero di massa.

Numero di massa: somma del numero di nucleoni e di protoni.

Neutroni = Numero di massa - numero atomico.

Si capisce che l'atomo ha componenti di carica positiva, negativa e alcuni neutri. Il nucleo è formato dai neutroni e protoni e costituiscono il 99% del peso dell'atomo.

2.2.7 Isotopi

Isotopi: atomi dello stesso elemento (quindi con lo stesso numero atomico) ma con un diverso numero di massa.

(es. Neon-20, Neon-21, Neon-22)

Sono tre isotopi del neon con differente numero di massa (20, 21, 22) ma uguale numero atomico (10). Si capisce quindi che il numero di neutroni varia ed è pari a (10, 11, 12).

2.2.8 Regole post-Dalton

- L'atomo rimane la più piccola particella individuale, in quanto è lui a mantenere inalterata la sua identità nelle reazioni chimiche. In realtà sappiamo che l'atomo è a sua volta composto da particelle sub-atomiche (elettroni, neutroni, protoni)

- Gli atomi di un elemento non possono essere trasformati in atomi di un altro elemento. Questo è in realtà possibile ma solo con le ultime tecnologie nucleari.

- Tutti gli atomi di un elemento hanno lo stesso numero di protoni ed elettroni e ciò determina il comportamento chimico di un elemento: esistono in realtà isotopi diversi per ciascun elemento, ma viene considerato per convenzione la massa media.

- I composti sono formati dalla combinazione chimica di uno specifico rapporto di atomi di diversi elementi: in realtà esistono alcuni composti che possono presentare lievi variazioni dei rapporti dei loro atomi.

2.2.9 Forza nucleare

C'è una forza fisica che tiene gli atomi coesi anche se al loro interno sono presenti cariche dello stesso segno, le quali dovrebbero respingersi.

Diametro tipico di un nucleo. 10^{-15}

2.3 Tavola periodica [Mendeleev](1871)

Viene creata per la prima volta una tabella che ci da le principali informazioni riguardo a tutti gli elementi chimici.

Ogni casella ha un elemento e sono disposti per numero atomico(z) crescente in orizzontale (non per numero di massa).

Le righe orizzontali si chiamano periodi e sono 7.

Le colonne verticali si chiamano gruppi e sono 18.

I gruppi 1, 2, 13-18 sono i gruppi principali.

I gruppi 3-12 sono chiamati gruppi di transizione.

Ci sono poi due righe aggiuntive poste sotto la tabella, queste due righe andrebbero comprese nel gruppo 3, periodi 6 e 7.

Dividiamo gli elementi in 3 gruppi:

- metalli: gruppi 1-13(circa, più alcuni elementi dei gruppi seguenti). Sono caratterizzati da malleabilità, duttilità, lucentezza, ottimi conduttori termici ed elettrici.
- semimetalli: elementi posti fra metalli e non metalli.
- non metalli: elementi posti sulla destra della tavola. Sono caratterizzati da pessime capacità conduttive.

In particolare:

- Gruppo 1: metalli alcalini.
- Gruppo 2: metalli alcalino terrosi.
- Gruppo 17: elementi alogeni.
- Gruppo 18: gas nobili (gli unici che si trovano solo singolarmente in natura, sono: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

2.3.1 Raggio Atomico

- aumenta lungo un gruppo.
- diminuisce lungo un periodo

2.3.2 Energia di ionizzazione

- diminuisce lungo un gruppo.
- aumenta lungo un periodo.

2.3.3 Affinità elettronica

- diminuisce lungo un gruppo.
- aumenta lungo un periodo.

2.3.4 Comportamento metallico

Il comportamento metallico, fra i metalli: - aumenta lungo un gruppo.

- diminuisce lungo un periodo.

Ci sono però delle eccezioni:

- C è un non metallo, ma sotto forma di grafite è un buon conduttore elettrico.
- I è un non metallo, ma è un solido lucente.
- Ga e Cs sono metalli ma fondono a basse temperature.
- Hg è liquido a temperatura ambiente.

2.3.5 Raggio ionico

E' una stima delle dimensioni di uno ione cristallino.

Si può prevedere grazie alla relazione tra il raggio atomico e Z_{eff} :

- i cationi sono sempre più piccoli degli atomi originali poiché avendo sottratto elettroni, il nucleo attrae più vicino a se gli elettroni.
- gli anioni sono più grandi per l'effetto contrario rispetto ai cationi.

In tavola periodica:

- aumenta lungo un gruppo.
- diminuisce lungo un periodo

2.4 Legami chimici

- Legame covalente: legame fra due atomi con valori di elettronegatività vicini. Con il legame i due elementi condividono i loro elettroni.
- Legame ionico: legame fra due atomi con grande differenza di elettronegatività. no dei due atomi attrae fortemente l'altro tanto da "strappargli" i suoi elettroni. (Trasferimento elettronico).

2.4.1 Legame ionico

Il legame ionico crea un composto ionico. Si effettua un trasferimento elettronico l'elemento più elettronegativo sarà quello che acquista gli elettroni

dell'altro elemento e assume carica negativa (-), inoltre viene chiamato Catione.
 Catione: colui che è più elettronegativo, acquista elettroni e assume carica negativa (-)
 Anione: colui che è meno elettronegativo, cede elettroni e assume carica positiva (+)
 Un composto Ionico sono elettricamente neutro perchè le cariche - sono uguali alle cariche +.

Regole :

- I metalli cedono elettroni.
 - I non metalli acquistano elettroni.
- Tutti cercano di ottenere la stabilità (avere un esatto numero di elettroni)

2.4.2 Legame covalente

(es. molecole omonucleari N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , P_4 , S_8 , Se_8).

2.4.3 Numero di ossidazione

Numero che indica il numero di elettroni che si trasferiscono in una reazione.
 E' un numero intero sempre con segno esplicito.

Regole :

- Sostanze elementari: NO = 0 (es. K, Cl_2 , O_2)
- Ossigeno: NO = -2
 - se si trova in un perossido: NO = -1
 - se si trova in un superossido: NO = $-\frac{1}{2}$
 - in OF_2 : NO = +2
- Idrogeno: NO = +1
 - se legato in un metallo o a B: NO = -1
- Ioni monoatomici: NO = carica dello ione
- Gruppo 1: NO = +1
- Gruppo 2: NO = +2
- Gruppo 17: NO = -1

- se legati con O: NO = +1, +3, +5, +7
- Fissi:
 - F: NO = -1
 - Ag: NO = +1
 - Cd: NO = +2
 - Zn: NO = +2
 - Al: NO = -3
 - B: NO = +3
 - Si: NO = +4
- La somma di NO in una molecola è 0
- Ioni poliatomici: la somma di NO è uguale alla carica di uno Ione

2.5 Miscele

2.5.1 Eterogenee

Miscela con componenti distinguibili ad occhio nudo, può essere solida, liquida o gassosa.

2.5.2 Omogenee

Miscela con componenti non distinguibili. Può essere solida, liquida, gassosa. Se è liquida viene chiamata soluzione, composta da solvente e soluto.

2.6 Metodi di separazione

2.6.1 Filtrazione

Pratica che permette di separare una miscela grazie alla differenza di dimensione delle particelle. Le particelle grandi rimangono nel filtro, le più piccole passano attraverso.

2.6.2 Cristallizzazione

Pratica basata sulla differenza di solubilità di un elemento al cambio della temperatura. Se la solubilità si abbassa, gli elementi si separano e precipitano (passano allo stato solido cadendo sul fondo del recipiente).

2.6.3 Distillazione

Capacità di un liquido di passare alla forma gassosa.

Si scalda il composot, solo il componente più volatile passa alla forma gassosa e viene raccolto, poi si ri-trasformano in forma liquida.

2.6.4 Estrazione

Si pone la soluzione nel vaso separatore e si aggiungono dei solventi non solubili fra loro.

Nel momento in cui i solventi vengono aggiunti essi, se ben scelti andranno a catturare solo una componente del mio composto iniziale. Creatisi i vari strati, essi vengono divisi in più recipienti.

2.6.5 Cromatografia

Si basa sulla velocità di migrazione. Il composto viene posto in un liquido chiamato fase mobile. Esso si muove su un supporto solido. Se le particelle di liquido si fermano significa che stanno interagendo con il supporto solido.

3 La stechiometria

3.1 Mole

Quantità di sostanza di un sistema che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi di 12g di Carbonio(12).

3.2 Numero di Avogadro

$6,022 \cdot 10^{23}$ senza unità di misura. Corrisponde al numero di atomi prensenti in 12g di Carbonio(12).

3.3 Costante di Avogadro

$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$: numero di particelle in 1 mol.

3.4 MA: massa atomica

Se si parla di MA di un elemento si misura in Da(Dalton). Se invece si parla di 1 mol di atomi si esprimono in g(grammi)

3.5 MM: massa molare

Si tratta della somma dei valori di MA dei componenti di un composto. Se il composto è formato solo da un elemento allora $MM = MA$:

$$n = \frac{m}{MM} \rightarrow [mol] = \frac{[g]}{[g] \cdot [mol^{-1}]}$$

3.6 Percentuale in massa

$$\%E = \frac{a \cdot (MA_e)}{MM}$$

3.7 Analisi per combustione

Si porta un campione di materia in un forno, fornendo ossigeno si spinge il composto in forma gassosa all'interno di alcuni assorbitori.

Assorbitore 1 raccoglie H_2O dal composto

Assorbitore 2 raccoglie CO_2

Quello che rimane nel composto gassoso lo si lascia depositare in una terza camera per poi raccoglierlo ed effettuare i pesi.

3.8 Problemi di Stechiometria

- Bilanciare equazione
- Convertire masse in moli
- Data 1 sola mole si trovano tutte le altre
- Si possono riottenere le masse

3.9 Reagente limitante

Se abbiamo dei reagenti, molto probabilmente uno dei due limita l'altro.

Il limitante va trovato capendo quale dei due utilizza meno moli(attenzione che le moli vanno divise per il coefficiente stechiometrico).

Quello che utilizza meno moli è l'agente limitante.

3.10 Resa teorica

La resa teorica è la resa che non comprende i problemi di laboratorio come residui etc.

Potrebbero accadere:

- reazioni collaterali
- equilibrio chimico
- perdite di materia nel laboratorio.

3.10.1 Percentuale di resa

$$\eta = \frac{\text{resa reale}}{\text{resa teorica}}$$

4 Classificazione delle reazioni chimiche

4.1 Reazioni chimiche

Molte reazioni si svolgono in ambiente acquoso.

Solvente + soluto = soluzione

Solvente: componente maggioritario

Soluto: componente minoritario

Alcuni sono passivi, disperdono le sostanze disciolte in essi in singole molecole, altri sono definiti attivi, cioè con una forte interazione.

Conduttività elettrica capacità di una soluzione di condurre elettricità.

Una sostanza sciolta in acqua che conduce energia si dice elettrolitica. (Sale binario e ternari sono elettroliti forti)

In questo caso l'acqua non compare nella reazione, è usata solo come un mezzo per farla avvenire.

L'acqua è in grado di far avvenire queste reazioni grazie alla sua struttura geometrica.

Ossigeno ha polo leggermente negativo mentre i due idrogeni hanno poli positivi.

Inoltre l'acqua non è composta in forma lineare ma a forma di retta.

Ci sono anche composti covalenti che si sciolgono in acqua grazie a legami

HO analoghi a quelli dell'acqua.

Ci sono però sostanze che non si sciolgono ma rimangono intatte (es. Benzene C_6H_6)

Si sciolgono in acqua solo composti ionici o composti covalenti con OH.

4.1.1 Regole di solubilità

Sono solubili:

- I composti con elemento del gruppo 1 o con NH_4^+
- I nitrati (NO_3^-), gli acetati (CH_3COO , $C_2H_3O_2^-$) e la maggior parte dei perclorati(ClO_4^-).
- Tutti i cloruri(Cl^-), i bromuri(Br^-) e gli idruri eccetto quelli con Pb_2 e del gruppo 2
- Tutti i solfati(SO_4^{--}) eccetto quelli con Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Pb^{++}

Sono insolubili:

- Idrossidi metallici eccetto M del gruppo 1 e 2 (sotto Ca^+)
- I carbonati (CO_3^-), i solfati (PO_4^{--}) eccetto quelli del gruppo 1 e NH_4^+ .
- Tutti i solfuri eccetto quelli del gruppo 1, 2 e NH_4^+

4.2 Primo metodo di classificazioni delle reazioni

4.2.1 Reazioni di precipitazione

Due composti ionici solubili reagiscono e creano un precipitato.

Si formano per la poca solubilità.

Reazione di doppio scambio o metastasi (Quando due composti si scambiano gli elementi).

4.2.2 Reazione Acido-Base (Neutralizzazione)

Acido: sostanza che in H_2O produce ioni H^+

Base: sostanza che in H_2O produce ioni OH^-

Elettrolita forte: composta che in acqua si scioglie del tutto

Elettrolita debole: composto che in acqua si scioglie solo in parte

Se come prodotto troviamo un sale e acqua, la reazione è anche detta di salinizzazione.

4.2.3 Reazione di Ossido-Riduzione (Redox)

Si crea grazie al movimento netto degli elettroni da un reagente all'altro in una direzione, da quello che meno attrae elettroni a quello che più li attrae. Se il legame che si crea è ionico, l'elemento più elettronegativo "strappa" gli elettroni all'altro.

Questo si chiama trasferimento elettronico.

Se il legame che si crea è covalente, gli elettroni vengono solamente condivisi e questo si chiama spostamento elettronico.

Nelle reazioni redox:

I metalli sono tipicamente riducenti e tendono a cedere elettroni nelle reazioni.

I non metalli sono tipicamente ossidanti e tendono ad acquistare elettroni nelle reazioni.

Svolgimento :

- si attribuisce N.O. a tutti
- calcolare la variazione Δ N.O. per chi cambia
- Si moltiplicano Δ N.O. per il numero dei suoi atomi nella specie di partenza.
- Il Δ N.O. di un elemento diventa il coefficiente stechiometrico della specie che conviene l'altro el. e viceversa.
- Bilanciare tutti gli altri H e O.
- Bilanciare H e O.
- Verifichiamo che i coefficiente non siano semplificabili.

4.3 Secondo metodo di classificazioni delle reazioni chimiche

4.3.1 Reazione di combinazione (Sintesi)

Due elementi che si combinano per formare un solo composto più complesso.

Es. reazione di combustione $S_8 + 8SO_2$ (con 1 solo prodotto, altrimenti non è sintesi)

4.3.2 Reazione di decomposizione

Un reagente, rottura in due elementi

si rompono i legami chimici del reagente, per farlo però serve energia.

Si può fare in due modi:

- termica: rottura creata dal calore.
- elettrolitica: inserendo energia elettrica. Esempio: elettrolisi, processo per separare l'acqua e ottenere idrogeno.

4.3.3 Reazione di scambio

$xz + y = x + yz$

quando alla reazione partecipa un metallo, l'atomo riduce lo ione (Da elettroni)

quando partecipa un non metallo, l'atomo ossida lo ione (prende elettroni)

i metalli dei gruppi 1 e 2 reagiscono molto bene, ci sono metalli meno reattivi come (Au, Ag) che reagiscono solo con alcuni acidi e altri che non sono reattivi con niente.

I metalli vengono classificati per la loro capacità di spostare H da H_2O o da acidi.

Li, K, Ba, Ca, Na spostano H_2 da H_2O

Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd spostano H_2 dal vapore acqueo

Co, Ni, Sn, Pb spostano H_2 da alcuni acidi

Cu, Mg, Au, Ag non spostano H_2

Si può spostare lo ione di un metallo con un altro metallo. Es: se metti in acqua rame e zinco dopo un po lo trovi lo zinco attaccato al rame.

Gli scambi possono avvenire negli alogeni secondo reattività decrescente.

Quindi:

$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ Più è in alto, più è ossidante.

5 Lo stato gassoso

5.1 Proprietà dei gas

- Il volume di un gas varia in base a temperatura e pressione
- I gas hanno viscosità relativamente bassa e questo permette di viaggiare

all'interno di un tubo o di uscire da un foro.

- Un gas ha densità relativamente bassa (circa 1000 volte più piccola di un liquido)
- I gas sono completamente miscibili fra loro in qualsiasi proporzione.

5.2 Pressione

Forza esercitata su una superficie diviso l'area della superficie.

$$p = \frac{F}{A}$$

Barometro :

Il barometro è lo strumento utilizzato per misurare la pressione.

La pressione atmosferica è uguale a 760mm di mercurio (questa era la pressione che si era spostata utilizzando mercurio contro la pressione atmosferica).

Manometro :

Un altro misuratore di pressione.

Ne esiste di due tipi:

- A tubo chiuso: costituito da un tubo curvo pieno di mercurio chiuso ad un'estremità. Quando nel recipiente posto all'altra estremità è vuoto, i livelli di mercurio dei due rami del tubo sono uguali perchè nessun gas esercita pressione sull'altra superficie di mercurio. Quando il recipiente contiene un gas, esso fa scendere il libello di Mercurio nel ramo più vicino a lui. La differenza di altezze fra i due rami indica la pressione del gas.

- A tubo aperto: costituito da un tubo curvo pieno di mercurio con estremità aperta e l'altra collegata ad un recipiente. A differenza del precedente, questa volta in presenza di un gas c'è una pressione su entrambe le superfici, una data dal gas, l'altra dalla pressione atmosferica.

Unità di misura

Pa: pascal

atm: atmosfera $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

mmHg/tor: millimetri di mercurio $= 1/760 \text{ atm}$

bar: $1\text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

5.3 Gas Perfetti

- Costituito da un gran numero di particelle, il numero di particelle è molto piccolo rispetto al volume di particelle, quindi hanno massa ma non volume.

- Le particelle di gas sono sempre in continuo movimento rettilineo casuale.

- Gli urti sono elastici ovvero non c'è scambio di energia, quindi niente attrito.

- Tra particelle di gas non ci sono forze.

Sono concentrazioni gassose si esprimono in % (%vol = %moli)

5.4 Legge di Boyle

Isoterma ($\text{temp} = \text{const}$)

$PV = \text{const}$, pressione e volume sono inversamente proporzionali.

5.5 Legge di Charles

Isobara ($P = \text{const}$)

$\frac{V}{T} = \text{const}$, volume e temperatura sono direttamente proporzionali.

5.6 Legge di Gay-Lussac

Isocora ($V = \text{const}$)

$\frac{P}{T} = \text{const}$, pressione e temperatura sono direttamente proporzionali.

5.7 Legge di Avogadro

$\frac{V}{n} = \text{const}$, volume e moli sono direttamente proporzionali.

5.8 Equazione di stato dei gas perfetti [Avogadro]

$$P V = n R T$$

$R = \text{costante di un gas} = 0,08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

in condizione normale(NTP) 0C(273K) e 1atm
in queste condizioni 1 mol di gas perfetto occupa 22,4L.

5.9 Pressioni Parziali

Sapendo che i gas si possono mischiare perfettamente, sappiamo che ogni gas del composto esercita la sua pressione parziale (p_i) e sappiamo che la somma di tutte le p_i è uguale a P.

$$p_i = \frac{n_i R T}{V}$$

Frazione molare :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} * 100$$

5.10 Energia Cinetica

$$E_k = \frac{1}{2} m V^2$$

$$\text{Energia cinetica media } E_k = \frac{1}{2} M M V^2$$

$$\text{Energia cinetica media dei gas } E_k = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\text{Velocità quadratica media } V_{qm} = \sqrt{V^2} = \sqrt{\frac{3RT}{MM}}$$

5.11 Effusione

Teoria cinetica con cui il gas riesce tramite un foro a riempire un recipiente adiacente con pressione più bassa.

Nel caso due gas volevesser passare dal foro.

$$\frac{V_a}{V_b} = \frac{\sqrt{MM_b}}{\sqrt{MM_a}}$$

In questo caso tentano di eseguire una reazione ma invece di capitare al centro, capitava un lato poichè uno dei due composti era più veloce.

5.12 Atmosfera

- più sali, meno pressione
- la temperatura ha un andamento molto irregolare
- composizione:
 - atmosfera(80000 metri)

- eterosfera(180000 metri)
- nell'atmosfera i gas si mischiano per via della miscelazione convettiva
- nell'eterosfera i composti non si mischiano e stratificano dal più leggero al più pesante.

5.13 Equazione di Van der Waals

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

Dove a, b sono costanti di Van der Waals: numeri positivi determinati sperimentalmente per ogni gas. In particolare:

- a: termine correttivo della pressione ed esprime l'intensità delle interazioni tra molecole gassose.
- b: è il covolume, cioè il volume occupato dalle molecole di una mole di gas. A basse pressioni tale volume è trascurabile rispetto a quello in cui si muovono le molecole, mentre non lo è a pressioni molto elevate.

6 La termochimica

È un ramo della termodinamica che si occupa dello studio dell'energia nelle reazioni chimiche.

6.1 Principio della conservazione dell'energia

Questo è il primo principio della termodinamica.

La somma dell'energia del sistema e dell'ambiente è costante.

6.2 Unità di misura

- Joule (J): equazione
- Caloria (cal): definita come quantità di calore che si deve formare ad 1g d'acqua per passare da 14,5 a 15,5 gradi Celsius.
- 1Cal = 4,18 J
- In campo alimentare Cal è usato in modo improprio, si intende Kcal.

6.3 Funzioni di stato

E' una funzione di stato una proprietà che dipende solo dallo stato attuale del sistema, non da come si è arrivati a quello stato.

Due reazioni di combustione dello stesso elemento, non importa come viene condotto, raggiungeremo sempre lo stesso risultato energetico.

6.3.1 Entalpia

I più importanti lavori svolti in chimica sono quello elettrico e quello di espressione di un gas.

6.3.2 Espansione di un gas

Essa viene misurata $W = -P * \Delta V$.

ΔV = variazione di compressione.

6.3.3 Energia

Se una reazione avviene a pressione costante, ovvero quasi tutte, è possibile definire un'Entalpia (H).

$$\Delta U = q + w = q + (-p * \Delta V) = q - p\Delta V$$

Sostituiamo q con la variazione di entalpia ΔH e con una formula inversa troviamo che $\Delta H = \Delta U + p * \Delta V$.

Possiamo avere tre tipi di reazione: - No Gas: i liquidi e solidi hanno piccolissime variazioni di V, quindi $\Delta V = 0$

- $\Delta H = \Delta U$ circa
- Moli costanti: $\Delta V = 0$
 - $\Delta H = \Delta U$
- Quantità di gas variabile
 - $\Delta H = \Delta U + P * \Delta V$

Come prima, se il sistema avrà una variazione di entalpia $\Delta H < 0$ significa che il processo è esotermico perchè rilascia calore.

Se il sistema avrà una variazione $\Delta H > 0$ allora il processo è endotermico perchè acquista calore.

Tipi:

- Entalpia di combustione: nel caso in cui un elemento va in combustione

con O₂. (La indichiamo con ΔH_{comb})

- Entalpia di formazione: quando 1 mol di composto viene prodotto dai suoi elementi. (La indichiamo con ΔH_f)

- Entalpia di fusione: quando una mol fonde. (La indichiamo con ΔH_{fus})

- Entalpia di vaporizzazione: quando 1 mol di sostanze evapora. (La indichiamo con ΔH_{vap})

Nello studio di variazione di entalpia nei gas possiamo unire due formule conosciute in $\Delta H = \Delta U + \Delta N * R * T$ per (T, P const.)

6.4 Calorimetria

L'entalpia non è direttamente misurabile in quanto può essere misurata la sua variazione in un periodo di tempo. Per eseguire questa misurazione si deve utilizzare un sistema completamente controllato che non disperda calore, altrimenti la lettura non è veritiera.

6.4.1 Capacità termica

indica la capacità che ha un corpo di assorbire calore, ovvero di riscaldarsi con una quantità minore di calore. Viene definita come $C = \frac{q}{\Delta T}$.

6.4.2 Calore specifico

Indica la capacità termica per unità di massa. Indica la quantità di calore necessaria per variare di 1K la temperatura della singola unità di massa di sostanza.

$$c = \frac{q}{\Delta T * m}$$

6.4.3 Calore specifico molare

Indica la quantità di calore necessaria per variare di 1K la temperatura di 1 mol di sostanza.

$$c_m = \frac{\frac{q}{\Delta T}}{n}$$

6.4.4 Strumentazione

- Calorimetro a pressione costante.
- Calorimetro a volume costante.

Un metodo per registrare la variazione di entalpia per una particolare reazione è l'equazione termochimica, cioè un'equazione bilanciata che indica anche i calori di reazione (ΔH_r).

6.5 Legge di Hess

Utilizzata per calcolare la variazione di entalpia senza dover eseguire l'operazione in laboratorio.

Procedimento:

- Scrivere l'equazione chimica il cui ΔH è incognito.
- Scrivere le equazioni chimiche il cui ΔH è noto.
- Manipolare quest'ultime equazioni in modo che i loro reagenti e prodotti si trovino dalla parte corretta dell'equazione a ΔH incognito.
 - il segno ΔH va cambiato se la relazione viene invertita.
 - se la relazione viene moltiplicata per un numero, anche ΔH va moltiplicato per il numero.
- Sommare le equazioni a ΔH noto, verificando che l'equazione somma coincida con l'equazione di cui occorre determinare ΔH .

6.5.1 Tabulazioni

Molti dati termodinamici sono tabulati facendo riferimento a particolari stati standard, cioè un insieme di condizioni e concentrazioni specifiche.

- Gas: lo stato standard è 1atm e si assume un comportamento ideale.
- Sostanza in soluzione acquosa: lo stato standard prevede una concentrazione pari a 1mol/L
- Sostanza pura: lo stato standard è la forma più stabile della sostanza. A 1atm e 25C.

Si contrassegna una grandezza espressa allo stato standard ponendo uno 0 ad apice.

Calore standard di formazione (ΔH_f^0) è la variazione di entalpia di una reazione di formazione quando tutte le sostanze sono nei loro stati standard. Anche essi sono tabulati.

Se $\Delta H_f^0 < 0$ significa che il composto è più stabile dei suoi elementi costituenti.

Da dove viene questa energia?

- Contributo dell'energia cinetica: la molecola si muove attraverso lo spazio, la molecola ruota, gli atomi legati vibrano, gli elettroni si muovono entro ciascun atomo. I primi tre contributi sono direttamente proporzionali alla temperatura assoluta (costante), e quindi non variano. Anche il modo degli elettroni non cambia perchè non è influenzato dalla reazione.

- Contributi all'energia potenziale: forze tra gli atomi legati vibranti, forze tra nucleo ed elettroni in ciascun atomo, forze tra protoni e neutroni in ciascun nucleo, forze tra i nuclei e la coppia di elettroni condivisa in ogni legame.

7 Teoria quantistica e struttura atomica

Riportando questa teoria nell'esperimento fotoelettrico abbiamo che un fotone di energia $h * \nu$ colpisce la superficie di un metallo, che ne assorbe l'energia. Se l'energia del fotone è maggiore di un valore specifico (dipende dal metallo), allora l'elettrone avrà assorbito energia sufficiente a svincolarsi dal metallo e si allontanerà con un proprio valore di energia cinetica.

Con queste due teorie si assegnava alle onde energetiche le caratteristiche tipiche della materia: quantità fissa e particelle discrete.

In realtà ora sono dimostrate e giuste entrambe le due teorie, particellare e ondulatoria.

Si nota poi che se creiamo una differenza di potenziale passante per un gas come ad esempio un campione di idrogeno, esso si illumina.

7.1 Analisi dell'idrogeno

Questo non dovrebbe avvenire ma riesce ad avvenire poichè sotto campo elettrico il composto H_2 si divide creando del plasma (insieme di elettroni e ioni globalmente neutro).

Con H_2 si crea quindi del plasma con due ioni H^+ . Quasi immediatamente gli ioni ed elettroni si legano formando H . Per poi liberarsi dell'energia necessaria e poi rilegarsi fra loro ricreando H_2 .

Se si prendeva la luce creata da H_2 e la si passava per il prisma (strumento usato per separare i colori) si notava che non si aveva tutta la banda luminosa ma solamente da un certo numero di componenti, detti anche Righe spettrali. La riga che più brillava era quella rossa (656 nm), seguita da altre onde nel

campo uv e ir. L'insieme di queste onde costruisce lo spettro di emissione di H_2 .

Balmer studiò lo spettro dell'idrogeno e scoprì che aveva un andamento regolare.

Rydberg riuscì a determinare l'equazione che era in grado di capire la frequenza delle righe spettrali:

$$v = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \text{ con } n_1 \in 1, 2, \dots \text{ e } n_2 > n_1 \text{ con } R \text{ come costante di Rydberg.}$$

Lo spettro H si notano:

- Serie di Lyman: l'insieme di righe nella regione dell'uv. $n_1 = 1$
- Serie di Paschen: l'insieme di righe nella regione dell'ir.
- Serie di Balmer: nel campo visibili. Alcuni colori visibili. $n_1 = 2$

7.1.1 Analisi successive

Si prova poi a cambiare elemento e si nota che 3 componenti (Hg, Sr, Ne). Si notano 3 spettri diversi.

7.1.2 Conclusioni

Si può fare l'effetto contrario. Si può creare uno spettro di assorbimento, si ottiene passando una luce bianca attraverso un vapore di atomi di un elemento, osserveremo uno spettro con alcune componenti mancanti (rappresentate come righe verticali nere). Queste lunghezze mancanti sono state quindi assorbite dall'elemento vaporizzato.

Il fatto che lo spettro è prevedibile significa che l'energia all'interno può avere solo valori discreti (ovvero valori precisi) e sono detti livelli energetici. La riga viene osservata nel momento in cui l'elettrone effettua una transizione fra due livelli energetici.

La differenza di energia tra due livelli è pari a quella della radiazione elettromagnetica emessa dall'atomo. Il fatto che si osservano righe spettrali distinte suggerisce che nell'atomo un elettrone può avere solo certi valori di energia. Siamo ancora contro i modelli della fisica classica perchè secondo la fisica lelettrone doveva perdere continuamente energia fino a collassare. Essi si aspettavano spettri di emissione continui e non discreti.

7.2 Modello atomico di Bohr

Per risolvere questi problemi Bohr crea il suo modello di atomo valido solo per l'idrogeno.

I suoi postulati indicano che:

- L'atomo di idrogeno ha solo certi livelli energetici permessi, detti stati stazionari. Ciascuno di questi stati è associato ad un'orbita circolare fissa dell'elettrone attorno al nucleo.

- L'atomo non irraggia energia mentre è in uno dei suoi stati stazionari. Anche se questo va contro la fisica del tempo. L'elettrone non cade sul nucleo perchè l'elettrone ha una forza centrifuga che lo respinge dal nucleo bilanciata con la forza elettrostatica.

Una riga spettrale si forma quando si emette un fotone di energia specifica. Questo avviene perchè l'elettrone effettua una transazione da un livello più alto ad uno più basso (se un elettrone scende di livello emana energia pari alla frequenza del colore che noi non vediamo).

Il valore dell'energia emessa è data da $E = n h \nu$, dove n è un numero intero positivo detto numero quantico principale, associato al raggio dell'orbita dell'elettrone. L'orbita più piccola è la 1 quindi $n = 1$.

Atomo allo stato fondamentale (atomo con lo stato energeticamente più basso, con elettrone in livello 1).

Questa orbita 1 ha un raggio di 53 pm (picometri) e si chiama Raggio di Bohr.

Quando, invece, si trova in un'orbita $n \neq 1$ un atomo viene definito eccitato.

Capiamo quindi che è stato fatto lo spettro di H si sono generate tre serie:

infrarossa, visibile, ultravioletta.

Quella ultravioletta aveva valori di energia più bassi poichè erano gli elettroni che passavano dalla loro orbita iniziale verso l'orbita numero 1.

Successivamente abbiamo la serie visibile, composta dalle energie emesse dagli atomi che passavano dalle loro orbite nell'orbita numero 2.

Infine c'è la serie di raggi infrarossi creati dagli elettroni che passavano all'orbita numero 3.

Le orbite vengono anche chiamate "stati stazionari" di un elettrone.

L'orbita 1 si chiama stato fondamentale

L'orbita 2 si chiama primo stato eccitato.
L'orbita 3 si chiama secondo stato eccitato e così via...

Bohr non riuscì a dimostrare che si potessero prevedere spettri di altri elementi. Ma si scoprì poi che funziona per le specie mono elettroniche (es. H, He^+ , Li^{++}) non teneva in considerazione le addizionali attrazioni tra nucleo ed elettroni causate dai legami.

Il secondo limite del modello di Bohr era riguardo il moto degli elettroni che veniva considerato su orbite fisse. Questo venne smentito qualche anno più tardi.

Si è però ancora oggi conservato lo stato fondamentale, gli stati eccitati e i livelli discreti in cui sono distribuiti gli stati degli elettroni.

Altri limiti sono che lui non diede intensità alle righe dello spettro, non c'è stato un criterio per ripartire gli elettroni nelle orbite.

7.3 Modello atomico di Sommerfeld

Sommerfeld riprese il modello di Bohr studiando però l'elio. Scopri i multipletti, serie vicinissime di righe nello spettro.

Secondo lui le orbite erano ellittiche di diversa eccentricità legate dal momento angolare dell'elettrone e indicate con un numero quantico del momento angolare (l).

7.4 Modello atomico di Zeeman

Qualche anno dopo Zeeman seguì gli stessi esperimenti sotto l'azione di un campo magnetico ed osserva che alcune di quelle righe presenti nel vecchio spettro di emissione si vanno a separare (creando multipletti).

Zeeman modifica il modello di Sommerfeld che modificò quello di Bohr.

Questo modello rimane ancora con molti limiti, come per esempio che non erano spiegate la natura di certi comportamenti. Quando si verificava un trasferimento? per quanto tempo un elettrone può stare su un'orbita?

Einstein pubblica intanto la formula $E = m * c^2$ che metteva in relazione l'energia alla massa, insieme alla teoria della relatività.

7.5 Modello atomico di De Broglie

Ipotesi de Broglie sul modello di Bohr: se questa energia è di natura particellare, allora la materia è di natura ondulatoria. Adesso doveva verificare attraverso degli esperimenti.

Prese una chitarra, con corde fatte di materia. Le corde si muovono in ondulatorio. Quindi sa che un corpo con materia può avere un modo ondulatorio. Si prova a proiettare il modo ondulatorio intorno ad un'orbita. scopriamo che se il numero non è intero si crea una frequenza distruttiva e crea un'onda proibita. quindi sappiamo che l'elettrone avendo massa può effettuare l'orbita ondulatoria solo a certe frequenze, confermando la teoria.

Lo stesso esperimento venne poi fatto con un fascio di raggi X su un campione di grafite e si osservò che la lunghezza d'onda della radiazione in uscita era maggiore di quella in entrata. I raggi X hanno perso una quantità di moto che era stata trasferita al campione di grafite.

Ciò significa che l'onda si sta comportando come materia dualismo onda particella. ovvero il fatto che entrambe le teorie erano intrinsecamente contenute all'interno della materia e dei raggi di luce.

7.6 Teoria di Heisenberg

Dato questo dualismo è impossibile conoscere la posizione precisa dell'elettrone. Questo significa che più conosco la posizione, più è l'errore del momento e viceversa.

Heisenberg formulò il principio di indeterminazione.

In sostanza definire la traiettoria di un elettrone intorno ad un nucleo non ha senso.

Si crea ora la meccanica quantistica. E' la parte della fisica che studia il moto ondulatorio dei corpi nel mondo microscopico, in particolare su scala atomica. in cui sostituisce il concetto di localizzazione con probabilità di presenza.

Teoria di Schrodinger

Schrodinger crea la funzione d'onda, una funzione matematica che descrive il moto di un elettrone lungo le tre coordinate rispetto al nucleo.

La formula di Schrodinger si può semplificare come Energia cinetica + energia potenziale = energia totale.

Ora non esiste più le orbite di Bohr ma esistono gli orbitali atomici definiti da Schrodinger.

7.7 Motello atomico attuale

Se eleviamo ψ alla seconda individuamo la densità di probabilità elettronica. Si definisce nodo il punto in cui $\psi = 0$, quindi abbiamo lo 0% di trovare elettroni.

La nuvola elettronica è la rappresentazione grafica che ci fa capire una nuvola di posizioni, in cui il colore più intenso, cioè vicino al centro, indica la maggior probabilità di trovare elettroni.

Un altro modo di pensare gli orbitali sono delle sfere concentriche.

In prossimità del nucleo, il volume di ciascuno strato aumenta più rapidamente di quanto diminuisca la sua densità elettronica.

questo comporta che la massima probabilità radiale non la abbiamo nel nucleo, ma nel secondo orbitale.

Distribuzione di probabilità radiale: $4\pi r^2 * \psi^2$

Per l'atomo di H, il massimo della distribuzione di probabilità radiale è a 0.529, stesso valore di Bohr, però egli parlava di "totalità del tempo di permanenza dell'elettrone", qui invece si parla di "maggior parte del tuo tempo". I grafici di probabilità mostrano che non si raggiunge mai il valore 0, pertanto non è possibile assegnare un volume definito ad un atomo. si tende perciò a visualizzare gli atomi con una superficie di contorno a probabilità costante del 90%.

Risolvendo l'equazione di Schrodinger per un atomo 3D, si trova che ogni funzione d'onda è caratterizzata da tre numeri quantici:

- Numero quantico principale (n): intero positivo che indica la dimensione relativa dell'orbitale. indica la distanza relativa dal nucleo. Specifica il livello energetico dell'atomo: maggiore è n, maggiore è il liv energetico
- Numero quantico del momento angolare (l): num intero compreso tra 0 e n-1.
- Numero quantico magnetico (ml): numero compreso da -l a +l passando per 0. Impone l'orientamento dell'orbitale nello spazio intorno al nucleo.

Termini:

- Livello (Guscio): è dato dal valore di n . Minore è n , minore sarà il livello energetico dell'elettrone, maggiore sarà la probabilità che esso si trovi vicino al nucleo. Tutti gli orbitali di un livello hanno la stessa energia, indipendentemente da l . (orbitale degeneri)

- Sottolivello (Sottoguscio): i livelli atomici contengono dei sottolivelli in base a l :

- $l = 0$: sottolivello s.

- $l = 1$: sottolivello p.

- $l = 2$: sottolivello d.

- $l = 3$: sottolivello f.

- Orbitale: ciascuna combinazione permessa di n , l , m specifica uno degli orbitali atomici

7.7.1 Orbitale S

Il primo sottolivello. Ha una forma sferica.

In base a n , si hanno n regioni di densità elettroniche. Più n è grande, più sarà grande, ma meno probabile che ci sia un elettrone.

7.7.2 Orbitale P

Ha due regioni di alta probabilità, simmetrico rispetto al nucleo. Non sono sferici, quindi il numero quantico magnetico è importante.

Sono sempre in coppia, simmetrici al nucleo.

Ne troveremo quindi 3, P_x , P_y , P_z in base all'asse in cui si trovano. Hanno tutti la stessa probabilità e si chiamano degeneri.

7.7.3 Orbitale D

Cinque possibili valori di numero quantico magnetico $(\pm 2, \pm 1, 0)$.

Ogni orbitale ha 4 zone di probabilità, ortogonali rispetto al centro e li chiamiamo dx , dy , dz .

C'è un quarto orbitale $(dx^2 - y^2)$ che ha nodi nelle direzioni dell'asse x e y (mentre prima erano a 45 gradi).

Infine il quinto orbitale dz^2 presenta due lobi lungo l'asse z e una regione di densità elettronica a forma di ciambella (toroide) al centro.

7.7.4 Orbitale F

Esistono 7 possibili orbitali con forme multilobate molto complesse.

7.7.5 Aggiunte

Per descrivere gli orbitali di altri atomi al di fuori dell'idrogeno servono aggiungere alcune caratteristiche:

- Un quarto numero quantico.
- Un limite di elettroni permessi in un dato orbitale.
- Un più complesso insieme di livelli energetici degli orbitali.

8 Configurazione elettronica

8.1 Numero quantico di Spin (Ms)

Il quarto numero quantico descrive una proprietà dell'elettrone (mentre i primi 3 descrivono una proprietà dell'orbitale in cui si trovano). Indica l'orientamento (a dx o sx) dell'elettrone intorno al proprio asse. Può assumere valore $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$.

Es. H

$n = 1$; //ha un elettrone, quindi si posiziona nel primo orbitale

$l = 0$; //può andare da $[0; n - 1]$, in questo caso $n - 1 = 0$

$m_l = 0$ //può andare da $[-n + 2; n - 1]$, in questo caso 0

$m_s = +\frac{1}{2}$ //caratteristica dell'elettrone.

Quando analizziamo un solo elettrone si può non mettere il segno.

Quando analizziamo due o più elettroni si mette $+\frac{1}{2}$ al primo, $-\frac{1}{2}$ al secondo, $+\frac{1}{2}$ al terzo, e così via.

Il successivo elemento nella tavola periodica è l'elio (He).

il primo elettrone ha le stesse caratteristiche quantiche di quelli di H, il secondo no, secondo la teoria di Wolfgang Pauli (Principio di esclusione)

Questo principio indica che due elettroni dello stesso atomo non possono avere i 4 numeri quantici uguali. Pertanto il secondo elettrone He sarà descritto dai seguenti numeri quantici:

$n=1$

$$l=0$$

$$M_l = 0$$

$$M_s = -\frac{1}{2}$$

Dato che M_s può contenere solo due valori, capiamo che un orbitale atomico può contenere al massimo due elettroni e questi devono avere spin opposti (antiparalleli)

Si dice quindi che l'orbitale $1s$ è pieno (o Completo)

Terzo elemento della tavola periodica è il Litio (Li)

Il litio ha tre elettroni. in questo caso i primi due si sistemano come per l'elio(He), manca da capire il terzo elettrone, il primo orbitale è però ormai pieno.

Si passa quindi al secondo orbitale (orbitale successivo con energia più bassa): orbitale 2 (s o p, non sappiamo quale perchè non sappiamo quale ha energia più bassa)

$n = 2$ //l'elettrone si piazza nel secondo elettroni

8.2 Splitting

Capita se noi andiamo a guardare lo spettro dell'He e troveremo che ha esattamente il doppio dei fasci rispetto a quelli di H perchè gli elettroni si sono divisi(splitting) in sottolivelli.

Questa divisione era prevedibile grazie al numero quantico n e in parte anche grazie a l .

QUESTO FENOMENO NON ACCADE PER I SISTEMI MONOELETTRONICI

Ricordiamo la legge di coulomb.

- Maggiore è la distanza tra due cariche opposte, più debole è la loro attrazione reciproca. Quando nucleo ed elettrone sono a grande distanza, l'energia è più alta (il sistema è meno stabile)

- Maggiori sono le due quantità di carica di segno opposte, più forte è l'attrazione. Quando un nucleo di carica maggiore attrae un elettrone, l'energia è più bassa(il sistema è più stabile) rispetto a quando un nucleo di carica minore attrae un elettrone

Cerchiamo di capire dove va il terzo elettrone...

Un sistema stabile è un sistema a bassa energia
Un sistema instabile è un sistema ad alta energia
E' più facile separare un elettrone da un sistema instabile perchè dobbiamo spendere meno energia.

Distinguiamo 4 effetti che influenzano l'energia di un orbitale:

- Effetto della carica nucleare: Ad esempio se guardiamo idrogeno ed elio notiamo che l'elettrone presente in elio ha carica $-5250 \frac{Kj}{mol}$, mentre l'idrogeno ha carica $-1311 \frac{Kj}{mol}$. Quindi l'elio è più stabile e dovremo spendere tanta energia per separare un elettrone dall'elio

- Schermatura da parte di un elettrone addizionale nello stesso orbitale: se c'è più di un elettrone nell'orbitale in cui si trova l'elettrone che sta cercando di fuggire, l'amico lo aiuta a fuggire, quindi sarà più facile separarlo. Si misura quindi la carica nucleare effettiva (Z_{eff}) cioè la carica nucleare a cui un elettrone è soggetto effettivamente.

- Schermatura da parte di elettroni addizionali in orbitali più interni: Nel caso come il litio, l'elettrone che sarà nell'orbitale 2 sarà influenzato anche dalle cariche degli elettroni del primo orbitale. Sarà molto più facile da rimuovere nel caso in cui ci sono due elettroni nel primo orbitale piuttosto che nel caso in cui è da solo

- Penetrazione orbitalica: i livelli 2s e 2p hanno diversi valori di energia. questo si vede nel grafico di probabilità radiale, vediamo che l'orbitale s ha un massimo vicino al nucleo più alto rispetto a p, questo significa che l'elettrone su s sarà più attratto dal nucleo e quindi più difficile da rimuovere. Capiamo quindi che a parità di numero di livello, s > p > d > f, in cui s sarà il più vicino al nucleo rispetto a tutti mentre f il più lontano. (COME AL SOLITO CI SONO ECCEZIONI). In generale la penetrazione è il conseguente effetto dello splitting.

Per capire meglio (pensiero mio) è come se il nucleo avesse solo un tot di potenza, e più elettroni ci sono, meno forza di attrazione hanno ciascuno e sono quindi più facili da strappare

Abbiamo due modi per disegnare uno schema di distribuzione degli elettroni negli orbitali. Entrambi seguono il principio di Aufbau.

Metodo 1: Configurazione Elettronica

Comprende il livello energetico principale (n), la designazione letterale del sottolivello(l) e il numero scritto ad apice di elettroni nel sottolivello(#). La forma generale è

Metodo 2: Diagramma degli orbitali

E' costituito da una casella per ciascuno orbitale, in un dato livello energetico, con i livelli raggruppati per sottolivelli e con una freccia che indica la presenza di un elettrone e la direzione orientata del suo spin. (su per $+\frac{1}{2}$, giù per $-\frac{1}{2}$)

Es:

H	(Z = 1)	=	$1s^1$	\uparrow		
He	(Z = 2)	=	$1s^2$	$\uparrow\downarrow$		
Li	(Z = 3)	=	$1s^2 2s^1$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	[, ,]
Be	(Z = 4)	=	$1s^2 2s^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	[, ,]
B	(Z = 5)	=	$1s^2 2s^2 2p^1$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow , [,]
C	(Z = 6)	=	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow , \uparrow , []
N	(Z = 7)	=	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow , \uparrow , \uparrow
O	(Z = 8)	=	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$, \uparrow , \uparrow
F	(Z = 9)	=	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow$, \uparrow
Ne	(Z = 10)	=	$1s^2 2s^2 2p^6$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow$, $\uparrow\downarrow$

Per fare il C dobbiamo utilizzare la regola di Hund.

Quando sono disponibili più orbitali di energia della stessa energia, la configurazione elettronica di energia più bassa ha il numero massimo di elettroni spaiati con spin paralleli (Italiano: primo di mettere la freccia in giù dentro un graffa devono essere pieni i posti di frecce in su)

Come vediamo dopo N, per mettere O abbiamo messo il primo giù.

Esiste un modo di scrivere la configurazione elettronica chiamata condensata, ovvero si taglia la parte iniziale del composto sostituendolo con il gas nobile che ha quella configurazione

Es.

$$\text{Si} (Z = 14) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 = [\text{Ne}] 3s^2 3p^2$$

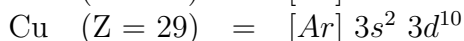
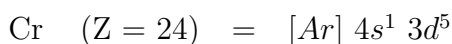
SE ALL'ESAME CHIEDE LA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA SIGNIFICA QUELLA COMPLETA

Notiamo che nella tavola periodica, tutti gli elementi dello stesso gruppo finiscono allo stesso modo. Inoltre, visto che finiscono tutti allo stesso modo, questo significa che formeranno tutti lo stesso tipo di composto.

- Gruppo 1: terminano tutti con s, significa che tutti formeranno composti ionici con non metalli, anche detti sali

- Gruppo 17: terminano tutti con . Questo significa che esistono come molecole biatomiche(X_2). Tutti formano composti ionici con i metalli (MX_n), composti covalenti con idrogeno (HX , che danno soluzioni acide in acqua) oppure composti covalenti con il carbonio (CX_4)

L'orbitale 4s si riempie prima dell'orbitale 3d, è dovuto dagli effetti di schermatura e di penetrazione visti prima. Questo si può vedere dal grafico probabilistico che analizzavamo prima. Quindi si riempirà prima 4s con 2 elettroni poi si inizia a riempire 3d.



Distinguiamo tre diverse categorie di elettroni:

- Interni: quelli del gas nobile che precede l'elemento analizzato (quelli che togliamo quando si fa la v. condensata)

- Esterni: quelli del livello energetico più alto

- Di valenza: quelli che intervengono nella formazione dei composti, per i gruppi principali questi elettroni sono quelli esterni, mentre negli elementi di transizione la formazione del legame coinvolge spesso anche alcuni elettroni d interni.

Negli elementi dei gruppi principali, il numero del gruppo è uguale al numero degli elettroni esterni

Il numero del periodo è il valore di n del livello energetico più alto occupato. Il valore n^2 dà il numero totale di orbitali in quel livello energetico, mentre il numero massimo di elettroni in quel livello sarà dato da $2n^2$.

es. $n = 3$

Avrà 9 orbitali (un 3s, tre 3p, cinque 3d) e 18 elettroni al massimo

Nel sesto e settimo periodo della tavola periodica abbiamo i lantanidi e gli attinidi che corrispondono alle 2 righe inserite sotto la tavola periodica, Questi elementi saranno quelli che riempiranno gradualmente i gruppi 4f e 5f.

FANNO ECCEZIONE Cr, Cu, Ag, Au, Mo.

Esistono tre proprietà degli atomi che sono influenzate dalla configurazione elettronica: raggio atomico, energia di ionizzazione e affinità elettronica.

8.3 Nella tavola periodica

8.3.1 Raggio atomico

Si misura come la distanza tra i nuclei atomici diviso due:

- raggio metallico: metà della distanza tra due di atomi adiacenti.
- raggio covalente: metà della distanza tra i nuclei di atomi identici legati covalentemente

Il raggio atomico nella tavola periodica:

- aumenta lungo il gruppo
- diminuisce lungo un periodo

8.3.2 Energia di Ionizzazione

E' l'energia necessaria per rimuovere 1 mol di elettroni da 1 mol di atomi o ioni gassosi.

L'energia di ionizzazione è sempre positiva.



Si parla di Energia di 1 Ionizzazione quando ad un atomo neutro sottraiamo un elettrone, come nell'esempio precedente

Si parla di Energia di 2 Ionizzazione quando ad uno ione già positivo es(Li^+) andiamo a togliere un elettrone. (es. Li^{++})

Esistono energia di 3, 4 ionizzazione, etc, come la seconda.

Nella tavola periodica:

- decresce lungo un gruppo: perché il raggio atomico aumenta, aumenta la distanza tra nucleo ed elettrone, perciò è più facile rimuovere gli elettroni
 - Fa eccezione il gruppo 3, Scende fra B e Al ma poi non scende più
- Aumenta lungo un periodo: gli elementi hanno via via un Zeff maggiore, che porta ad un raggio atomico minore e ad un rafforzamento dell'interazione tra nucleo ed elettroni esterni i quali diventano più difficili da rimuovere.

8.3.3 Energia di Ionizzazione successive

E' l'energia che rimane all'atomo dopo avergli strappato un elettrone. Questa energia non è lineare poichè come abbiamo visto per strappare il secondo elettrone serve molta più energia rispetto allo strappo del primo atomo.

Es. Be

$$Be^+ = 0,90 \frac{Mj}{mol}$$

$$Be^{++} = 1,76 \frac{Mj}{mol}$$

$Be^{+++} = 15,85 \frac{Mj}{mol}$ //notiamo una grande differenza fra questo e quello precedente perchè questo sta nell'orbitale più vicino al nucleo quindi costa molto di più

8.3.4 L'affinità elettronica

E' il procedimento inverso alla ionizzazione.

E' eseguibile sono in stato gassoso.

E' quel procedimento che permette di aggiungere un elettrone ad un atomo andando a creare uno ione- (anione)

l'affinità elettronica è un valore generalmente negativo

L'andamento in tavola periodica:

- decresce lungo un gruppo
- aumenta lungo un periodo

in generale segue lo stesso trend dell'energia di ionizzazione: ma è una grande generalizzazione perché presenta infinite eccezioni.

Distinguiamo tre categorie per generalizzare un po' meno:

- Non metalli reattivi: gli elementi dei gruppi 16 e 17 hanno affinità elettronica negative (esotermiche) in quanto attraggono fortemente elettroni e nei loro composti ionici formano ioni negativi.

- Metalli reattivi: gli elementi del gruppo 1 hanno affinità elettroniche lievemente negative. mentre quelli del gruppo 2 hanno affinità elettroniche positive. In generale gli elementi di questi due gruppi cedono elettroni facilmente, mentre non attraggono molto. formano composti ioni positivi (cationi).

- Gas nobili: hanno affinità elettroniche lievemente positive, pertanto non tendono ad acquistare elettroni.

8.3.5 Comportamento metallico

esattamente come quelli per la tavola periodica:

- Metallo: tipicamente solidi, lucenti, temperature di fusione moderate

alte, sono buoni conduttori termici ed elettrici e tendono a cedere elettroni nelle reazioni con non metalli

- Non metalli: sono tipicamente non lucenti, basse temperature di fusione, non conduttori e nelle reazioni redox tendono ad acquistare elettroni nelle reazioni coi metalli

- Metalloidi hanno proprietà intermedie tra quelle delle due classi superiori

Il comportamento metallico, fra i metalli, diminuisce lungo un periodo e aumenta lungo un gruppo.

Ci sono eccezioni:

C che è un non metallo, ma sotto forma di grafite è un buon conduttore elettrico.

I è un non metallo, ma è un solido lucente.

Ga e Cs sono metalli ma fondono a basse temperature

Hg è già liquido a temperatura ambiente

Nelle reazioni redox :

I metalli sono tipicamente riducenti e tendono a cedere elettroni nelle reazioni.

I non metalli sono tipicamente ossidanti e tendono ad acquistare elettroni nelle reazioni.

Nelle reazioni Acido-Base :

I metalli si distinguono dai non metalli anche per il comportamento acido-base e dei loro ossidi in acqua:

- La maggior parte dei metalli trasferisce elettroni all'ossigeno formando ossidi ionici. Agiscono come basi.

- I non metalli condividono elettroni con l'ossigeno quindi ne derivano ossidi covalenti. In acqua questi agiscono come acidi.

- Alcuni metalli e molti metalloidi formano ossidi anfoteri, capaci di agire sia come acidi che come basi.

Ioni :

Ora analizziamo gli ioni:

- Gruppo 18: cercano di mantenere il loro stato poichè hanno già rag-

giunto la stabilità (anche detta ottetto)

- Gruppo 1, 2, 16, 17: I loro ioni sono detti isoelettrici col gas nobile più vicino.

- I metalli dei gruppi 13, 14, 15 si comportano diversamente nella formazione di cationi in quanto essi sarebbe energeticamente impossibile raggiungere la configurazione esterna di gas nobile, dovrebbero perdere troppi elettroni. Questi elementi raggiungono quindi la configurazione elettronica pseudonobile. Cioè vanno a raggiungere la configurazione elettronica con il sottolivello d pieno. Se lo vogliamo rendere ancora più stabile riempiamo sia il sottolivello d sia s.

Crossover :

Fenomeno che si verifica ad esempio con gli orbitali 3d e 4s. nel momento in cui le due funzioni nel grafico si intersecano c'è uno scambio e l'orbitale 3d diventa più stabile di quello 4s.

Questo ci fa capire che in un eventuale processo di ionizzazione noi, nonostante a riempirsi prima sia stato il 4s e successivamente il 3d, dovremo prendere l'elettrone sempre dal 4s, poiché dopo il crossover è l'orbitale più lontano dal nucleo e quindi quello che richiede meno energia.

Infatti la formazione di ioni deve seguire le seguenti regole:

- Metalli del blocco s: rimozione completa degli elettroni col più alto valore di n. (es. il sodio se ionizzato va a perdere gli elettroni 3s).
- Metalli del blocco p: rimozione degli elettroni np prima di quelli ns.
- Metalli del blocco d: rimozione degli elettroni ns prima degli elettroni (n - 1)d.
- Non metalli: aggiunta di elettroni agli orbitali p con n maggiore.

Elementi parametrici e diamagnetici :

Gli elementi che rimangono con uno o più elettroni spaiati. Come abbiamo visto è sottoposto al fenomeno di splitting, si definisce quindi Paramagnetico. un elemento paramagnetico è affetto dalle cariche elettromagnetiche circostanti

Al contrario un elemento con tutti gli elettroni appaiati, allora viene definito elemento diamagnetico. questo elemento non è affetto dal fenomeno di splitting, né dalle cariche elettromagnetiche circostanti.

9 Modelli del legame chimico

9.1 Simboli di Lewis

I simboli di Lewis sono puntini che vengono disposti intorno ad un elemento, sopra, sotto, destra e sinistra. In ogni posizione possono essercene 1 o 2 (indicabile anche con un segmentino). L'ordine dei punti non è importante, ma va rispettata la regola di Hund:

- Nei metalli i simboli di Lewis indicano il numero massimo di elettroni che il metallo cede formando un catione.

- Nei non metalli, il numero dei puntini spaiati, quindi il numero di puntini mancanti per arrivare a 8, è il numero che deve acquistare o avere in condivisione nella reazione.

9.2 Regola dell'ottetto

Espressa da Gilbert Newton Lewis.

Si dice che il comportamento degli elettroni tende sempre a raggiungere l'ottetto. Quando gli atomi si legano, essi cedono o acquistano o condividono elettroni con l'obiettivo di raggiungere 8 elettroni nel loro livello esterno.

9.3 Energia reticolare

E' la variazione di entalpia che accompagna l'unione di un catione e di un anione nella composizione di un sale. Essa indica l'intensità delle interazioni ioniche e influenza la temperatura di fusione, la durezza e la solubilità dei solidi ionici. Si calcola sottraendo la sommatoria del ΔH nei processi, meno il ΔH finale.

9.4 Ciclo di Born-Haber

E' la procedura che si usa per trovare la variazione di entalpia partendo dagli elementi in stato naturale, fino al raggiungimento del composto voluto conoscendo tutte le entalpie delle reazioni del ciclo. Grazie alla legge di Hess questo ci permette di calcolare la variazione di entalpia della reazione stessa. L'energia reticolare (ΔH^0 reticolare) è direttamente proporzionale all'energia

elettrostatica e, mediante la legge di coulomb e la considerazione che la distanza minima tra catione e anione è uguale alla distanza tra i loro centri (che equivale alla somma dei loro raggi ionici).

Cio permette di studiare:

- effetto del raggio ionico: scendendo lungo un gruppo, il raggio ionico aumenta e l'energia di attrazione tra cationi e anioni dovrebbe diminuire a causa dell'aumento della distanza interparticellare. In effetti si osserva che l'energia reticolare diminuisce lungo un gruppo.

- effetto della carica ionica: aumenta notevolmente l'energia reticolare.

Il modello del legame ionico spiega la natura dei solidi ionici. Per esempio NaCl, sale da cucina è duro (non si lascia penetrare facilmente), rigido (non si piega), fragile (si rompe prima di deformarsi)

La maggior parte dei composti ionici non conduce elettricità allo stato solido poichè gli ioni sono ordinati e fissi. Se li portiamo allo stato liquido ad esempio con la solvatazione in acqua. gli ioni sono liberi di muoversi e quindi conducono energia.

9.5 Elettronegatività

L'elettronegatività(x) è la capacità relativa di un atomo legato di attrarre gli elettroni condivisi.

E' importante che non si tratta di una proprietà di un atomo isolato, ma è sempre riferita ad un atomo legato ad un altro.

Gli studi si attribuiscono a Linus Pauling.

es.

H_2 ($432 \frac{Kj}{mol}$)

F_2 ($159 \frac{Kj}{mol}$)

HF ($565 \frac{Kj}{mol}$) notiamo che HF non è uguale alla media fra H e F.

Questa differenza era dovuta al contributo elettrostatico.

Secondo Pauling il fluoro attrae la coppia di elettroni di legame più di H (Cioè F è più elettronegativo di H /oppure/ H è più elettropositivo di F) quindi la coppia di elettroni condivisi sta fisicamente più vicino al fluoro rispetto che all'idrogeno..

Dopo molti studi Pauling creò una scala dei valori relativi di elettronegatività

Il numero di ossidazione può anche essere calcolato come:

$$\text{N.O.} = \text{eValenza} - (\text{eValenzaCondivisi} + \text{eValenzaNonCondivisi})$$

9.6 Legame Ionico

Il legame ionico è il trasferimento di elettroni da un metallo a un non metallo per formare ioni che si uniscono in un composto ionico solido. Il numero totale di elettroni ceduti dagli atomi metallici è uguale al numero di elettroni acquistati dagli atomi non metallici. Questo scambio di elettroni produce energia, questo contributo è detto energia reticolare. Questa energia viene calcolata attraverso la legge di Hess applicata al ciclo di Born-Haber.

9.7 Legame covalente

Si forma quando i due atomi hanno poca differenza di elettronegatività, di solito fra 2 non metalli. Tendono sempre ad ottenere la stabilità e ad avere la configurazione elettronica uguale al gas nobile vicino.

Studiamo la formazione di H_2

I due atomi si avvicinano diminuendo lo spazio internucleare.

Nel momento in cui i due atomi si avvicinano l'energia potenziale sarebbe minima e i due elettroni sono legati fra loro.

Se si tenta di avvicinare ancora di più i due atomi l'energia potenziale cresce quindi i due non devono stare troppo vicini.

74 picometri è la distanza internucleare nel momento in cui due atomi di idrogeno si legano covalentemente. (Potenziale di Lennard-Jones)

Questo legame si indica con H:H oppure H-H

Gli elettroni condivisi vengono chiamati Coppia di legame. Gli elettroni in coppia non condivisi vengono chiamate coppie solitarie.

L'ordine di legame è il numero di coppie di elettroni che vengono condivisi.

In questo caso vale 1.

Es. in C_2H_4 troviamo un legame doppio fra gli atomi di carbonio.

Es2. in N_2 troviamo un legame triplo fra i due atomi di azoto.

L'energia di legame (o entalpia di attrazione) è l'energia necessaria per vincere l'attrazione fra i due atomi ($\frac{Kj}{mol}$)

La rottura di un legame è un processo endotermico, quindi l'energia di legame è sempre positiva

La lunghezza di legame è la distanza tra i due nuclei legati. la lunghezza di legame è strettamente legata all'ordine di legame. (misurata in picometri)

Il legame covalente crea:

- forti legami intramolecolare(cioè all'interno della molecola)
- deboli legami intermolecolari (cioè fra molecole): questo porta a deboli proprietà meccaniche.

9.7.1 Legame covalente reticolare

In questo caso non si hanno molecole separate, ma si tratta di reticoli tridimensionali formati da legami covalenti tra tutti gli atomi del campione. Questo comporta qualità meccaniche eccezionali. Es. Il diamante, il quarzo. I composti covalenti sono solitamente pessimi conduttori elettrici.

9.7.2 Legame covalente dativo

In questo legame troveremo un atomo che dona una coppia di legame e sarà chiamato donatore, mentre l'altro atomo, che avrà un orbitale vuoto pronto ad accettare la coppia donata, si chiamerà accettore.

Per distinguerlo dal normale legame covalente invece che il trattino disegneremo una freccia dal donatore verso l'accettore, seguendo il flusso degli elettroni.

A volte la risoluzione del problema può avvenire con più strutture, ad esempio per O_3 , avremo la prima struttura con un dativo e poi un doppio, e la seconda struttura con prima il doppio e poi il dativo.

Ma in chimica non esistono due strutture diverse dello stesso composto.

Inoltre, nessuna di queste due strutture alla fine è quella corretta.

Le due strutture correttamente rappresentate ma errate vengono dette strutture di risonanza, ma in realtà quella giusta è la media fra le due e viene detta ibrido di risonanza.

(come se invece di avere un legame 1 e un legame 2, avessimo 2 legami da 1.5)

Questo fenomeno di elettroni non correttamente posizionati nelle strutture di risonanza viene detto delocalizzazione di coppie di elettroni

Se dovesse succedere durante l'esame disegneremo solo la più importante, che è determinata dalla carica formale.

$$C.F. = eValenza - (eValenzaNonCondivisi + \frac{1}{2} eValenzaCondivisi)$$

La somma delle cariche formali di tutti gli elementi rispetterà la carica ionica del composto, se ione, altrimenti sarà 0

Criteri per trovare la migliore:

- Le C.F. più piccole sono preferibili a quelle grandi
- Non sono desiderabili C.F simili su due atomi adiacenti
- Una C.F. più negativa dovrebbe risiedere su un atomo più elettronegativo

9.7.3 Legame metallico

Si forma fra metalli grazie alla condivisione di elettroni, non fra 2 ma fra molti atomi.

Spesso definito come “un mare di elettroni” condivisi.

Secondo il modello di “mare di elettroni” per il legame metallico, tutti gli atomi vanno a condividere con gli altri gli elettroni di valenza.

L'insieme di elettroni viene detto delocalizzato perchè non stanno in uno spazio preciso ma si trovano su tutto il volume. Questo è molto differente dagli altri legami che abbiamo visto fin ora.

Questo permette ad esempio di piegare un metallo, poichè gli elettroni prenderanno la forma desiderata senza spezzare il pezzo, differente da quello che succede in un sale ad esempio.

I metalli formano tipicamente leghe, cioè miscele solide con composizione variabile.

Caratteristiche:

- temperatura di fusione molto alta
- temperatura di ebollizione mooolto molto alta.
- duttili
- malleabili
- buoni conduttori

9.8 Polarità di legame

Il legame covalente si divide in polare e puro (o apolare).

Polare è quando si uniscono due atomi con elettronegatività diverse, viceversa per il puro.

Si chiama attribuzione della polarità di legame l'attribuzione di una polarità al legame. **ATTENZIONE DIVERSA DA POLARITA' DI MOLECOLA**

Avendo fatto questa distinzione però ora abbiamo due tipi di legami che si basano sulla differenza di elettronegatività, ovvero quello covalente polare e quello ionico, come li distinguiamo?

Grazie al numero chiamato Carattere ionico di un legame calcolato così:

Come soglia al PoliTo utilizziamo 50% di ionicità, al disotto abbiamo il covalente polare e sopra quello ionico.

E' più veloce però controllare semplicemente l'elettronegatività, se la differenza è maggiore di 1,7 abbiamo un legame ionico, altrimenti un covalente polare.

Oppure consideriamo che lo ionico si ha con $M + NM$, per il resto si controlla la tavola periodica.

10 La forma delle molecole

10.1 Formule di Lewis

1) Calcolo del numero di elettroni: si sommano gli elettroni di valenza di tutti gli atomi (Sei si tratta di ioni) il numero di cariche coinvolte.

2) Collocazione degli atomi: data una formula AB, si colloca l'atomo A in centro e gli atomi B attorno ad esso.

3) Collocazione degli elettroni: si dispongono gli elettroni di valenza attorno a ciascun atomo.

4) Formazione di legami singoli: si traccia un segmento che connette i due atomi legati, sostituendo i due elettroni precedentemente disegnati.

5) Formazione di legami multipli: qualora la formazione di legami singoli non permetta il completamento dell'ottetto di alcuni atomi, si procede alla formazione di legami doppi o tripli.

6) Verifica: il numero di elettroni disegnati (di legame e di non legame) deve coincidere con la sommatoria calcolata al punto 1 di questo procedimento.

Iniziamo a disegnare formule con 3 elementi. Esempio HEO (H = idrogeno, E = elemento, O = ossigeno)

Iniziamo mettendo al centro l'elemento con più connessioni.

es. CH₄O

- 1) calcoliamo il numero di elettroni coinvolti:
 - a) C: 4 elettroni
 - b) H: 1 elettrone
 - c) O: 6 elettroni
 - d) non ci sono cariche ioniche
 - e) somma: $4 + 1 \cdot 4 + 6 = 14$ elettroni di valenza
- 2) mettiamo quindi il carbonio al centro perchè può formare più legami:
 - a) C forma 4 legami
 - c) O forma 2 legami

10.2 Molecole elettrone deficienti

I composti o ioni formati con Be, B, Al che non raggiungeranno mai come somma 8 ma solo 6 elettroni

10.3 Molecole con numero dispari di elettroni

Sono detti radicali liberi e contengono un elettrone solitario, libero, disaccoppiato. Questo rende la nostra specie paramagnetica. Ad esempio in NO₂, N rimane con un elettrone solitario.

10.4 Gusci di valenza espansi

Molte molecole e molti ioni hanno più di 8 elettroni attorno all'atomo centrale. Succede infatti che un atomo espanda il suo guscio di valenza per formare più legami.

Es: SF₆

Questa cosa la possono fare solo con non metalli centrali (come ad esempio S) del periodo 3 o superiore.

Ma non sempre questi elementi hanno gusci espansi. In H₂SO₄ ad esempio S ha normalmente 8 elettroni.

Si può disegnare anche la struttura con al posto dei due legami doppi, due legami dativi, ma questo disegno è completamente errato disegnarlo, NON RAPPRESENTA UN IBRIDO DI RISONANZA.

Invece sono strutture di risonanza le 6 che escono per il composto [SO₄]²⁻

10.5 Geometria molecolare

Si basa sulla teoria VSEPR (Valence-Shell Electron-Pair repulsion)

Si definisce gruppo di elettroni qualsiasi insieme di elettroni che occupa una regione localizzata attorno all'atomo, ovvero costituito da: legame singolo, doppio, triplo o da una coppia solitaria (come unico gruppo)

Nel caso in cui si hanno 2 elementi oltre al nucleo si chiama: geometria lineare

3: geometria planare triangolare (Angolo: 120)

4: geometria tetraedrica (Angolo: 109.5)

5: geometria bpiramidale trigonale (Angolo 90 e 120)

6: ottaedrica (Angolo 90)

L'angolo tra parentesi viene chiamato angolo di legame, e anche detto angolo ideale perchè nella realtà va a variare un po

Il numero di gruppi di elettroni dell'atomo centrale si indica spesso come Numero Sterico (N.S.)

Gli elettroni solitari collocati sugli atomi esterni non influenzano la geometria molecolare.

10.6 Geometria lineare

2 gruppi disposti con angolo a 180 gradi.

La formula indicata come AX_2 .

Esempio: $BeCl_2$ CO_2 (Importante esame) spesso si sbaglia perchè il carbonio ha 2 legami doppi.

10.7 Geometria triangolare planare

3 gruppi disposti con angolo a 120 gradi.

La formula indicata come AX_3

Esempio: BF_3 , $[NO_3]^-$

oppure

2 gruppi di elettroni appaiati e uno di elettroni non di non legame.

Con formula AX_2E

Con A al centro, 2X e 1 E che stanno attorno, in questo caso gli angoli non

saranno tutti uguali all'ideale 120 ma fra le due X avremo un angolo minore di quello ideale (di un paio di gradi) mentre fra A e E abbiamo un angolo appena migliore.

10.8 Geometria tetraedrica

4 gruppi disposti con angolo di 109.5 gradi

con formula AX_4

Esempio: CH_4 per disegnarlo, essendo 3 dimensionali si ricorre al disegno prospettico. Esso indica con linee continue i legami sul piano del foglio, linee tratteggiate per i legami che si trovano al di sotto del foglio e cunei per quelli che si trovano al di sopra del foglio.

oppure

abbiamo il caso in cui abbiamo 3 gruppi con un elemento e 1 gruppo di elettroni di non legame

Geometria trigonale piramidale

con formula AX_3E

con A al centro, 3 X con angolo fra loro di minore di 109.5 e un angolo maggiore fra X e E

esempio:

NH_3 . che, se aggiunto un altro idrogeno diventerà tetraedrica.

oppure

abbiamo il caso in cui abbiamo 2 gruppi di elettroni legati e 2 gruppi di elettroni di non legame

Geometria Angolare

fra i due gruppi legati avremo un angolo inferiore a 109.5

10.9 Geometria bipyramidale triangolare

5 gruppi disposti con angolo di 120 e 90 gradi

con formula AX_5

i gruppi di elettroni si dividono in due categorie

- gruppi equatoriali: i 3 gruppi che giacciono sul piano triangolare centrale, con angolo da 120

- gruppi assiali: i 2 gruppi che formano i vertici dei due triangoli, uno sopra il piano e uno simmetrico sotto, con angolo da 90

esempio:



oppure

caso in cui abbiamo 4 gruppi di legame e 1 di non legame
geometrie ad altalena

oppure

caso in cui abbiamo 3 gruppi di legame e 2 di non legame
geometrie a T

oppure

caso in cui abbiamo 2 gruppi di legame e 3 di non legame
geometrie ad lineare

10.10 Geometria ottaedrica

6 gruppi disposti con angolo di 90 gradi

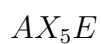
con formula AX_6

esempio:



oppure

caso in cui abbiamo 5 gruppi di legame e 1 di non legame
Geometrie Piramidale Quadrata

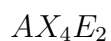


Esempio:



oppure

caso in cui abbiamo 4 gruppi di legame e 2 di non legame
Geometrie Planare Quadrata



esempio:



Svolgere gli esercizi:

- Contare il numero m di atomi X a cui è legato l'atomo centrale A : Questo è il valore di AX_m

- Contare il numero n di doppietti non condivisi rimasti sull'atomo centrale : questo valore è indicato con E_n

- Disegnare e indicare nome ed angolo di legame della geometria AX_mE_n

Nel caso in cui si hanno invece più di un atomo centrale le loro geometrie saranno due simmetriche,

Esempio C_2H_6

Oppure ad esempio CH_3CH_2OH

abbiamo tre atomi centrali che saranno i 2 carbonio e l'ossigeno. Il primo carbonio unisce i tre idrogeni con l'altro carbonio. il secondo carbonio si unisce a sua volta a due idrogeni e l'ossigeno che a sua volta si unisce all'ultimo idrogeno.

10.11 Polarità di una molecola

Completamente diverso dal concetto di polarità di legame

Se però una molecola è composta SOLO da un legame cov polare allora anche la molecola finale sarà polare. Infatti sperimentalmente si osserva che in un campo elettrico, le molecole polari si orientano rivolgendo le loro cariche parziali verso gli elettrodi con carica di segno opposto. Si definisce Momento di Dipolo il prodotto di queste cariche parziali per la loro distanza reciproca. Unità di misura è il debye(D).

La polarità di una molecola è un dato fondamentale definisce i parametri fisico chimici di un elemento. Ci permette di sapere temperatura di fusione ed ebollizione, solubilità, reattività, funzione biologica.

Non sempre presenza di legami covalenti polari da origine a una molecola polare

Esempio da sapere:

CO_2

Nonostante abbia due legami covalenti polari, molto polari questa molecola è Apolare, Perché i due vettori si annullano, essendo posti ad un angolo di 90 gradi.

Altro esempio è:

H_2O

2 legami covalenti polari e due doppietti e complessivamente ha un vettore

risultante molto grande che punta verso l'alto quindi la molecola è polare. E' un errore grave disegnare la molecola d'acqua come geometria lineare. La temperatura di ebollizione dipende fortemente dalla polarità della molecola poichè una molecola per bollire deve vincere le forze intermolecolari presenti e separare i vari atomi.

Ci sono casi come abbiamo visto prima in cui una formula porta a due o più formule di struttura differenti. Queste formule potrebbero avere anche una risultante di polarità differente.

caso $C_2H_2Cl_2$:

in questo caso abbiamo due strutture, una in cui la risultante è un vettore che punta verso il basso, la seconda in cui i vettori si annullano fra di loro. Avremo quindi due molecole completamente differenti, la prima polare, la seconda apolare e con differenti temperature di ebollizione, differenza misurata pari a 13 gradi.

11 Teorie del legame covalente

La teoria VSEPR manca di un elemento il fatto che non si riesce a capire come si è arrivati a quella formula.

11.1 Teoria del legame di valenza

Questa teoria che un legame covalente nasce con la sovrapposizione di due orbitali:

- Spin opposti: lo spazio massimo dell'orbitale è di due elettroni con spin opposto.

- Massima sovrapposizione degli orbitali di legame: più gli orbitali si sovrappongono, più sono forti.

- Ibridazione degli orbitali atomici: occorre dimostrare perchè due orbitali differenti, con forme differenti, possono sovrapporsi. Viene quindi ipotizzato da Linus Pauling un processo chiamato di Mescolamento in cui degli orbitali si uniscono tramite Ibridazione e creano dei nuovi orbitali ibridi.

- Il numero di orbitali ibridi ottenuti è uguale al numero di orbitali atomici mescolati.

- Il tipo di orbitali ibridi ottenuti varia in un'azione dei tipi di orbitali atomici mescolati.

- La presenza di un certo tipo di orbitale ibrido viene ipotizzata solo

dopo aver osservato la sua geometria molecolare.

- Tipi di Ibridazione: - Ibridazione Sp : quando si ha una geometria lineare, mescolando due orbitali non equivalenti s e p , come da nome. E si ottengono due orbitali ibridi sp . Sarà costituito da due lobi, uno grande proveniente da p e uno piccolo proveniente da s .

- Ibridazione Sp^2 : mescolando due orbitali p con 1 orbitale s .

- Ibridazione Sp^3 : mescolando tre orbitali p con 1 orbitale s .

- Ibridazione Sp^3d : mescolando tre orbitali p con 1 orbitale s e 1 orbitale d .

- Ibridazione Sp^3d^2 : mescolando tre orbitali p con 1 orbitale s e 2 orbitali d .

Quando un elettrone passa da un orbitale s ad un orbitale ibrido significa che è in atto una promozione elettronica.

11.1.1 Sovrapposizione di testa

Avviene quando fra due atomi c'è una sovrapposizione dell'estremità di un orbitale all'estremità dell'altro lungo l'asse che unisce i due atomi. Si origina così un legame σ andando a formare un elissoide, ellisse 3d. Esempio C_2H_6

11.1.2 Sovrapposizione di fianco (o laterale)

Avviene quando due atomi si sovrappongono di fianco. Il legame viene chiamato legame π .

Esempio: C_2H_4

In questo elemento prima si forma un legame di testa fra i due C, poi in avanzo avremo un orbitale ibrido $2sp$ che rimane con un elettrone sopra e uno sotto e quindi tenderà ad unirsi con lo stesso orbitale lasciato libero nell'altro carbonio, formando un legame π greco. Ecco da dove nascono i doppi legami

Oppure

Potrebbe capitare con ad esempio in C_2H_2 che i due carboni in geometria lineare abbiano due orbitali ibridi $2p$ con all'interno 2 elettroni in totale, uno disposto lungo asse X , e uno lungo asse Y . Questi due andranno quindi a formare, grazie a sovrapposizione di fianco con gli stessi orbitali dell'altro carbonio, due legami π greco, uno per orbitale di atomo. Ecco da dove nasce il legame triplo

Il legame pi greco elimina un asse di rotazione all'atomo all'interno della molecola.

11.2 Teoria degli orbitali molecolari

A differenza della teoria degli orbitali di valenza, questa teoria considera tutti gli orbitali, anche quelli più interni.

Per considerarli tutti andiamo ad aggiungere fra loro le funzioni d'onda (quelle che indicano la probabilità di localizzazione di un elettrone nell'orbitale): Quello che otteniamo sarà un orbitale molecolare di legame, questo orbitale ha un'energia più bassa rispetto alle energie degli orbitali atomici dei due atomi separati. Questo permette la delocalizzazione delle cariche su un volume maggiore

Se invece andiamo a sottrarre le funzioni d'onda otteniamo un orbitale molecolare di antilegame, cioè un nodo tra i nuclei, oppure una regione in cui la densità elettronica è nulla

Questo orbitale ha energia più alta sia dell'orbitale molecolare di legame, sia dei singoli orbitali degli atomi non ancora uniti insieme.

Gli orbitali molecolari possono crearsi solo se i due atomi hanno energie e orientamento simili.

11.3 Ordine di legame

O.L. = $\frac{1}{2}$ (Eleganti - Eantileganti)

Se l'ordine di legame è ≤ 0 la molecola non può esistere.

Ecco perchè non esistono le molecole di gas nobili

Questa teoria può essere usata per descrivere Molecole biatomiche omonucleari, cioè costituite da due atomi identici. questa teoria dice che si possono creare, anche se per poco tempo, delle molecole biatomiche omonucleari con alcuni metalli che finora abbiamo sempre visto come singoli atomi. Basta che l'ordine di legame risulti ≥ 0 .

Es. Litio, se proviamo a fare Li_2 otteniamo un ordine di legame = 1. quindi si potrebbe teoricamente creare.

Mentre ad esempio Be_2 è impossibile da realizzare poichè l'ordine di legame è 0.

11.4 Ordini dei livelli energetici

- Gli orbitali molecolari derivanti da orbitali 2s hanno energia inferiore a quella degli orbitali molecolari derivanti da orbitali 2p

- Gli orbitali molecolari leganti hanno energia inferiore a quella degli orbitali molecolari antileganti

- Gli orbitali atomici p hanno capacità di interagire più estesamente di testa che di fianco. Pertanto l'orbitale molecolare $\Sigma 2p$ ha energia inferiore rispetto a quella dell'orbitale $\pi 2p$. Analogamente, l'orbitale $\sigma^* 2p$ avrà un effetto destabilizzante maggiore rispetto a quello dell'orbitale $\pi^* 2p$.

- avremo quindi ottenuto il seguente ordine energetico: $\sigma 2p$; $\pi 2p$; $\pi^* 2p$; $\sigma^* 2p$

- Gli elementi B_2 , C_2 , N_2 hanno un particolare fenomeno di mescolamento fra gli orbitali $\sigma 2p$ e $\pi 2p$, invertendo i primi due termini dell'ordine scritto al punto precedente: $\pi 2p$; $\sigma 2p$; $\pi^* 2p$; $\sigma^* 2p$

Questa nuova teoria riesce a spiegare alcune proprietà magnetiche non ancora spiegate fin ora.

11.5 Molecole biatomiche eteronucleari

quelle costituite da due atomi diversi, presentano un diagramma asimmetrico, infatti i due orbitali hanno energie diverse.

Esempio:

HF

nella molecola HF l'orbitale 1s di H avrà energia superiore all'orbitale 2p del F, quindi molto maggiore rispetto all'orbitale 1s di F.

Con una sovrapposizione di testa andiamo a generare i due legami σ e σ^*

Dato che così si genera un solo orbitale sigma, ma la teoria dice che se ne leghiamo 3 di un orbitale p, ne dobbiamo avere tre, allora i due orbitali già pieni di 2p dell'atomo di F andranno in mezzo nel grafico con la stessa energia di 2p e li chiameremo orbitali molecolari non leganti

12 Forze intermolecolari, liquidi, solidi e transizioni di fase

Fase :

E' una porzione di sistema termodinamico che presenta stato fisico e compo-

sizione chimica uniforme, mentre altre grandezze(ad esempio temperatura e pressione) possono essere non uniformi.

Sistema omogeneo : sistema con 1 sola fase.

La fase non corrisponde allo stato di aggregazione, dunque quando si parla di fase solida, liquida o fase gassosa si sta specificando lo stato di aggregazione che caratterizza una particolare fase del sistema, ma all'interno dello stesso sistema possono essere presenti ad esempio più fasi liquide.

Esempio: acqua e olio, hanno lo stesso stato di aggregazione (liquido) ma due fasi differenti.

Quando si parla di fasi condensate, si intende lo stato solido e liquido, no gas.

L'energia potenziale tra particelle (atomi, molecole o ioni) in un campione di materia è dovuta a forze attrattive e repulsive, che corrispondono alle forze intermolecolari. L'interazione tra quelle forze e l'energia cinetica delle particelle dà origine alle proprietà di ciascuno stato di aggregazione e alle transizioni di fase.

Stati:

- Gas: il contributo di energia pot è basso rispetto all'energia cinetica delle particelle. E questo è noto dal moto casuale, comprimibili e con il fenomeno di diffusione prima studiato

- Liquidi: maggiore contributo di energia potenziale ma il contributo cinetico è ancora prevalente, quindi le particelle sono libere di muoversi in modo casuale (assume forma del recipiente se c'è forza di gravità)

- Solido:

Passaggi di stato:

- Condensazione (o liquefazione) gas \rightarrow liquido
- Evaporazione (o vaporizzazione) liquido \rightarrow gas
- Solidificazione(o congelamento) liquido \rightarrow solido
- Fusione solido \rightarrow liquido
- Sublimazione solido \rightarrow gas
- Brinamento gas \rightarrow solido

I passaggi di stato hanno variazione di entalpia. si indica con ΔH con 0 ad apice se indica una condizione standard.

Distinguiamo due punti fondamentali nel cambio di stati:

- In una fase: c'è una variazione di temperatura che è associata alla variazione di energia cinetica media.
- Durante una transizione di fase: il processo viene definito isotermico, detto quindi calore latente perchè non cambia

Analizzando un grafico di temperature notiamo che per un passaggio di stato da 1 a 2, abbiamo sempre una fase di mezzo, nella prima e nell'ultima fase abbiamo una temperatura che aumenta o diminuisce costantemente, mentre la fase di mezzo è isotermica perchè il corpo sta assorbendo quella energia.

12.1 Equilibrio dinamico

12.1.1 Gas-Liquido

Quando avendo due stati, ad esempio uno liquido e uno gassoso, troviamo lo stesso numero di particelle che condensano ed evaporano. Questo sistema è apparentemente fermo perchè le due trasformazioni avvengono contemporaneamente.

La pressione che si misura in questo equilibrio si chiama pressione di vapore o tensione vapore.

Le dimensioni non contano

Osserviamo invece che se la temperatura aumenta avremo un maggiore numero di particelle in forma di gas, quindi aumenta la pressione, e viceversa.

Equazione di Clausius-Clapeyron :

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{-\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$R = 8.31 \text{ } \frac{J}{mol \cdot K}$$

Ebullizione vs evaporazione

Evaporazione: quando il liquido in superficie passa allo stato gassoso.

Ebullizione: quando il bulk (ovvero il corpo della sostanza, tutta tranne la superficie) e la superficie passano allo stato gassoso. (Bolle di aria che salgono da sotto l'acqua) In montagna l'acqua bolle prima perchè c'è più pressione atm più bassa.

12.1.2 Liquido-Solido

Se diamo energia alle particelle di un solido esse vibrano fino a muoversi completamente, se si muovono significa che il solido è divenuto un liquido. Se togliamo energia a queste particelle esse si fermano e torna un solido.

Qui vediamo la temperatura di fusione rimane costante nelle due fasi, quella di solidificazione e quella di fusione.

12.1.3 Solido-Gas

I composti in grado di sublimare grazie alla loro alta pressione di vapore come ad esempio I_2 , CO_2 , canfora.

Questi elementi sono caratterizzati da attrazione intermolecolari molto deboli, ed inoltre la pressione atmosferica non deve essere troppo alta.

12.2 Diagramma di fase

Diagramma che indica gli stati di aggregazione di un composto in base alla temperatura (asse ascisse) e pressione (ordinate)

Nel diagramma compariranno 3 regioni, una per il solido, una per il liquido e una per il gas.

Ogni punto lungo queste rette corrisponde a un punto in cui coesistono due stati di aggregazione e la materia sta cambiando il suo stato.

Notiamo la pendenza della retta fra solido e liquido, essa ha coeff. angolare negativo quindi il liquido è più denso del solido.

Se il coeff angolare fosse stato positivo il solido era più denso del liquido.

Esiste poi un punto, chiamato punto triplo in cui la materia presenta tutti e tre gli stati di aggregazione.

Esiste infine un punto critico in cui la linea finisce e da lì in poi liquido e vapore non sono più distinguibili e quello che si genera il fluido supercritico, avviene a temperatura critica e pressione critica.

OSS. nel diagramma della CO_2 notiamo che la CO_2 non può esistere in forma liquida a pressione atm.

Nel grafico dell' H_2O troviamo una retta solido liquido ha coeff angolare negativo perchè il ghiaccio ha densità minore dell'acqua, quindi la natura preferisce lo stato che occupa meno spazio.

Punto triplo H_2O : 0,01 C TEMP e 0,006 ATM

Punto critico H_2O : 374 C TEMP e 218 ATM

12.3 Distanze e lunghezze

Abbiamo visto precedentemente la lunghezza di legame (nel legame covalente) che equivale alla distanza fra due nuclei di Cl legati covalentemente fra loro. Da questo potevamo ricavare il raggio di legame che equivale alla metà della lunghezza di legame.

Aggiungiamo invece la distanza di Van der Waals che è la distanza fra due atomi di Cl non legati fra loro, ma situati adiacenti. Da questa distanza si ricava il raggio di Van der Waals che equivale alla metà della distanza di Van der Waals.

12.4 Forze di Van Der Waals

12.4.1 Forza Ione-Dipolo

E' quella forza che permette l'unione di uno ione (catione o anione) con una molecola polare (chiamato dipolo). Questo legame è alla base della solubilizzazione in acqua degli ioni.

12.4.2 Forza Dipolo-Dipolo

E' un legame che unisce insieme due ioni uguali insieme ponendo le cariche opposte dello ione vicine fra loro.

Più forti sono queste interazione più sarà difficile fargli cambiare stato di aggregazione.

12.4.3 Legame a idrogeno

Def: si origina tra molecole che hanno un atomo di H legame ad un atomo piccolo, altamente elettronegativo e con coppie di elettroni solitarie.

Questi atomi con cui H si può legare sono F, O, N.

Le sostanze che formano legame ad idrogeno passano molte facilmente allo stato gassoso.

12.4.4 Forze carica-dipolo indotto

Ne esistono di due tipi: ione-dipolo indotto e dipolo-dipolo indotto

Per avvenire servono 2 sostanze, una ionica o polare, l'altra apolare.

Quello che succede è che la sostanza carica, cioè quella ionica o polare va ad indurre (ecco perchè si chiama indotto) l'altra sostanza ad una polarità in modo da permettere un legame.

La facilità con cui la sostanza che era apolare è stata modificata con una carica parziale delta meno e quindi attratta, si chiama polarizzabilità. (è più bassa nelle molecole piccole, più è grande, più è facile da fregare).

12.4.5 Forze di dispersione (o di london)(o di dipolo_istantaneo-dipolo_indotto)

E' quello che succede per Cl_2 , questa molecola è perfettamente bilanciata e nessun elettrone rimane solo e da dover sistemare.

In realtà in alcuni istanti la nostra carica elettronica non è uniformemente distribuita e in questi momenti succede che si crea un dipolo istantaneo su un atomo. questo andrà a indurre tutte le molecole circostanti in modo analogo. Questo legame è più facile da formare in molecole con un numero più elevato di elettroni. successivamente un altro fattore importante è la geometria molecolare. poichè più superfici di contatto ho a disposizione, più sarà facile andare a creare un legame temporaneo.

12.5 Proprietà dello stato liquido

12.5.1 Tensione superficiale

In un campione liquido, es acqua, ci sono le molecole interne che hanno attrazioni con le altre molecole in tutte le direzioni, mentre quelle in superficie hanno attrazioni solo con quelle sottostanti, notiamo quindi che esse hanno un vettore risultante che punta verso il basso. L'acqua cerca sempre di occupare il minimo spazio possibile (se vediamo una goccia cadere essa sarà sferica).

Per aumentare l'area della superficie le molecole dovrebbero muoversi verso l'alto.

La tensione superficiale è l'energia richiesta per aumentare di una quantità unitaria l'area della superficie.

Per farlo si può ricorrere a dei tensioattivi (saponi, detergenti) che si aggregano alla superficie e rompono i legami ad idrogeno. si utilizzano per aumentare la bagnabilità e la miscibilità tra due liquidi.

12.5.2 Capillarità

La capacità di salire o scendere in uno spazio stretto (capillare) è chiamata capillarità.

E' dovuta dalla competizione di forze coesive all'interno del liquido e quelle fra liquido e pareti del tubo, forze adesive.

Acqua :

Se mettiamo acqua in un capillare esso sale volentieri perchè si forma un legame ad idrogeno fra la parete in vetro e le molecole d'acqua. Qui le forze adesive prevalgono quindi vediamo una curva con concavità verso l'alto (menisco concavo).

Mercurio :

Se invece osserviamo il mercurio osserviamo che scende sotto il livello del mercurio esterno per avere meno interazioni possibili con il vetro. Osserviamo quindi una curva con concavità verso il basso poiché il liquido tenta di salire ma senza toccare il vetro (menisco convesso).

12.5.3 Viscosità

Quando un liquido fluisce le sue molecole scorrono l'una accanto all'altra. La viscosità di un liquido è la sua resistenza allo scorrimento ed è dovuta dalle attrazione intermolecolari.

La viscosità diminuisce all'aumentare la temperatura (olio in padella)
La viscosità è anche influenzata dalla geometria molecolare, molecole lunghe fanno più contatto e quindi hanno viscosità maggiori.

12.5.4 Acqua

originata da atomi di H e O
due coppie di legame e due di non legame.
Forte differenza di elettronegatività tra H e O
geometria angolare
elevata polarità di legame
Grande potere solvente
Punto triplo H_2O : 0,01 °C TEMP e 0,006 ATM
Punto critico H_2O : 374 °C TEMP e 218 ATM
calore specifico eccezionalmente alto.
entalpia di vaporizzazione eccezionalmente alta.
elevata tensione superficiale
elevata capillarità

La formazione di 4 legami a idrogeno attorno a ciascuna molecola d'acqua conferisce al ghiaccio una struttura aperta esagonale, ecco da dove deriva la forma dei fiocchi di neve.

L'acqua cambia anche forma geometrica nel passaggio alla fase solida passando dai 104,5 gradi che aveva da molecola singola, ai classici 109.5 che formano un tetraedro.

12.6 Solidi

Classificazione sul grado d'ordine delle loro forme:

- Solido cristallino: forma ben definita perchè le loro particelle sono disposte in una struttura ordinata e periodica nelle 3 dimensioni
- Solidi amorfi: hanno forme mal definite perchè sono privi di un vasto ordine delle loro particelle.

Solido cristallino (o cristallo) è una struttura solida costituita da particelle aventi una disposizione geometrica regolare, che si ripete nelle tre dimensioni spaziali, detta reticolo cristallino. Si definisce cella elementare la più piccola parte del reticolo che, ripetuta nello spazio, forma il cristallo. Il numero di particelle prime vicine che circondano una particella è detto numero di coordinazione(N.C).

Un sistema cristallino è il raggruppamento di più strutture cristalline che

presentano una cella elementare della stessa forma (cubica, tetragonale, ...) esistono 7 sistemi cristallini (ognuno dei quali raggruppa più di un reticolo) per un totale di 14 reticoli differenti.

La maggior parte dei composti covalenti e ionici si presentano come reticoli cubici.

I 3 principali sono:

- Cella cubica semplice: 8 particelle sui vertici condivise con i cubi circostanti. Ogni particella ha contatto con le 3 adiacenti nella stessa struttura. Se ampliamo la struttura vediamo che il numero di coordinazione di ogni particella è 6, 3 della stessa particella, e 3 delle particelle adiacenti.

- Cella cubica a corpo centrato: 8 vertici più 1 centrale. per i vertici come prima ma tutti i vertici toccano la particella centrale. Se ampliamo la struttura vediamo che il numero di coordinazione di ogni particella è 8, poiché le più vicine particelle adiacenti sono le 8 centrali delle strutture circostanti

- Cella cubica a facce centrate: 8 vertici più 6, una al centro di ogni faccia. Il numero di coordinazione diventerà quindi 12.

Per calcolare il numero di atomi in una cella basta sommare con alcuni accorgimenti il numero di particelle.

Ogni particella al vertice conta come $\frac{1}{8}$. In totale abbiamo sempre 1 poiché i vertici sono 8.

La particella al centro vale 1 poiché è interamente all'interno della figura.

Le particelle al centro della faccia sono all'interno solo per metà quindi varranno $\frac{1}{2}$ ciascuna. essendo 6 otteniamo 3.

Quindi facendi i calcoli:

- Cella cubica semplice: 1
- Cella cubica a corpo centrato: 2
- Cella cubica a facce centrate: 4

Questo numero è molto importante perché ci fa capire che nella cella cubica a facce centrate, abbiamo più volume occupato rispetto a quello a cella cubica semplice.

Se proviamo ad eseguire un modello di impaccamento degli atomi (cioè creare una struttura) e analizziamo lo spazio osserviamo che solo il 52% del volume è occupato. Questo metodo è inefficiente.

La cella cubica a corpo centrato ha un'efficienza del 68%, è una struttura

tipica dei metalli come ad esempio Fe, Cr, 1 gruppo, e altri.

La cella esagonale ha una base con forma esagonale appunto e spazi fra particelle molto più piccoli.

Ne distinguiamo due tipo:

- esagonale compatto (HCP Hexagonal closest packing): in cui abbiamo due strati distinti posti in modo ABAB. In questa configurazione troviamo due tipi di vuoti, quello tetraedrico e quello ottaedrico.

- Cubico compatto (CCP, cubic closest packing): in cui abbiamo tre strati, disposti come ABCABC. Questo metodo corrisponde alla struttura cubica a facce centrate.

Entrambi questi due metodi hanno efficienza di impaccamento pari a 74%, con N.C. pari a 12. E' impossibile impaccare celle con lo stesso raggio più efficientemente di questo metodo.

Per studiare queste strutture nella realtà utilizziamo un metodo chiamato analisi per diffrazione di raggi X (XRD= X-Ray diffraction)

12.7 Equazione di Bragg

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

Dove θ è l'angolo di inclinazione delle onde

d è la distanza fra gli strati del cristallo

λ è la lunghezza d'onda.

Classificazione in base a forze intramolecolari tra particelle:

- solidi atomici: atomi uniti da forze di dispersione di London: i gas nobili. Le loro proprietà sono con legami molto deboli. Abbiamo quindi temperature di evaporazione e fusione molto basse. L'impaccamento è cubico compatto.

- Solidi molecolari: solidi in cui ogni punto di impaccamento è una molecola. fra queste molecole avremo legami dipolo istantaneo -dipolo indotto, oppure dipolo-dipolo, oppure legami ad idrogeno. Per questo motivo le caratteristiche fisiche variano in base al legame che andiamo a mettere

- Solidi ionici: contiene particelle con cariche intere e di conseguenza le interazioni sono molto forti. In questi composti facendo impaccamento troveremo lo ione più grande che si impacca normalmente (spesso cubico compatto, NaCl) e lo ione più piccolo occupa gli spazi vuoti. Ciascun cation sarà circondato da 6 anioni e viceversa. I legami di questi solidi sono molto forti e da questo ne conseguono ottime proprietà meccaniche, alta temperatura di fusione, durezza.

- Ecc. importante, Cesio in CsCl ha raggio atomico grande quindi ha bisogno di reticolo cubico semplice.

- Solidi metallici: sono tenuti insieme dal legame metallico. La maggior parte di questi solidi impacca in modo compatto. Le proprietà sono un'elevata conducibilità elettrica, termica, lucentezza, duttilità e malleabilità.

- Solidi covalenti reticolari: es. Quarzo. Sono presenti forti legami covalenti tra gli atomi. Queste sostanze hanno temperature di fusione ed ebollizione estremamente alte, ma la loro conducibilità elettrica e termica e durezza dipende dal materiale.

- Allotropi. Sono quei composti che presentano un solo elemento ma con numeri differenti. (attenzione devono essere nello stesso stato di aggregazione) es. O_2 , O_3 . Due allotropi famosi del carbonio sono la grafite, il Diamante, Fullereni, Grafene e nanotubi di carbonio

- Polimorfismo: sono invece i composti con la stessa formula ma impaccamento e aspetto fisico differente.

- Isomorfismo: sono isomorfi due composti che cristallizzano nello stesso modo

Allotropi del carbonio - Grafite:

- i diversi atomi di carbonio sono legati fra loro mediante orbitali ibridati sp^2 , sono planari e a 120 gradi l'uno dall'altro. L'ultimo orbitale p non coinvolto si pone perpendicolarmente al piano degli altri legami così da formare una struttura esagonale. Fra un piano e l'altro della nostra struttura non avremo legami chimici ma solamente forze di van der Waals

- fonde a 3500 gradi C

- Conduce bene lungo un piano ma non fra due piani.

- Diamante:

- cristallo trasparente composto da atomi di C a struttura tetraedrica.

- impacca in una cella cubica a facce centrate

- termodinamicamente è una forma instabile del C.

- cineticamente stabile

- estrema durezza

- elevato indice di dispersione ottica

- altissima conducibilità termica

- grande resistenza ad agenti chimici

- bassissimo coefficiente di dilatazione termica.

- idrorepellente

- sono isolanti elettrici.
- Fullereni
 - una sfera cava di atomi di C formata da una serie di esagoni e pentagoni collegati fra loro.
 - Il più importante è il C₆₀, chiamato buckminsterfullerene costituito da 20 esagoni e 12 pentagoni con 60 vertici (atomi) e 90 bordi (legami)
 - resistenza termica
 - superconduttore
 - utilizzato in elettronica
- Grafene
 - è costituito da un unico piano di grafite, tutti esagoni collegati fra loro.
 - resistenze meccaniche del diamante
 - flessibile come la plastica
 - miglior conduttore termico noto
- Nanotubi di carbonio
 - come i fogli di grafene ma posti sotto forma di pillola, le due estremità sono formate da esagoni e pentagoni che ne permettono la chiusura.
 - Utilizzato in campo medico per veicolare medicinali e studiare il cancro, ma anche in campo elettromeccanico e della sensoristica

12.8 Solidi amorfi

Classico esempio il vetro, il quale aveva una struttura di impaccamento ma non gli è stato lasciato il tempo di raggiungerla durante il passaggio dalla fase solida alla fase liquida. Il vetro si forma infatti dal diossido di silicio liquido che viene raffreddato molto velocemente per permettergli di mantenere quella forma.

12.9 Teoria delle bande

Si nota che più atomi dello stesso tipo di combinano, più i loro orbitali sono energeticamente vicini fra loro.

Ad un certo punto questi orbitali non sono più distinguibili fra loro e prenderanno il nome di bande. Ne troveremo quindi due la banda di valenza e la banda di conduzione.

queste due bande si definiscono contigue fra loro e questo comporta che gli elettroni possono saltare dalla banda di valenza piena alla banda di con-

duzione vuota con un'energia infinitesima. In altre parole gli elettroni sono liberi di muoversi in tutto il campione di metallo. Questo comporta la conduttività di un metallo.

- conduttori: le due bande non hanno nessun gap fra di loro quindi sono ottimi conduttori. Ma se la temperatura aumenta il nostro elemento perderà di conducibilità.

- semiconduttori: fra le due bande è presente di un band gap, quindi serve un po di energia per permettere agli elettroni di passare. Andiamo quindi andiamo ad esempio a riscaldare un po il nostro conduttore.

- isolanti: le due bande hanno un notevole gap fra loro e quindi non c'è nessun modo di permettergli di condurre energia.

Esistono poi i superconduttori, sono quei conduttori che riescono a condurre senza però rilasciare energia, per esempio sotto forma di calore. Esistono ad oggi alcuni materiali in grado di farlo ma con la peculiarità di doversi trovare a temperature molto molto basse

12.10 Materiale

Si definisce materia un oggetto destinato ad un particolare uso con un riferimento alla natura chimico-fisica di un corpo associata al suo utilizzo. Può essere costituito da una o più sostanze e viene definito materiale composito. Ogni materiale ha una sua specifica morfologia, ovvero il modo in cui è organizzata la materia.

I materiali sintetici sono quelli realizzati dall'uomo

12.11 Leghe

Materiale formato da due o più metalli. di cui almeno uno deve essere un metallo della tavola periodica.

La lega ha proprietà metalliche diverse da quelli originali.

Leghe importanti:

- Acciaio (Fe-C) prodotto per la sua durezza meccanica
- Bronzo (Cu- Sn): prodotto per incrementare le caratteristiche del rame
- Ottone (Cu-Zn): prodotto perchè più duro del rame e più lucente dello Zn

Da notare che nelle leghe non abbiamo un solo punto di fusione, data la

presenza di due o più elementi avremo un range di fusione in cui coesiste la fase liquida e quella solida

12.12 Leghe eutettiche

Sono quelle leghe che grazie all'avanzamento tecnologico riescono a fondere ad un solo punto di fusione, sempre più basso dei due elementi da cui derivano Es. Sn-Pb (63%) e (37%)

La lega è formata da un solvente e un soluto, relativamente quello presente maggiormente e minormente.

Il solvente va a dettare la struttura geometriche che assumerà il nostro prodotto finito mentre il soluto va ad occupare gli spazi lasciati dal solvente.

Abbiamo quindi:

- Soluzione solida disordinata: gli atomi sono disposti secondo una precisa geometria ma posti casualmente fra loro
- Soluzione solida ordinata: in questo caso sia la geometria che i legami sono ordinati. questo è dovuto dal fatto che in questo caso sono preferiti i legami fra atomi differenti rispetto a quelli fra lo stesso elemento
- Composto intermetallico: sono atomi diversi che hanno una importante differenza di elettronegatività. La stechiometria non viene rispettata.

12.13 Difetti cristallini

I difetti sono quelle imperfezioni che andiamo a riscontrare quando i cristalli si formano troppo velocemente.

Vengono catalogati come:

- difetti di punto
 - vacanza: mancanza di atomi dove doveva esserci
 - atomo sostituzionale: atomo che non si doveva trovare nella lega che prende però posto di un altro
 - atomo interstiziale: un atomo che si colloca in una posizione che doveva essere vuota
- difetti di linea
- difetti di superficie
- difetti di volume

I difetti possono essere volontari per andare a modificare le proprietà
Spesso si va ad effettuare il drogaggio per modificare le bande di valenza e di conduzione per migliorare la conducibilità

12.14 Materiali Ceramic

Composti inorganici solidi prodotti da cottura

Sono classificati in:

- ceramici tradizionali: Argilla, silice(SiO_2), Quarzo e feldspati.
- materiali ceramici refrattari: materiali resistenti alle alte temperature e abrasivi
- ceramici avanzati: ottenuti per sintesi chimica, presentano meno impurità.
- hanno elevata resistenza alle alte temperature e alla corrosione.
- trovano grande utilizzo nel campo automobilistico, aerospaziale ed aeronautico

12.15 Legno

Tessuto vegetale che costituisce il fusto delle piante
Tobusto e resistente
Combustibile.

12.16 Materiali tessili

Materiali realizzati grazie alla tessitura (operazione che consiste nella tessitura dell'ordito (fili tesi sul telaio) con la trama(il filo che percorre a destra e sinistra fra i vari orditi))

- Fibre artificiali: quelle che derivano da sostanze naturali, vegetali o animali.
- Fibre sintetiche: partono da sostanze ottenute dal petrolio chiamati polimeri ottenuti grazie alla polimerizzazione.

12.17 Nanotecnologie

Un ramo della scienza applicata alla tecnologia su scala nanometrica. per ottenere proprietà chimiche e fisiche differenti. Esempio i polimeri più leggeri

ma rinforzati per aumentare la robustezza del materiale ma con peso minore.

13 Proprietà delle miscele, soluzioni e colloidali

13.1 Soluzioni

Miscela omogenea, di una sola fase, senza interfacce fra i suoi componenti.

Composta da un Solvente (componente maggioritario) e uno o più soluti.

Si crea per dissoluzione dei suoi componenti

Esistono tre tipi di soluzioni, quelle solide (come le leghe), liquide e gassose

Si formerà una soluzione di uno di questi tre tipi in base allo stato di aggregazione del solvente, in quanto è componente maggioritario. In generale diciamo che “simile scioglie simile”.

I due componenti sono quindi miscibili perché possono mescolarsi mantenendo una soluzione omogenea con qualunque proporzioni

13.2 Solubilità (S)

Quantità massima di soluto che si scioglie in una quantità fissa di un particolare solvente ad una precisa temperatura

Diluito e concentrato sono due termini quantitativi che si usano per capire che, nel primo caso il soluto è poco presente, mentre nel secondo caso il soluto è molto presente.

13.3 Colloidi

Miscela eterogenea, con più fasi. Caratterizzati da un componente disperso sotto forma di particelle di piccolo diametro in un altro colloide. Es. Latte, Fumo. Si crea per dispersione

13.4 Forze intermolecolari nei liquidi

13.4.1 Forze ione-dipolo

Le forze ione-dipolo sono molto importanti nella solubilità dei composti ionici.

Quando NaCl (sale da cucina) si va a sciogliere in acqua, ogni ione che

forma la superficie del cristallo attra l'estremità caricata di segno opposto di un dipolo d'acqua. Queste forze attrattive vincono le forze interioniche e demoliscono la struttura del cristallo. Via via che ciascuno ione si separa, aumenta il numero delle molecole d'acqua che si aggregano attorno ad esso in un guscio di idratazione (o sfera di idratazione). Le molecole d'acqua nel guscio di idratazione sono legate con ponti ad idrogeno ad altre molecole d'acqua un pò più lontane dallo ione. Il numero di molecole d'acqua nel guscio di idratazione dipende dal raggio dello ione, può essere 4 per Na e 6 per Li.

13.4.2 Forze dipolo-dipolo e legami ad idrogeno

sono fattori primari nella capacità dell'acqua di sciogliere numerosi composti organici e biologici ossigenati e azotati (alcoli, zuccheri, ammine, amminoacidi, ...).

13.4.3 Forze tra carica e dipolo-indotto

Si basa sulla polarizzabilità dei componenti.

Es. Fe_2^+ dell'emoglobina con O_2

13.4.4 Forze di dispersione di London

Le principali forze attrattive nelle soluzioni delle sostanze apolari.

Es. petrolio

13.5 Tipi di soluzioni

13.5.1 Soluzioni liquido-liquido e solido-liquido

Questa reazione si viene a formare se tra solvente e soluto c'è interazione simile o maggiore rispetto a quelle che devono essere distrutte all'interno del solvente e del soluto.

Osserviamo una serie di Alcoli (molecole organiche contenenti una catena di C e un gruppo finale -OH polare) e li poniamo in due solventi

- In Acqua: qui osserviamo che fra alcoli e acqua si creano:
 - legami ad idrogeno, grazie al gruppo -OH
 - forze dipolo-dipolo indotto fra le molecole di C.
- In Esano(solvente apolare costituito da una serie di C): qui osserviamo

che abbiamo:

- forze dipolo-dipolo indotto dove -OH fa da dipolo
- forze di dispersione di London fra le catene di atomi di C

Se andiamo ad aumentare il numero di atomi di C nei nostri alcoli la molecola diventerà sempre più apolare, vedremo che in acqua diventerà sempre meno solubile perchè aumentano le forze dipolo-dipolo indotto, e vanno a superare quelle dei legami ad idrogeno. Mentre nell'esano osserviamo il contrario, che le forze di dispersione continuano ad aumentare favorendo la solubilità

13.5.2 Soluzioni gas-liquido

I gas apolari non molto solubili in acqua perchè le forze sono troppo deboli. In alcuni casi vediamo però CO_2 che ha alta solubilità in acqua, ma in realtà quello che sta avvenendo è una reazione chimica.

13.5.3 Soluzioni gas-gas

I gas fra loro sono infinitamente solubili l'uno nell'altro, vedo l'aria.

13.5.4 Soluzioni gas-solido

un gas è in grado di occupare gli spazi fra le particelle di un'impaccatura solida. Questo è spesso indesiderato come per esempio nell'industria del rame.

13.5.5 Soluzioni solido-solido

I solidi si diffondono pochissimo, quindi le loro miscele sono solitamente eterogenee, (es. ghiaia e sabbia).

Si aggiungono poi le leghe, soluzioni solido-solido omogenee nella maggior parte dei casi.

13.6 Variazioni di energia

Affinchè una sostanza si sciogla in un'altra passiamo per diverse tappe:

- Le particelle di soluto si separano l'una dall'altra: questo processo è endotermico quindi con $\Delta H_{soluto} > 0$

- Le particelle di solvente si separano fra loro e questo processo è endotermico quindi $\Delta H_{solvente} > 0$
- Infine le particelle di soluto si legano con quelle di solvente. Questo procedimento è esotermico quindi $\Delta H_{mesc} < 0$

La sommatoria di questi tre step è detta Entalpia di soluzione ($\Delta H_{soluzione}$). il risultato può essere sia positivo che negativo.

In questo corso andremo ad analizzare solo variazioni di energia in cui il solvente è l'acqua

13.6.1 ΔH idratazione

Il $\Delta H_{solvente}$ e $\Delta H_{mescolamento}$ possono essere difficili da misurare, ma dal momento che abbiamo già questi valori per 'acqua chiamare la somma di questi due delta Idratazione, da nome del processo Idratazione.

Il $\Delta H_{soluzione}$ sarà ora uguale a $\Delta H_{idr} + \Delta H_{soluto}$

Il ΔH_{idr} sarà sempre negativo poichè la rottura di molti legami ad idrogeno nell'acqua richiede meno energia rispetto alle parecchie forze ione-dipolo.

Più l'elemento è grosso, meno sarà il ΔH_{idr}

13.6.2 ΔH soluto

a

14 L'equilibrio, l'entità delle reazioni chimiche

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

15 Equilibri acido-base e di solubilità in soluzioni acide

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

16 Entropia, energia libera e direzione delle reazioni

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

17 Cinetica chimica

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

18 Elettrochimica

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida

19 Chimica organica

- Solido: le particelle costituenti sono strettamente impacchettate e ne risulta un'aggregazione rigida