

CORSO DI CHIMICA A

ANNO ACCADEMICO 2001/2002

Finalità della chimica

Studiare qualitativamente e quantitativamente la composizione e le trasformazioni della materia o meglio dei diversi campioni di materia con specifiche proprietà, la maggior parte chiamati materiali

Indicazione generale degli argomenti trattati nel corso di Chimica

- Teoria atomica della materia
- Struttura elettronica degli atomi
- Legame chimico
- Nomenclatura chimica
- Termochimica
- Stato gassoso

Indicazione generale degli argomenti trattati nel corso di Chimica

- Stato liquido
- Stato solido
- Soluzioni
- Equilibrio chimico
- Equilibri in soluzione
- Elettrochimica
- Cinetica chimica

1-Teoria atomica della materia

1.1 Cenni allo sviluppo storico della teoria atomica

Legge della conservazione della massa di Lavoisier



La massa totale delle sostanze che prendono parte ad una reazione chimica rimane costante durante la reazione

In una trasformazione chimica la massa delle sostanze inizialmente presenti si ritrova inalterata dopo la reazione

Teoria atomica di Dalton



7

- La materia è costituita da particelle indivisibili chiamate atomi
- Gli atomi sono caratterizzati dalla loro massa; atomi di uno stesso elemento hanno la stessa massa e le stesse proprietà; elementi diversi sono costituiti da atomi con proprietà diverse e quindi con masse diverse

Teoria atomica di Dalton

- Gli atomi sono indistruttibili e mantengono la loro individualità durante le reazioni chimiche

- Atomi di elementi diversi si combinano tra di loro secondo numeri interi e piccoli per formare i composti

8

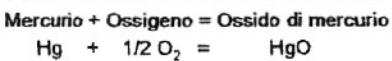
1.2 Equazioni chimiche

Relazione massa- energia

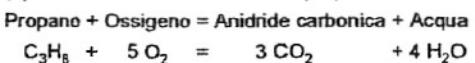
9

Reazioni chimiche viste alla luce della teoria atomica

(a) Reazione di combustione del mercurio



(b) Reazione di combustione del propano



10

Legge di Einstein

$$\Delta m = E / c^2$$

Variazione di massa per la combustione di 1 kg di carbone ($\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$)

$$\begin{aligned} E (\text{energia in gioco}) &= 32,80 \cdot 10^6 \text{ J} \\ c (\text{velocità della luce}) &= 2,99792 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \\ &\quad \equiv \\ &\quad 300000 \text{ km s}^{-1} \end{aligned}$$

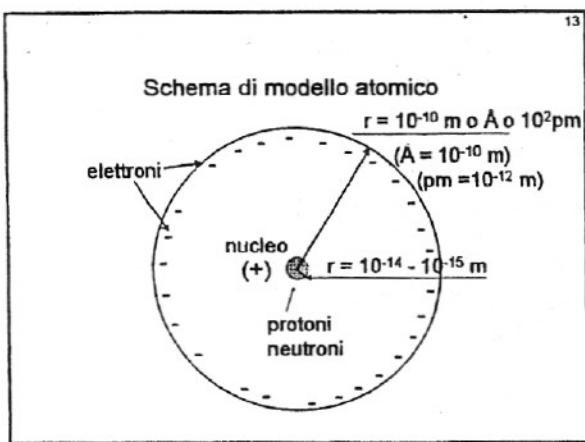
$$\begin{aligned} \Delta m &= 32,80 \cdot 10^6 \text{ J} / (3 \cdot 10^8)^2 \text{ m}^2 \text{s}^{-2} \\ &\quad \equiv \\ &\quad 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ g} \end{aligned}$$

11

1.3 Particelle fondamentali

dell'atomo

12



14

Carica e massa delle più importanti particelle atomiche

	carica / C	carica / e	massa / kg
protone	$+1,6022 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,673 \cdot 10^{-27}$
neutron	0	0	$1,675 \cdot 10^{-27}$
elettrone	$-1,6022 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1094 \cdot 10^{-31}$

$1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} = \text{carica elementare} = |e|$

15

massa protone
 $1,673 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$
 $\frac{1,673 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}}{9,1094 \cdot 10^{-31} \text{ Kg}} \sim 1837$

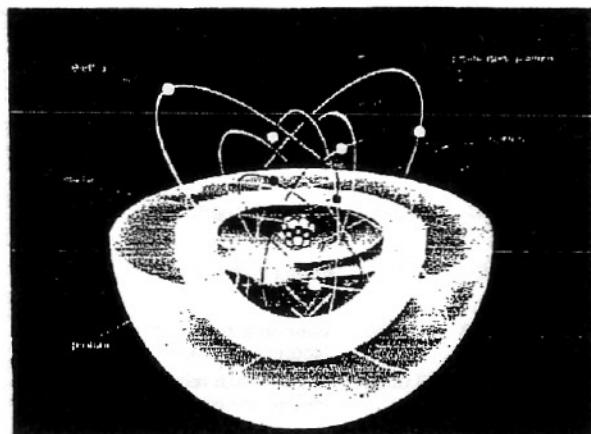
massa elettrone

$V(\text{nucleo}) = (10^{-4})^3 - (10^{-5})^3 \text{ V}(\text{atomo})$

Densità ($d = m / V$)

osmio (Os) $22,48 \text{ g cm}^{-3}$

nucleo $\sim 10^8 \text{ tonn cm}^{-3}$



17

1.4 Numero atomico, numero di massa. Isotopi

18

Numero atomico e numero di massa

Il numero atomico (Z) = numero di protoni che si trovano nel nucleo

Il numero di massa (A) = numero totale di protoni (Z) e di neutroni (N) che si trovano nel nucleo

$$A = Z + N, \quad N = A - Z$$

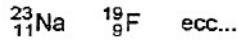
${}^A_Z X$ dove X è il simbolo della particella

Esempi: ${}^{12}_6 \text{C}$ carbonio ${}^1_1 \text{p}$ protone ${}^0_{-1} \text{e}$ elettrone

Isotopi

Gli isotopi sono atomi con lo stesso numero atomico Z ma con diverso numero di massa A (uguale Z ma diverso N)

Es. di elementi formati da un solo isotopo:



Es. di elementi formati da più isotopi:



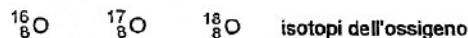
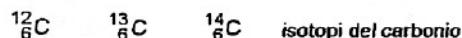
isotopi dell'idrogeno

^1_1H ^2_1H ^3_1H

prozio (H) deuterio (D) trizio (T)

Isotopi

Es. di elementi formati da più isotopi:



99,762 0,038 0,200 abbondanza %
isotopi ossigeno
0,99762 0,00038 0,00200 abbondanza relativa
isotopi ossigeno

1.5 Pesi atomici

e unità di massa atomica

Peso atomico e unità di massa atomica

$$\text{Peso atomico} = \frac{\text{massa dell'atomo considerato}}{\text{massa dell'atomo di riferimento relativa}}$$

unità di massa atomica = 1/12 della massa dell'isotopo $^{12}_{6}\text{C}$

peso atomico di $^{12}_{6}\text{C} = 12$

Carica e massa delle più importanti particelle atomiche

	carica / C	carica / e	massa / kg	peso atomico
protone	$+1,6022 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276
neutron	0	0	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008665
elettrone	$-1,6022 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1094 \cdot 10^{-31}$	0,000548

Peso atomico di elementi costituiti da una miscela di isotopi

$$\text{Peso atomico} = \sum_i x_i m_i$$

\sum = somma estesa a tutti gli isotopi della miscela

x_i = l'abbondanza relativa del singolo isotopo nella miscela isotopica naturale

m_i = massa relativa del singolo isotopo

Elemento	Isotopo	Massa atomica relativa	Abbondanza relativa	Peso atomico
Idrogeno	${}_1^1\text{H}$	1,008	0,9998	1,008
	${}_1^2\text{H}$	2,014	0,0002	
Ossigeno	${}_8^{16}\text{O}$	15,995	0,99762	15,999
	${}_8^{17}\text{O}$	16,999	0,00038	
	${}_8^{18}\text{O}$	17,999	0,00200	
Carbonio	${}_6^{12}\text{C}$	12,000	0,9890	12,011
	${}_6^{13}\text{C}$	13,003	0,0110	

Peso molecolare
o
massa molecolare
di un composto

= Somma dei pesi
atomici di tutti gli
atomi che
costituiscono la
molecola

Esempio: per l'acqua di formula H_2O

$$\text{Peso molecolare} = 1 \cdot 15,999 + 2 \cdot 1,008 = 18,015$$

1.6 Mole.

Numero di Avogadro.

Masse atomiche (o
molecolari) assolute

Concetto di mole

mole = quantità di sostanza che contiene tante particelle (atomi, molecole, ioni, elettroni, fotoni, etc...) quanti sono gli atomi (N_A) contenuti in 0,012 kg o 12,000 g di

$$N_A (\text{numero di Avogadro}) = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ particelle/mole}$$

mole = una quantità di sostanza che contiene un numero N_A di particelle

massa molare = massa di una mole (es. massa molare del carbonio-12 = 12 g)

Peso atomico (o molecolare) e massa molare

Elemento	Peso atomico	Massa molare (g/mole)	Compuesto	Peso molecolare	Massa molare (g/mole)
H	1,008	1,008	H_2O	18,016	18,016
Na	22,897	22,897	CO_2	44,01	44,01
Zn	65,39	65,39	Na_2CO_3	195,99	195,99

31
Dalla massa $m(g)$ di una sostanza di massa molare M (g/mole) si ricava il numero n di moli

$$\frac{m \text{ (g)}}{M \text{ (g/mole)}} = n \text{ (moli)}$$

1,008 g di idrogeno = 1 mole di atomi H

2,016 g di idrogeno = 1 mole di molecole H_2 =
= 2 moli di atomi H

18,016 g di acqua = 1 mole di molecole di acqua

9,008 g di acqua = 1/2 mole di molecole di acqua

32
Determinazione della massa effettiva di un atomo o di una molecola

(a) Poiché in una massa molare M (g/mole) di una qualsiasi sostanza sono contenute un numero di Avogadro, N_A , di atomi o molecole:

$$\frac{M \text{ (g/mole)}}{N_A \text{ (atomi o molecole/mole)}} = \frac{\text{g/atomo}}{\text{g/molecola}}$$

Esempio: la massa di un atomo $^{12}_6C$ è data da

$$\frac{12 \text{ (g/mole)}}{6,002 \cdot 10^{23} \text{ (atomi/mole)}} = 1,992 \cdot 10^{-23} \text{ (g/atomo di } ^{12}_6C\text{)}$$

33
(b) Peso atomico x massa unità una (g) = massa effettiva dell'atomo (g)

Peso molecolare x massa unità una (g) =
massa effettiva della molecola (g)

La massa in grammi dell'unità una è un dodicesimo della massa assoluta di un atomo cioè:

$$1/12 (1,992 \cdot 10^{-23} \text{ g}) = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

Peso atomico x $1,66 \cdot 10^{-24}$ g = massa effettiva dell'atomo (g)

Peso molecolare x $1,66 \cdot 10^{-24}$ g = massa effettiva della molecola (g)

34
Massa effettiva di un atomo di sodio (Na)

$$(a) \frac{22,98977 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}}{6,022 \cdot 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{)}} = 3,8163 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$(b) 22,98977 \times 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g} = 3,8163 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

35
Volume molare di qualsiasi gas a c.n. a 0°C e 1 atm (c.n.) $V_m = 22,414 \text{ dm}^3/\text{mole}$

Dal volume V (dm^3) di una sostanza gassosa a c.n. si ricava il numero n di moli:

$$\frac{V \text{ (dm}^3\text{)}}{22,414 \text{ (dm}^3 / \text{mole)}} = n \text{ (moli)}$$

Esempio: in 1 m^3 di metano a c.n. è contenuto un numero n di moli

$$\frac{1000 \text{ (dm}^3\text{)}}{22,414 \text{ (dm}^3 / \text{mole)}} = 44,6 \text{ (moli)}$$

36
Dalla massa molare M (g/mole) e dal V_m a c.n. si calcola la densità di qualsiasi gas a c.n.

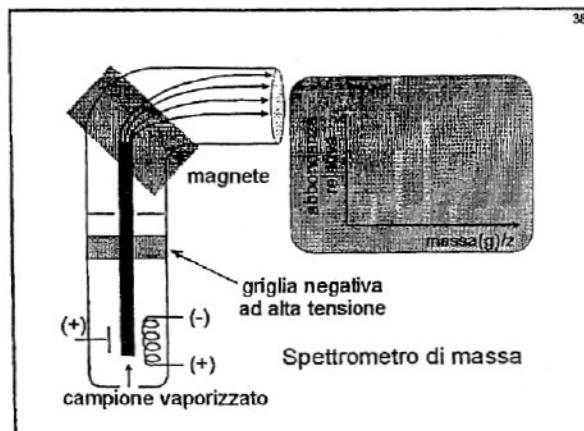
Esempio: le densità del metano (CH_4) e dell'anidride carbonica (CO_2) a c.n. sono

$$d(\text{CH}_4) = \frac{16,04 \text{ (g/mole)}}{22,414 \text{ (dm}^3 / \text{mole)}} = 0,716 \text{ g/dm}^3$$

$$d(\text{CO}_2) = \frac{44,01 \text{ (g/mole)}}{22,414 \text{ (dm}^3 / \text{mole)}} = 1,964 \text{ g/dm}^3$$

37

1.7 Cenni alla spettrometria di massa (determinazione sperimentale dei pesi atomici assoluti)



39

Cenni alla spettrometria di massa

I campioni vaporizzati vengono trasformati, sotto alto vuoto, in ioni positivi per bombardamento con un fascio di elettroni ad alta energia (10-70 eV)

Gli ioni positivi vengono accelerati da un forte campo elettrico (3-4 kV) in modo da costituire un unico fascio di ioni con differenti rapporti massa/carica

Gli ioni positivi vengono suddivisi da un campo magnetico, perpendicolare al loro cammino, in tanti fasci quante sono le specie isotopiche (stesso fascio = stessa specie isotopica)

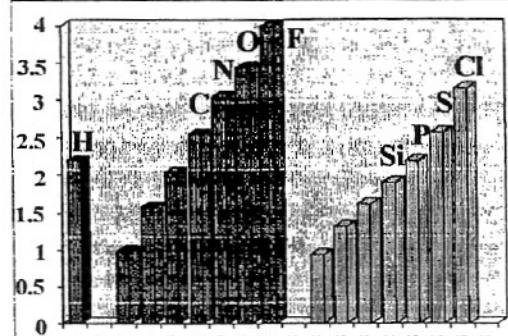
40

Cenni alla spettrometria di massa

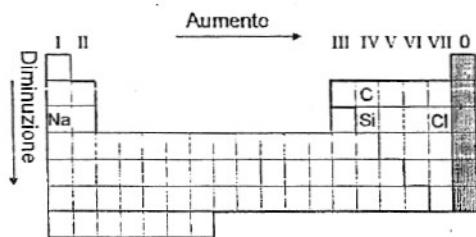
Oppunti strumenti elettronici permettono di misurare l'intensità di ogni fascio di ioni e di avere dei grafici che riportano sulle ascisse il rapporto massa(g)/carica dello ione(z) e sulle ordinate le percentuali di ogni tipo di ione nella miscela isotopica

43 Legame covalente-polare negli acidi alogenidrici HX (X= F, Cl, Br, I)

Acido alogenidrico	μ/D	Δ di elettroneg.	% carat. ionico
HF	1.98	$ 2.1-4.0 = 1.9$	45
HCl	1.03	$ 2.1-3.0 = 0.9$	17
HBr	0.79	$ 2.1-2.8 = 0.7$	12
HI	0.38	$ 2.1-2.5 = 0.4$	5



45 Andamento generale della elettronegatività



46 3.3.1b Geometria molecolare secondo la teoria VSEPR
(Valence Shell Electron Pair Repulsion)

47 Teoria VSEPR
Teoria della repulsione delle coppie elettroniche del guscio di valenza

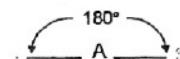
Le coppie elettroniche, di legame e solitarie, del guscio di valenza dell'atomo centrale di una molecola si dispongono in modo tale da minimizzare la loro repulsione.

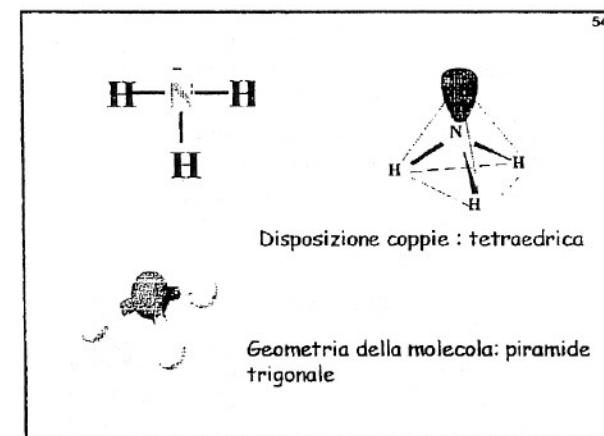
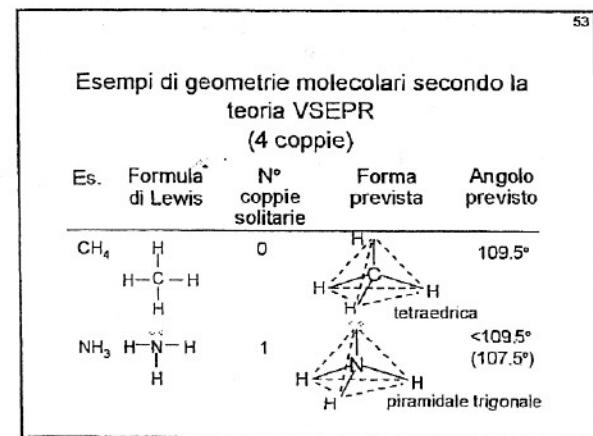
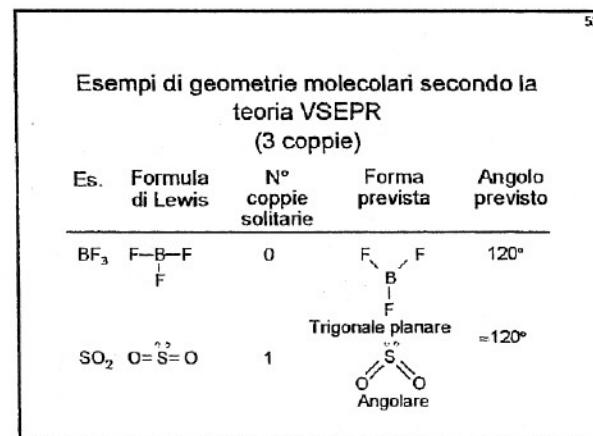
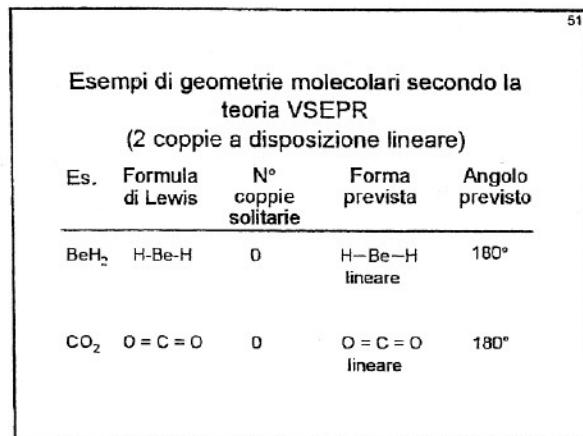
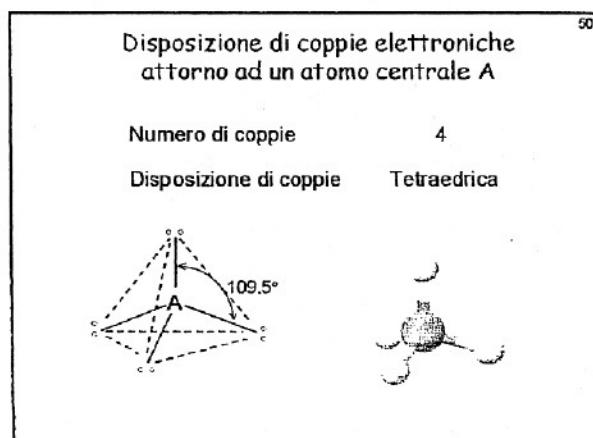
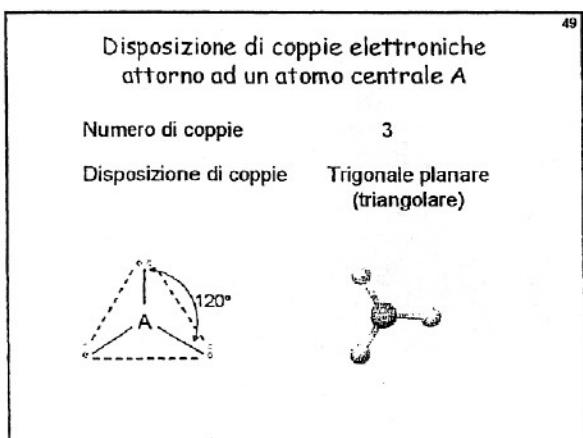


48 Disposizione di coppie elettroniche attorno ad un atomo centrale A

Numero di coppie 2

Disposizione di coppie Lineare



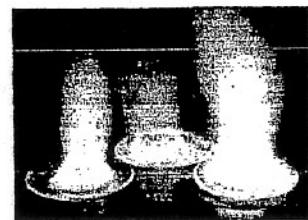


Struttura elettronica degli atomi

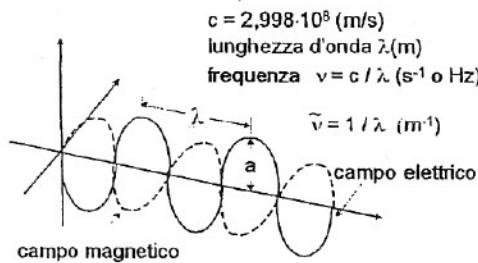
2-Struttura elettronica degli atomi

2.1 Cenni alle radiazioni elettromagnetiche

Correlazione struttura elettronica-colorazioni emesse dagli atomi opportunamente eccitati



Rappresentazione di un'onda elettromagnetica

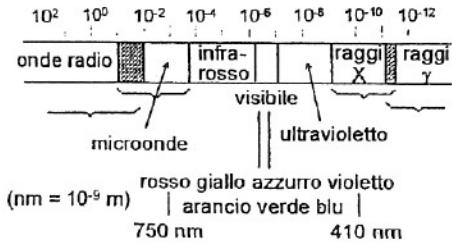


The diagram illustrates the electromagnetic spectrum with wavelength ranges labeled as follows:

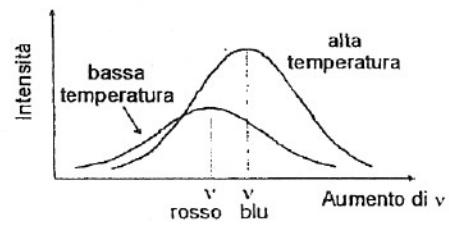
- Visible light:** 410 nm to 750 nm
- Ultraviolet:** 10⁻¹² m to 10⁻⁸ m
- Radiation:** 10⁻¹⁰ m to 10² m
- Microwaves:** 10⁻⁸ m to 10⁻² m
- Radio waves:** 10⁻² m to 10² m

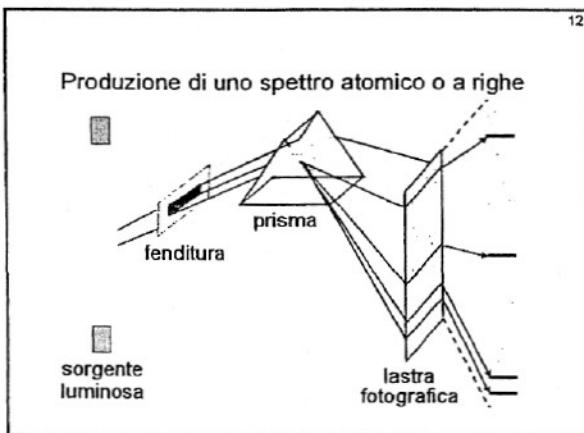
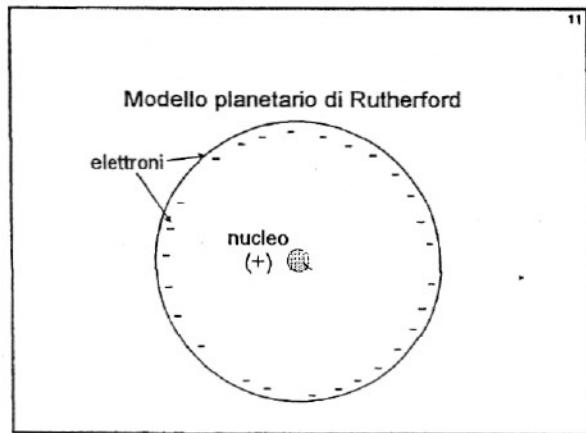
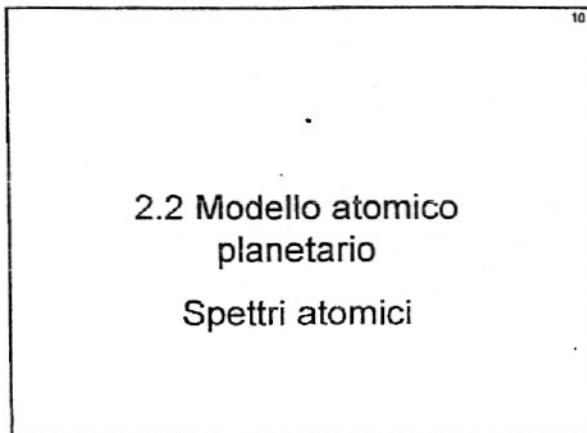
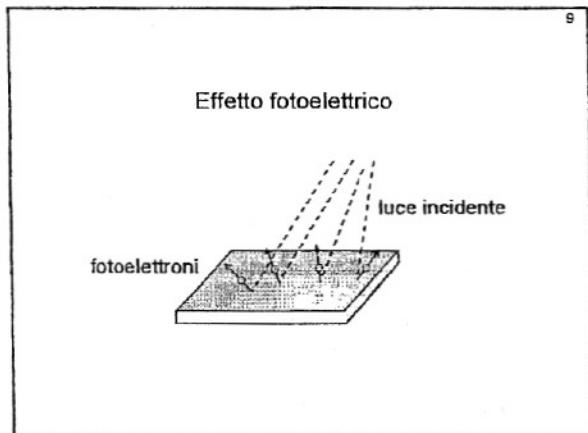
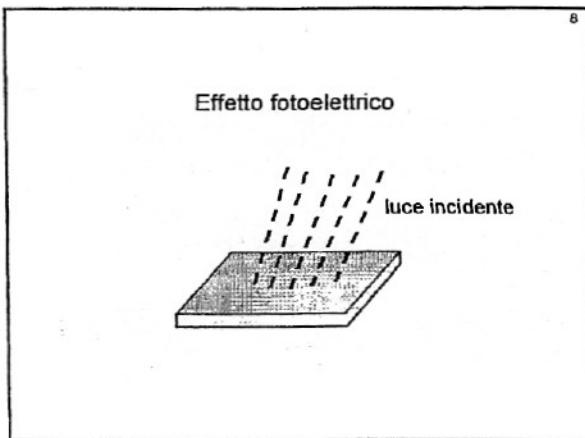
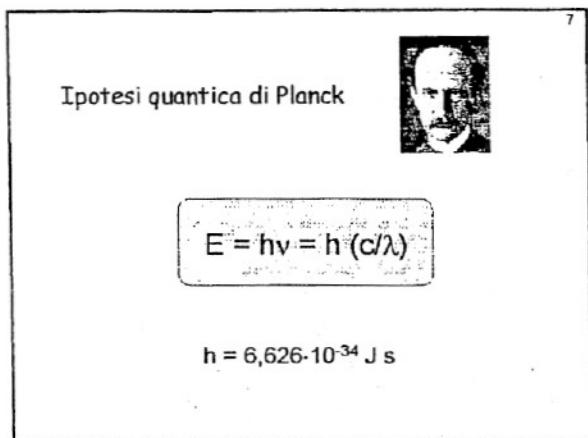
Below the spectrum, an arrow points to the right with the label $(\text{nm} = 10^{-9} \text{ m})$. The text "Aumento della lunghezza d'onda λ (m)" is centered below the spectrum.

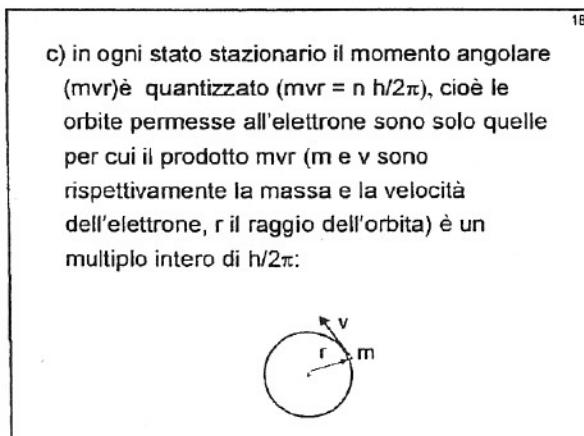
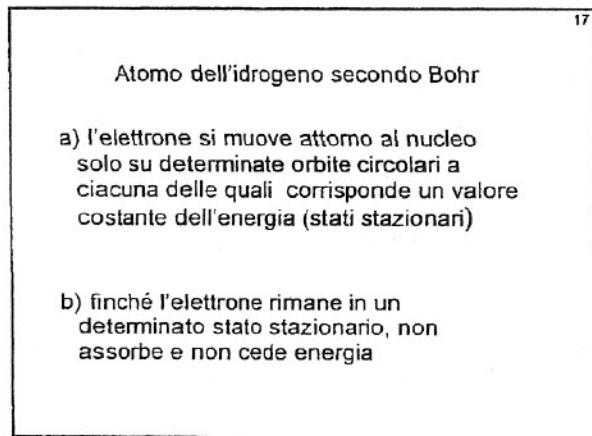
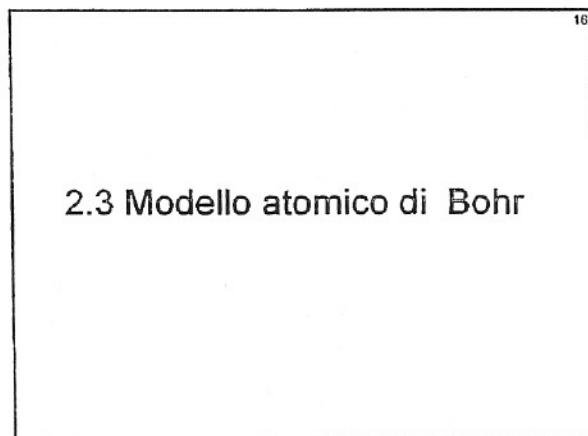
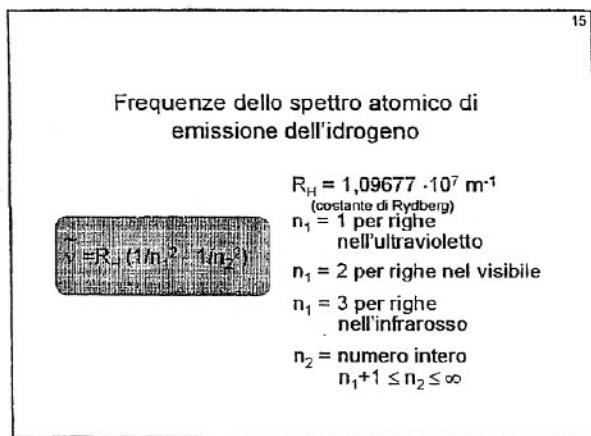
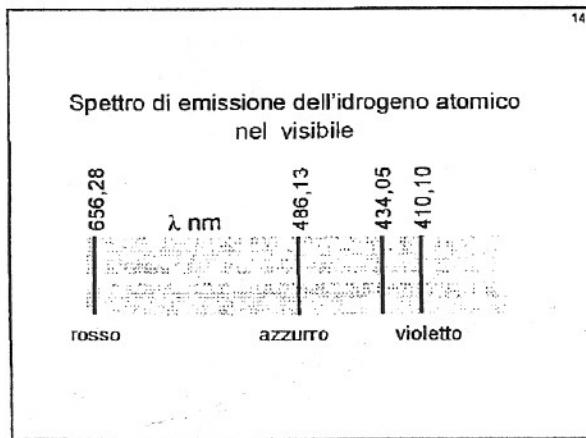
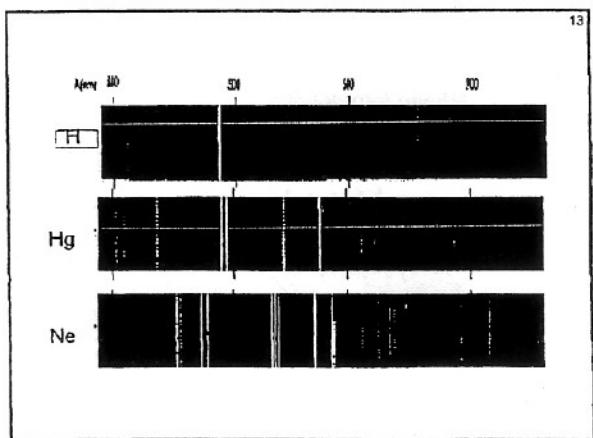
Spettro delle radiazioni elettromagnetiche

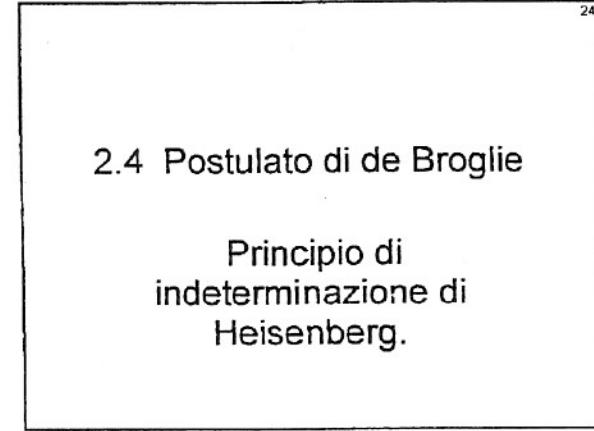
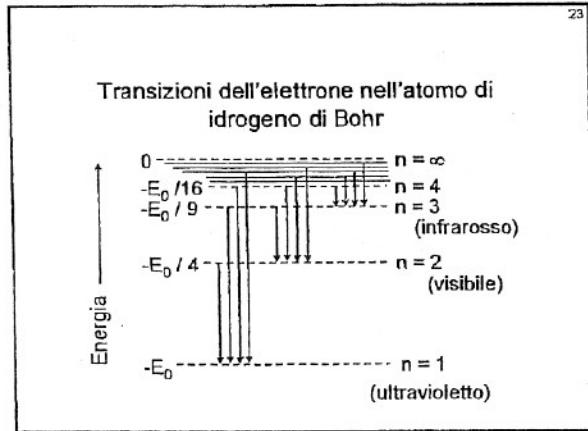
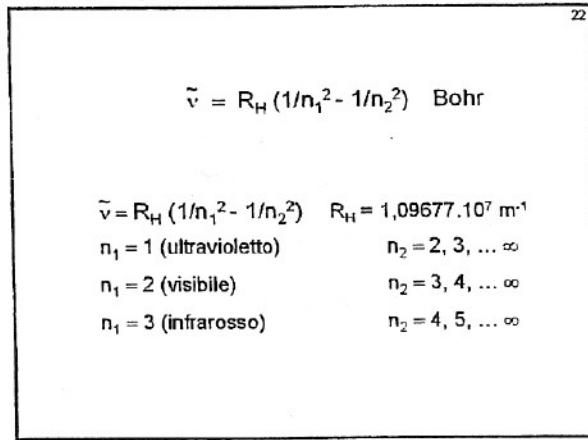
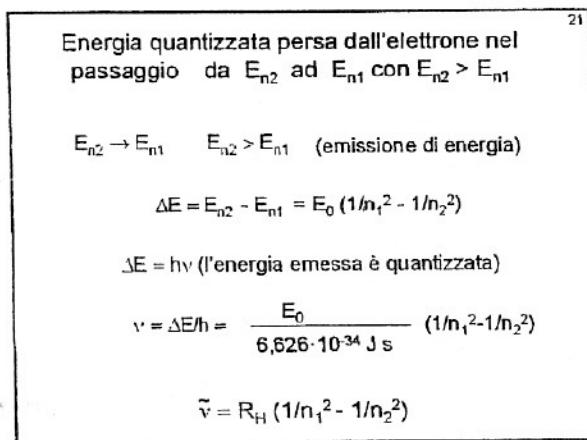
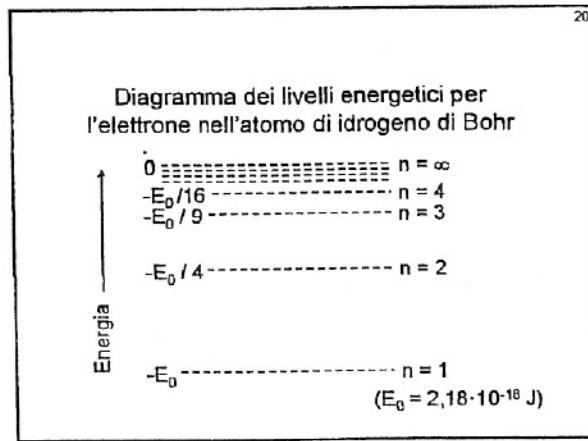
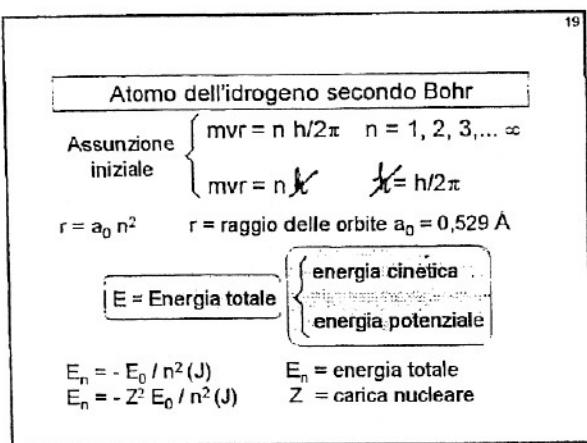


Spettro della radiazione elettromagnetica emessa da un corpo riscaldato









25 Relazione di de Broglie per l'elettrone

Per l'elettrone $\lambda = h/mv$

m = massa dell'elettrone
v = velocità dell'elettrone

Per gli elettroni liberi (velocità = di $6 \cdot 10^6$ m/s)

$$\lambda = h/mv = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \times 6 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

26 Principio di indeterminazione di Heisenberg

$\Delta x \cdot \Delta (mv) \geq h/4\pi$ Δx = incertezza della posizione

$\Delta(mv)$ = incertezza della quantità di moto (massa per velocità)

$$\Delta x \cdot \Delta v \geq h/(4\pi m)$$

27 2.5 Meccanica quantistica

O

ondulatoria

28 Equazione d'onda o equazione di Schrödinger

Grandezze note Incognite

Massa dell'elettrone ψ (funzioni d'onda o orbitali)
Carica dell'elettrone E (energia totale)

$\psi^2(x,y,z)$ rappresenta la densità di probabilità di trovare l'elettrone in un punto dello spazio di coordinare x,y,z;

$\psi^2 dV$ = probabilità di trovare l'elettrone in un volume infinitesimo dV attorno al punto di coordinate x,y,z.

29 2.5.1 Soluzioni dell'equazione di

Schrödinger per l'idrogeno

30 Numeri quantici (correlati tra loro) che caratterizzano $\psi_{n,l,m}$ ed E

Numero quantico principale, n

$n = 1, 2, 3, \dots \infty$

Numero quantico secondario, l

$l = 0, 1, 2, 3, \dots (n-1)$

Numero quantico magnetico, m_l

$m_l = +l, +(l-1), +(l-2), \dots 0, \dots -(l-2), -(l-1), -l$

31 Simboli alfabetici degli orbitali o stati quantici

<i>l</i>	0	1	2	3
Simbolo	s	p	d	f

32 Stati quantici possibili dell'atomo di idrogeno

n	l	m	Tipo di orbitali	n° orbitali	n° totale orbitali
1	0	0	1s	1	1
2	0	0	2s	1	
	1	+1, 0, -1	2p	3	4
3	0	0	3s	1	
	1	+1, 0, -1	3p	3	
	2	+2,+1,0,-1,-2	3d	5	9
4	0	0	4s	1	
	1	+1, 0, -1	4p	3	
	2	+2,+1,0,-1,-2	4d	5	
	3	+3,+2,+1,0,-1,-2,-3	4f	7	16

33 Il numero massimo di orbitali o stati quantici per un determinato valore di n è n^2

Gli orbitali con lo stesso numero quantico n si dice che appartengono allo stesso strato elettronico:

K(n=1), L(n=2), M(n=3), N(n=4),....

34 Energia degli orbitali per l'atomo di idrogeno

$$E = -E_0 / n^2(J) \quad (E_0 = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J})$$

0 \longrightarrow $n = \infty$

- 4s — 4p — 4d — 4f
- 3s — 3p — 3d

- 2s — 2p

Orbitali diversi con energie uguali si dicono degeneri.

2.5.2 Descrizione degli orbitali atomici

35 Espressione matematica dell'orbitale 1s (ψ_{100}) e della probabilità ψ_{100}^2 :

$$\psi_{100} = N(e^{-r/a_0}) = N/(e^{r/a_0})$$

r = la distanza dell'elettrone dal nucleo

a_0 = raggio della prima orbita di Bohr (0,529 Å)

$$N = 1/\sqrt{\pi a_0^3}$$

$$\psi_{100}^2 = N^2 (e^{-2r/a_0}) = N^2 / (e^{2r/a_0})$$

Tutti i punti che hanno la stessa distanza dal nucleo hanno lo stesso valore di ψ_{100} e di ψ_{100}^2 cioè l'orbitale 1s ha simmetria sferica. In altre parole, le zone di uguale densità di probabilità sono rappresentate da superfici sferiche concentriche.

Espressione matematica della probabilità ψ_{100}^2

$$\psi_{100}^2 = N^2 \left(e^{-2r/a_0} \right) = N^2 / \left(e^{2r/a_0} \right)$$

Se si immagina l'elettrone dissolto in una nuvola di carica negativa attorno al nucleo, il valore di ψ^2 rappresenta anche la densità di carica in quel punto, densità che dipende dalla distanza r dal nucleo e che si annulla solo all'infinito. Solo quindi una superficie di raggio infinito raccoglie il 100% di densità elettronica. Si può però delimitare una superficie sferica, detta superficie limite dell'orbitale, in cui è racchiuso il 90% di densità elettronica.

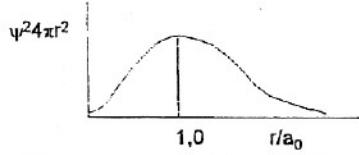
Espressione matematica della probabilità ψ_{100}^2

$$\psi_{100}^2 = N^2 \left(e^{-2r/a_0} \right) = N^2 / \left(e^{2r/a_0} \right)$$

Un altro modo di affrontare il problema è di calcolare la densità di probabilità radiale $\psi^2 4\pi r^2$

$\psi^2 4\pi r^2$ è la densità di probabilità radiale, cioè la densità di probabilità di trovare l'elettrone sulla superficie sferica di raggio r

Se si riporta la densità di probabilità radiale $\psi^2 4\pi r^2$ in funzione di r :



La distanza dal nucleo della superficie su cui vi è il massimo della densità di probabilità radiale è $0,529 \text{ \AA}$. In altre parole la superficie sferica di raggio $0,529 \text{ \AA}$ è la superficie su cui è massima la densità di probabilità di trovare l'elettrone.

Espressione matematica dell'orbitale 2s (ψ_{200}) e della probabilità ψ_{200}^2 :

$$\Psi_{200} = N(2-r/a_0)(e^{-r/2a_0})$$

$$\psi_{200}^2 = N^2(2-r/a_0)^2(e^{-r/2a_0})$$

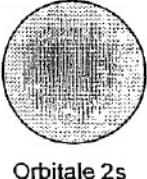
$$\text{Per } r = 2a_0, \psi_{200}^2 = 0$$

superficie nodale = superficie su cui si annulla l'autofunzione e su cui la densità di probabilità di trovare l'elettrone è nulla

Superfici limite per orbitali ns dell'atomo dell'idrogeno
($l=0$)

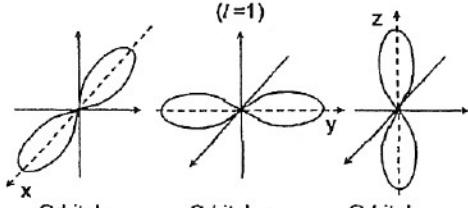


Orbitale 1s



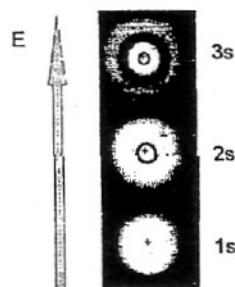
Orbitale 2s

Superfici limiti per orbitali p dell'atomo dell'idrogeno
($l=1$)



Ciascun orbitale p possiede un piano nodale passante per il nucleo

Significato dei numeri quantici caratterizzanti le autofunzioni ψ

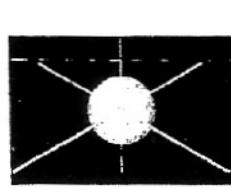


a) Il numero quantico principale n è in relazione con le dimensioni e l'energia dell'orbitale

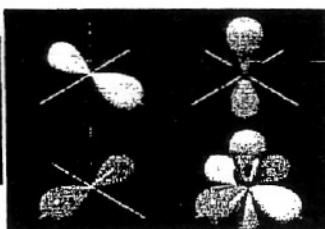
Significato dei numeri quantici caratterizzanti le autofunzioni ψ

b) Il numero quantico secondario l influenza la forma della regione di spazio occupata dall'elettrone (per $l=0$, orbitale di forma sferica, per $l=1$, orbitali con forma bilobata,...) e la degenerazione dell'orbitale

c) Il numero quantico magnetico m_l influenza gli orientamenti spaziali degli orbitali:

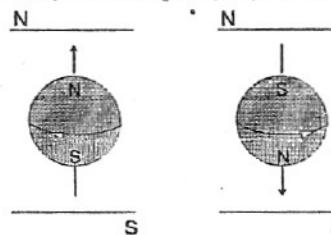


per $l = 0, m_l = 0$
(nessuna orientazione)



per $l = 1, m_l = +1, 0, -1$
(3 orbitali degeneri in tre direzioni)

Numero quantico m_s di spin per l'elettrone



Allo spin elettronico "quantizzato" sono associati numeri quantici di spin $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$

2.6 Atomi polielettronici

Negli atomi polielettronici il comportamento degli elettroni può venire descritto da orbitali simili a quelli dell'atomo H, indicati con ns , np , nd , ecc, in cui compare il valore Z della carica nucleare.

La differenza più importante consiste nel fatto che l'energia degli orbitali atomici non dipende solo da n , ma anche dal numero quantico l ; nell'ambito di uno strato l'energia degli orbitali aumenta con l'aumentare del numero quantico secondario l .

Esempio: un elettrone $2p$ ha una energia > di un $2s$, quella di un $3d$ > di un $3p$, $3p$ > $3s$

2.6.1. Principio di esclusione di Pauli

"un orbitale non può contenere più di due elettroni e questi devono avere spin opposto" oppure

"in un atomo non vi possono essere due elettroni con tutti i quattro numeri quantici n, l, m e m_s uguali".

I due elettroni a spin opposto si dicono accoppiati



49

2.6.1 Regola di Hund

Negli atomi polielettronici "gli orbitali degeneri vengono dapprima occupati tutti singolarmente da elettroni con spin parallelo (condizioni che soddisfano il minimo di energia) e solo successivamente da altri elettroni che si accoppiano con i precedenti".

Esempio:

- ① ① ○ 2 elettroni in orbitali di tipo p
- ① ① ① 3 elettroni in orbitali di tipo p
- ① ① ① 4 elettroni in orbitali di tipo p

50

2.6.2 Configurazioni elettroniche degli elementi della tavola periodica. Principio dell'Aufbau.

51

Ordine di successione delle energie degli orbitali nella fase di occupazione da parte degli elettroni

Valore di n	0	1	2	3
1	-1s			
2		-2s -2p		
3		-3s -3p	-3d	
4		-4s -4p	-4d -4f	
5		-5s -5p	-5d	-5f
6		-6s -6p	-6d -6f	
7		-7s -7p		

52

Ordine di occupazione degli orbitali

La successione corrisponde al seguente ordine:

$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d <$
 $< 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$ ecc.

N.B. Gli orbitali $(n-1)d$ sono ad energia maggiore degli orbitali ns, a causa del "maggior potere penetrante" di questi ultimi; gli ns, infatti, risentono maggiormente dell'aumento della carica nucleare, che porta ad un abbassamento della loro energia.

53

Configurazioni elettroniche degli elementi con numero atomico Z da 1 a 2

Z	1s
1 H	1s ¹ ①
2 He	1s ² ⑪

54

Configurazioni elettroniche degli elementi
con numero atomico Z da 3 a 10

Z		2s	2p
3	Li	[He]	(↑)
4	Be	[He]	(↓)
5	B	[He]	(↑) (↑)
6	C	[He]	(↓) (↑) (↑)
7	N	[He]	(↑) (↑) (↑) (↑)
8	O	[He]	(↓) (↑) (↑) (↑)
9	F	[He]	(↑) (↑) (↑) (↑)
10	Ne	[He]	(↓) (↑) (↑) (↑) (↑)

55

Configurazioni elettroniche degli elementi
con Z da 3 a 10 (* = stati eccitati)

Z		2s	2p
3	Li	[He]	(↑)
4	Be*	[He]	(↑) (↑)
5	B*	[He]	(↑) (↑) (↑)
6	C*	[He]	(↑) (↑) (↑) (↑)
7	N	[He]	(↑) (↑) (↑) (↑) (↑)
8	O	[He]	(↓) (↑) (↑) (↑) (↑)
9	F	[He]	(↑) (↑) (↑) (↑) (↑)
10	Ne	[He]	(↓) (↑) (↑) (↑) (↑) (↑)

56

Configurazioni elettroniche degli elementi
con Z da 11 a 18

Z		3s	3p
11	Na	[Ne]	(↑)
12	Mg	[Ne]	(↓)
13	Al	[Ne]	(↑) (↑)
14	Si	[Ne]	(↓) (↑) (↑)
15	P	[Ne]	(↓) (↑) (↑) (↑)
16	S	[Ne]	(↓) (↑) (↑) (↑) (↑)
17	Cl	[Ne]	(↓) (↑) (↑) (↑) (↑)
18	Ar	[Ne]	(↓) (↑) (↑) (↑) (↑)

57

Configurazioni elettroniche degli elementi
con Z da 11 a 18 (* = massima eccitazione)

Z		3s	3p	3d
11	Na	[Ne]	(↑)	
12	Mg*	[Ne]	(↑) (↑)	
13	Al*	[Ne]	(↑) (↑) (↑)	
14	Si*	[Ne]	(↑) (↑) (↑) (↑)	
15	P*	[Ne]	(↑) (↑) (↑) (↑) (↑)	
16	S*	[Ne]	(↑) (↑) (↑) (↑) (↑) (↑)	
17	Cl*	[Ne]	(↑) (↑) (↑) (↑) (↑) (↑)	
18	Ar	[Ne]	(↓) (↑) (↑) (↑) (↑)	

58

Configurazioni elettroniche degli elementi
con Z da 19 a 36
(riempimento degli orbitali 4s)

Z		3d	4s
19	K	[Ar]	(↑)
20	Ca	[Ar]	(↓)

59

(riempimento degli orbitali 3d)

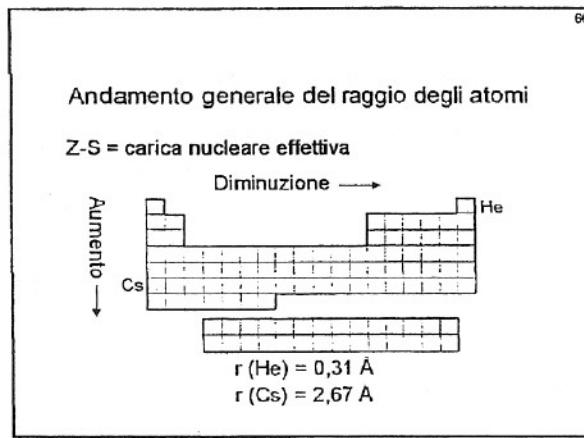
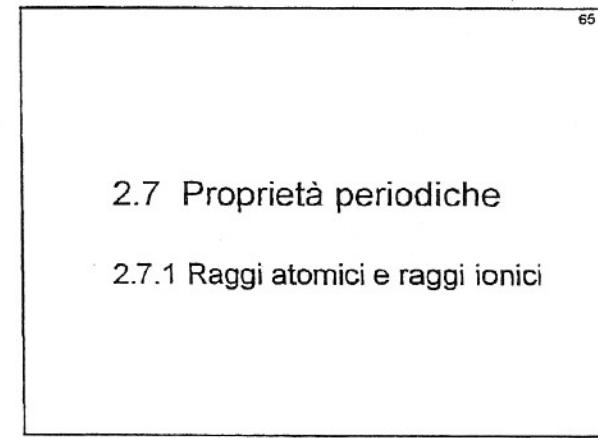
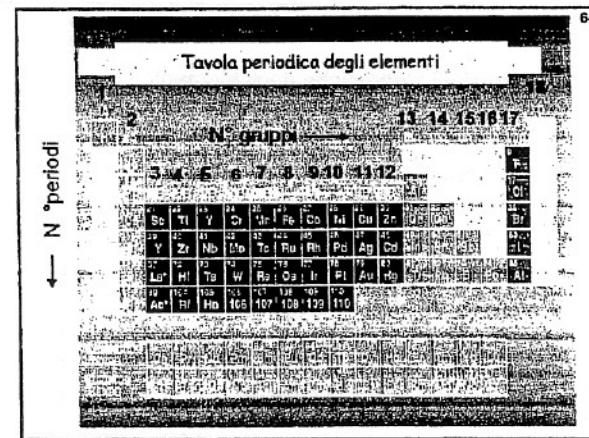
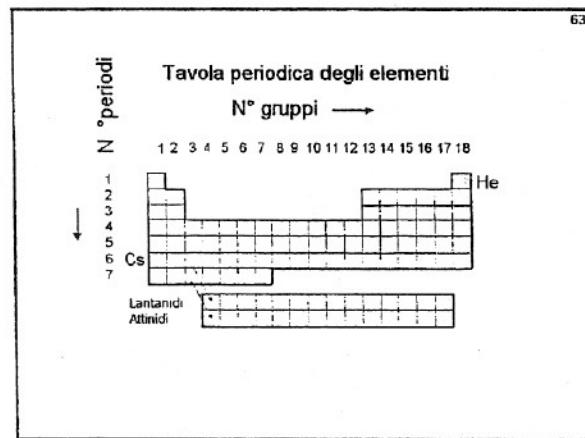
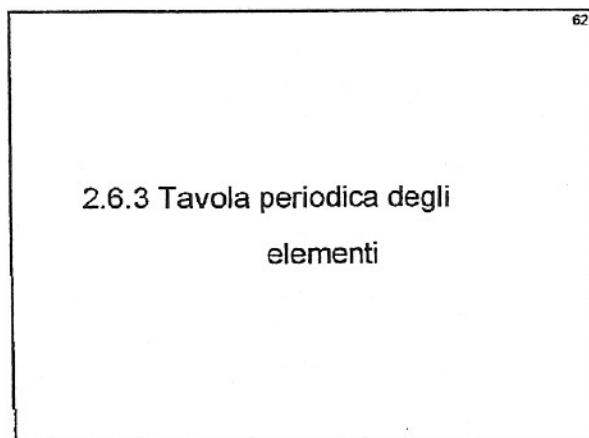
Z		3d	4s
21	Sc	[Ar]	(↑)
22	Ti	[Ar]	(↑) (↑)
23	V	[Ar]	(↑) (↑) (↑)
24	Cr	[Ar]	(↑) (↑) (↑) (↑) (↑)
25	Mn	[Ar]	(↑) (↑) (↑) (↑) (↑) (↑)
26	Fe	[Ar]	(↓) (↑) (↑) (↑) (↑) (↑)
27	Co	[Ar]	(↑) (↑) (↑) (↑) (↑) (↑)
28	Ni	[Ar]	(↓) (↑) (↑) (↑) (↑) (↑)
29	Cu	[Ar]	(↑) (↑) (↑) (↑) (↑) (↑) (↑)
30	Zn	[Ar]	(↓) (↑) (↑) (↑) (↑) (↑) (↑)

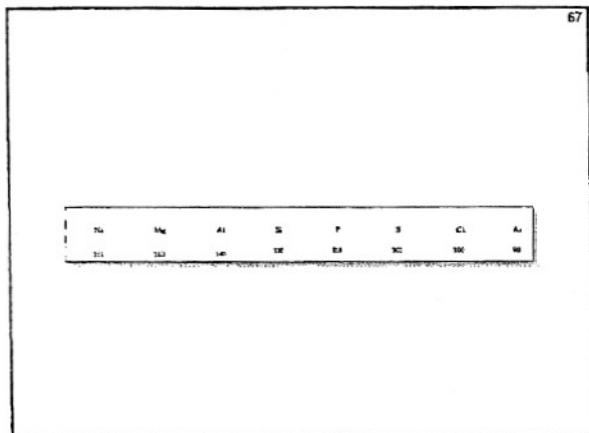
60

61

(riempimento degli orbitali 4p)

Z	3d	4s	4p
31 Ga	[Ar] 1↑ 1↓ 1↑ 1↓ 1↑	1↑	1↑
32 Ge	[Ar] 1↑ 1↓ 1↑ 1↓ 1↑	1↑	1↑ 1↑
33 As	[Ar] 1↑ 1↓ 1↑ 1↓ 1↑	1↑	1↑ 1↑ 1↑
34 Se	[Ar] 1↑ 1↓ 1↑ 1↓ 1↑	1↑	1↑ 1↑ 1↑
35 Br	[Ar] 1↑ 1↓ 1↑ 1↓ 1↑	1↑	1↑ 1↑ 1↑
36 Kr	[Ar] 1↑ 1↓ 1↑ 1↓ 1↑	1↑	1↑ 1↑ 1↑





68

I raggi degli ioni positivi sono minori dei raggi degli atomi da cui derivano

Esempio:

$$r(\text{Na}^+) = 0,97 \text{ \AA}$$

$$r(\text{Na}) = 1,90 \text{ \AA}$$

I raggi degli ioni negativi sono maggiori dei raggi degli atomi da cui derivano

Esempio:

$$r(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ \AA}$$

$$r(\text{Cl}) = 0,99 \text{ \AA}$$

69

2.7.2 Energie di ionizzazione

70

Energie di ionizzazione
I (kJ / mole)

$$\text{M(g)} + I_1 = \text{M}^+(g) + e^-$$

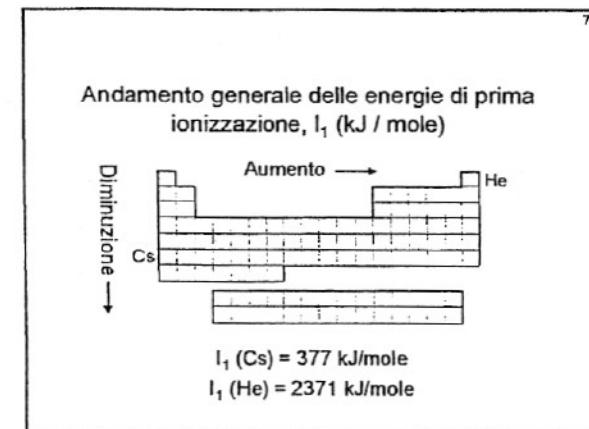
I_1 = energia di prima ionizzazione

$$\text{M}^+(g) + I_2 = \text{M}^{2+}(g) + e^-$$

I_2 = energia di seconda ionizzazione

$$\text{M}^{2+}(g) + I_3 = \text{M}^{3+}(g) + e^-$$

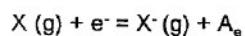
I_3 = energia di terza ionizzazione

$$I_3 > I_2 > I_1$$


72

2.7.3 Affinità elettronica

Affinità elettronica, A_e (kJ / mole)



A_e (energia ceduta)

L'energia ceduta porta segno negativo

Andamento generale dell'affinità elettronica (per un elettrone), A_e (kJ / mole)

Diventa sempre più negativa

$$A_e (\text{Cs}) = -45 \text{ kJ/mole}$$

$$A_e (\text{F}) = -328 \text{ kJ/mole}$$

卷之二

2.8 Tipi di elementi

Tipi di elementi

Metalli = elementi che hanno tendenza a perdere gli elettroni di valenza per dare ioni positivi (elementi eletropositivi), o meglio che hanno basse energie di ionizzazione.

Non metalli = elementi che tendono ad acquistare elettroni (elementi elettronegativi) e hanno alta affinità elettronica

Semimetalli = elementi con caratteristiche intermedie tra quelle dei metalli e dei non metalli

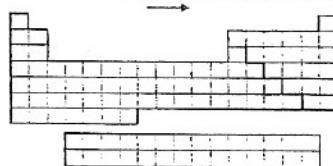
Suddivisione degli elementi della tavola periodica in:

metalli, non metalli e semimetalli

Aumento del carattere non metallico

Aumento del carattere metallico

Aumento del carattere metallico



Suddivisione elementi in metalli, non metalli, semimetalli

Aumento del carattere non metallico

Legame chimico

3 Legame chimico

1
Isomeri
(compensi con uguale formula bruta ma con diverso comportamento chimico e fisico)

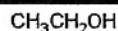
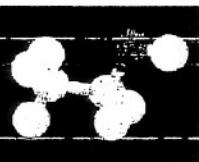
Alcol etilico Etere dimetilico

C2H6O
(formula bruta)

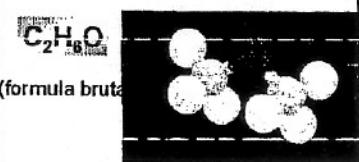
L'alcol etilico e l'etero dimetilico hanno proprietà chimiche e fisiche diverse

2
Isomeri
compensi con uguale formula bruta ma con diverso comportamento chimico e fisico

Alcol etilico

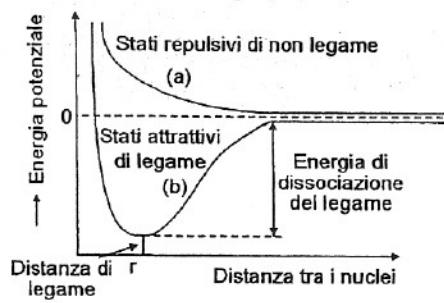


Etere dimetilico



3.1 Energia di legame

5
Curve di energia potenziale



6
Legge di Coulomb

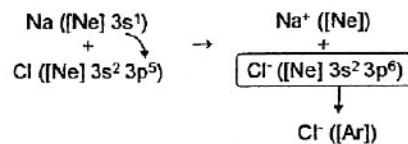
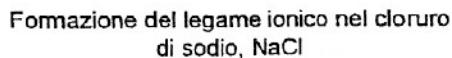
$$E = k \frac{q_1 q_2}{r} \quad K \text{ (costante fisica)}$$

Energia potenziale in gioco

- | | |
|---------|---|
| $E > 0$ | cioè assorbita, se q_1 e q_2 sono di segno uguale |
| $E < 0$ | cioè emessa, se q_1 e q_2 sono di segno contrario |

3.2 Legame ionico

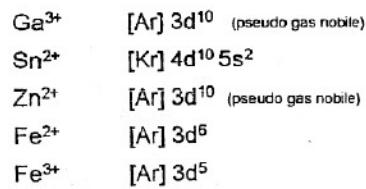
Il legame ionico è un legame di natura elettrostatica e si forma quando si combinano tra di loro due elementi diversi aventi, l'uno, una bassa energia di ionizzazione (quindi un elemento metallico fortemente eletropositivo) e, l'altro, una elevata affinità elettronica (quindi un elemento non metallico fortemente elettronegativo)



3.3 Legame covalente

3.3.1 Teoria a coppia di elettroni (teoria di Lewis)

Configurazioni elettroniche di alcuni ioni diverse da quelle di gas nobile

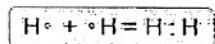


11

Legame covalente secondo l'ipotesi di Lewis

Secondo Lewis il legame covalente è dovuto alla condivisione tra due atomi di una o più coppie elettroniche, chiamate coppie elettroniche di legame, in modo che ciascun atomo raggiunga la configurazione di gas nobile

13
Legame covalente nella molecola H_2
secondo l'ipotesi di Lewis



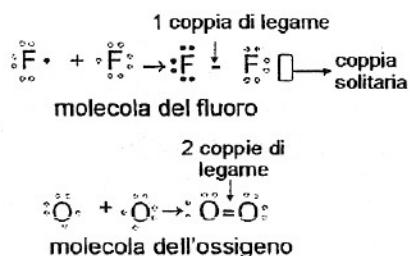
14
Simbologia di Lewis

H°	idrogeno	O°	ossigeno
Be°	berillio	F°	fluoro
Be°	berillio eccitato	Cl°	cloro
C°	carbonio	$Cl^{\circ\circ}$	cloro
C°	carbonio eccitato		
N°	azoto		

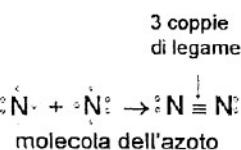
15
Regola dell'ottetto

Secondo la regola dell'ottetto gli atomi, escluso l'idrogeno, tendono a formare legami fino a raggiungere la configurazione stabile dei gas nobili, a otto elettroni.

16
Esempi di strutture di Lewis secondo la regola dell'ottetto in molecole omonucleari



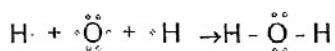
17
Esempi di strutture di Lewis secondo la regola dell'ottetto in molecole omonucleari



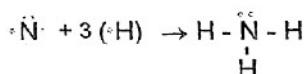
18
Esempi di strutture di Lewis secondo la regola dell'ottetto in molecole eteronucleari



Esempi di strutture di Lewis secondo la regola dell'ottetto in molecole eteronucleari

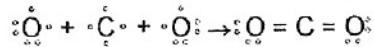


molecola dell'acqua

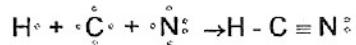


molecola dell'ammoniaca

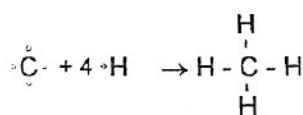
Formule di struttura di Lewis secondo la regola dell'ottetto



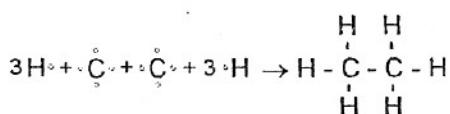
CO_2 (diossido di carbonio)



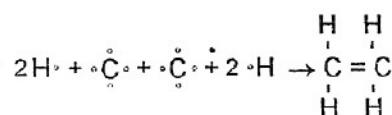
HCN (acido cianídrico)



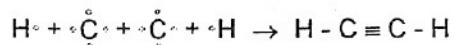
CH_4 (metano)



C_2H_6 (etano)

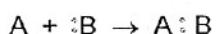


C_2H_4 (etene o etilene)

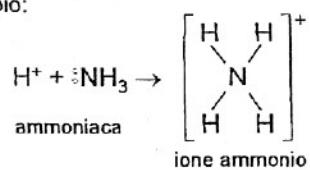


C_2H_2 (etino o acetilene)

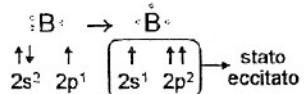
Legame covalente dativo



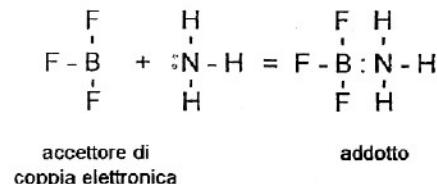
Esempio:



Violazione della regola dell'ottetto (per ottetto incompleto)

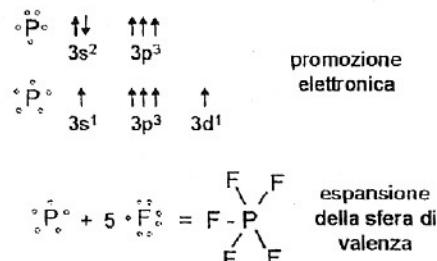


La deficienza elettronica conferisce alla molecola una grande reattività, dovuta alla tendenza di formare legami con specie in grado di cedere coppie elettroniche



2

Violazione della regola dell'ottetto in PF_5
(per espansione della sfera di valenza)



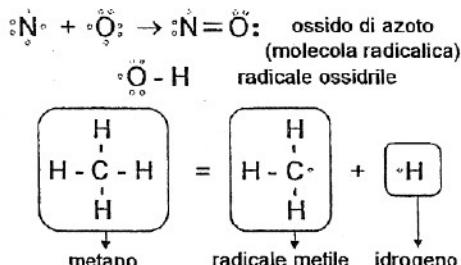
1

Violazione della regola dell'ottetto (per espansione della sfera di valenza)

Per espansione della sfera di valenza di un atomo si intende la sua possibilità di formare legami in modo da avere attorno più di otto elettroni

2

Violazione della regola dell'ottetto (elettroni a numero dispari)



1

Le specie molecolari con uno o più elettroni spaiali sono chiamate radicali liberi o semplicemente radicali.

1

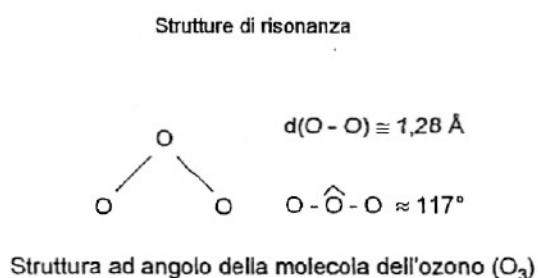
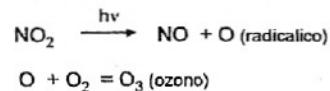
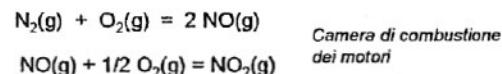
Quando in una specie chimica, atomica, ionica o molecolare, tutti gli elettroni sono accoppiati, gli effetti magnetici degli elettroni di ciascuna coppia si annullano vicendevolmente e la sostanza, detta diamagnetica, viene debolmente respinta da un campo magnetico

Se invece una specie chimica possiede elettroni spaiati è detta paramagnetica (cioè viene attratta da un campo magnetico esterno) poiché gli effetti magneticici dei singoli elettroni non si annullano vicendevolmente. Maggiore è il numero di elettroni spaiati, più forte è il paramagnetismo

Page 5

31
La molecola dell'ossigeno, O_2 , è paramagnetica. Il suo paramagnetismo, dovuto a due elettroni spaiati e non interpretabile con la teoria di Lewis, viene ben spiegato con la teoria dell'orbitale molecolare

32 Inquinamento da NO_2



34 Formula di Lewis dell' ozono (O_3) secondo la regola dell' ottetto



35 Formule in risonanza della molecola dell'ozono



stessa disposizione relativa degli atomi
diversa distribuzione degli elettroni

36 Formule in risonanza della molecola NO_2



La molecola NO_2 è paramagnetica

3.3.1a Legame covalente polare Elettronegatività

Formazione del legame covalente-polare

A - B Quando A e B hanno diversa tendenza ad attrarre gli elettroni di legame, cioè hanno una diversa elettronegatività, si ha uno spostamento del doppietto elettronico verso l'atomo più elettronegativo

$+δ -δ$	
$A - B$	μ (momento di dipolo)
	δ (eccesso di carica)
$\mu = \delta l$ (D)	l (distanza tra i nuclei)
$\overrightarrow{A - B}$	$1D = 3.33 \cdot 10^{-30} C m$ (Coulomb x metro)

Calcolo della percentuale di carattere ionico



$$\mu = \delta l / D \quad \mu \cdot l = \delta = 0.17 \cdot e$$

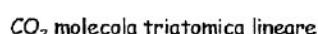
$$\text{H-Cl} \quad \% = [\mu / (e \cdot l)] \cdot 100$$

Momento dipolare totale in una molecola triatomica

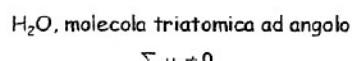
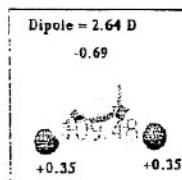
Molecola triatomica B - A - B

(a) lineare $B - A - B$ $\sum \mu_i = 0$

(b) ad angolo



-0.73 +1.46 -0.73



$$\sum \mu_i \neq 0$$

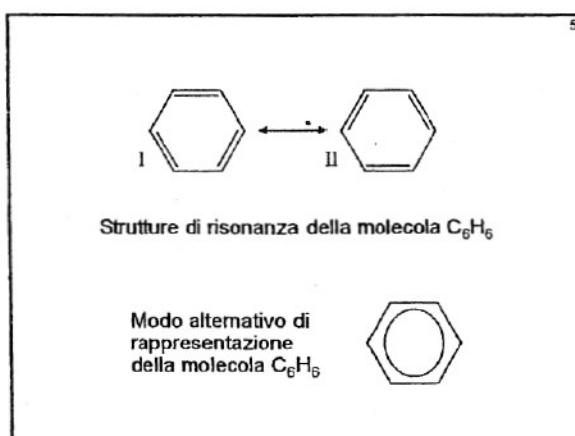
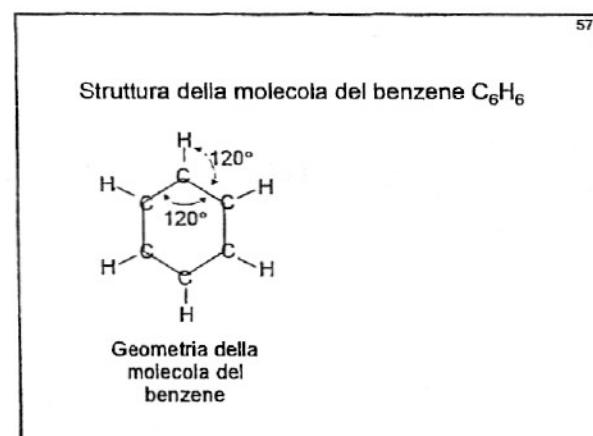
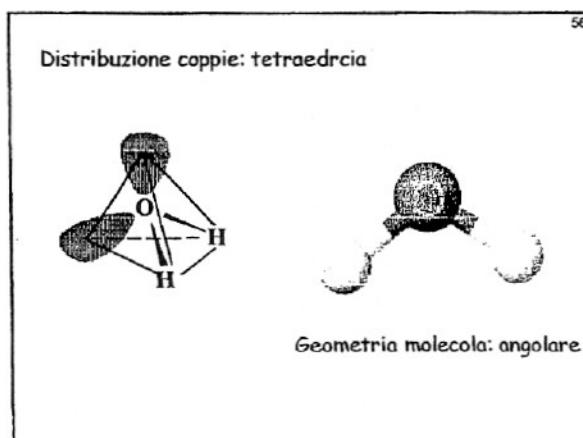
Differenza (Δ) di elettronegatività nella scala di Pauling

$$|X_A - X_B| \leq \mu_{AB}$$

55

Esempi di geometrie molecolari secondo la teoria VSEPR
(4 coppie)

Es.	Formula di Lewis	Nº coppie solitarie	Forma prevista	Angolo previsto
H ₂ O		2		<<109,5° (104,5°)
HCl		3		



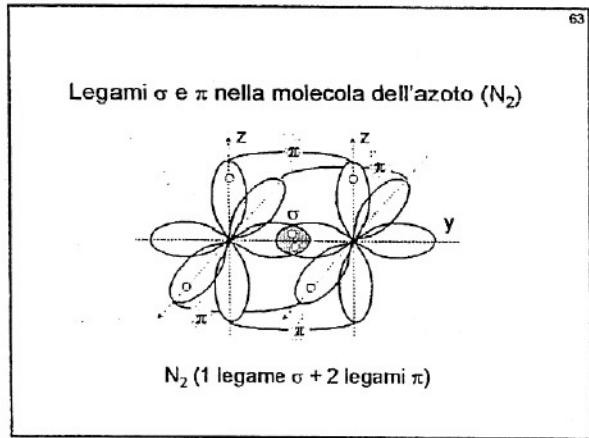
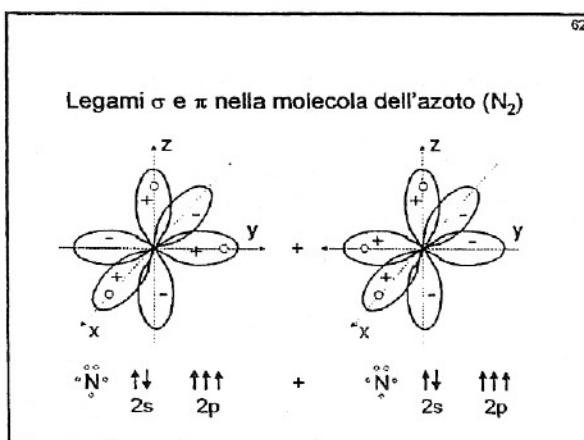
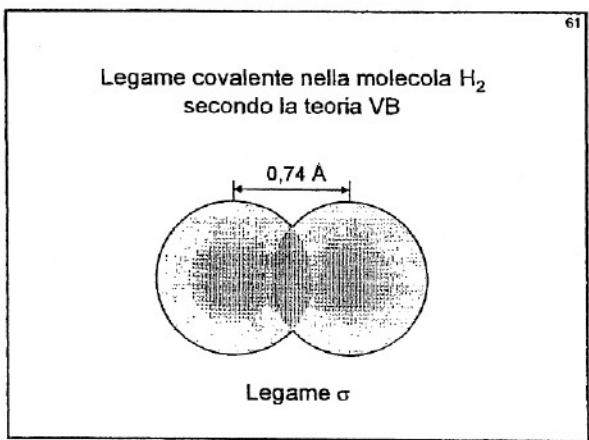
59

3.3.2 Cenni alla teoria del legame di valenza
(teoria VB)

60

La teoria del legame di valenza rappresenta una razionalizzazione della teoria di Lewis secondo la meccanica ondulatoria

Secondo la teoria VB gli orbitali atomici, con energie poco diverse, si sovrappongono e la direzione di massima sovrapposizione corrisponde alla direzione di legame



64

3.3.3 Cenni alla teoria
dell'orbitale molecolare
(teoria MO)

65

Teoria MO

(a) Come gli orbitali atomici sono funzioni matematiche che descrivono il comportamento di un elettrone in un atomo, così gli orbitali molecolari sono funzioni matematiche che descrivono il comportamento di un elettrone in una molecola; il loro quadrato corrisponde alla probabilità di trovare l'elettrone in determinate regioni di una molecola.

(b) Gli orbitali molecolari, nell'approssimazione più semplice di questa teoria, si ottengono con un procedimento matematico di combinazione lineare degli orbitali atomici

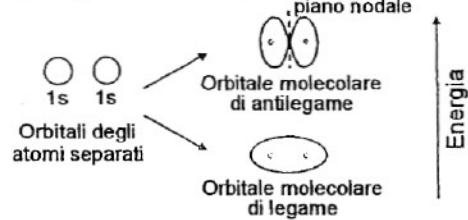
66

(c) Combinando linearmente due orbitali atomici si ottengono due orbitali molecolari:

- uno ad energia più bassa rispetto a quella degli orbitali atomici, chiamato orbitale molecolare di legame;
- un altro ad energia più elevata rispetto a quella degli orbitali atomici, chiamato orbitale molecolare di antilegame

Interazione di due atomi di idrogeno (molecola H₂) secondo la teoria MO

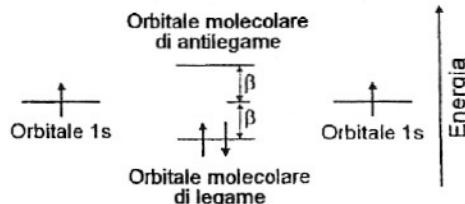
a) diagramma delle superfici limite piano nodale



67

Interazione di due atomi di idrogeno (molecola H₂) secondo la teoria MO

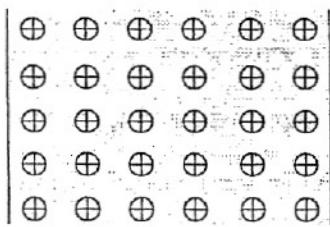
b) diagramma di occupazione degli orbitali



68

3.4 Legame metallico

Legame metallico secondo il modello a "mare di elettroni"



Reticolo metallico

71

3.4.1 Legame metallico secondo la teoria delle bande

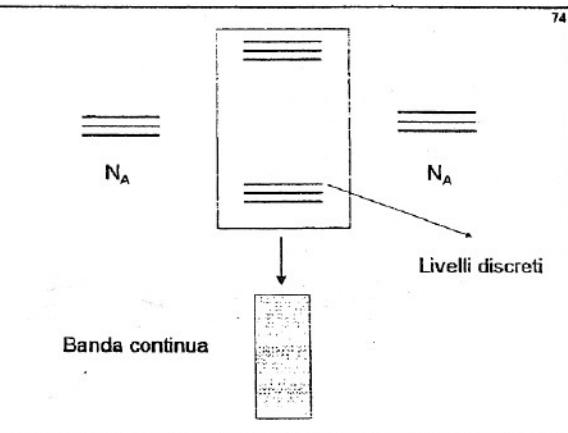
La teoria delle bande è una conseguenza diretta della teoria MO.

Quando la teoria MO viene applicata ad un numero N molto grande di atomi, a seguito dell'interazione dei vari orbitali atomici di valenza, si ottiene un numero N di orbitali molecolari ad energia ravvicinata; i livelli energetici degli orbitali molecolari si infittiscono tanto più quanto maggiore è il numero di orbitali atomici.

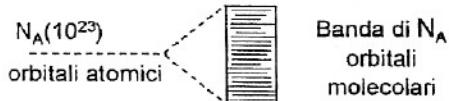
72

73 Teoria delle bande

Nel caso dei metalli dalla interazione di un numero di Avogadro (N_A) di orbitali atomici di valenza, si ottengono orbitali molecolari di energia talmente poco diversa da dar luogo a una banda praticamente continua di energia.



75 Formazione di una banda di energia



76 Teoria delle bande

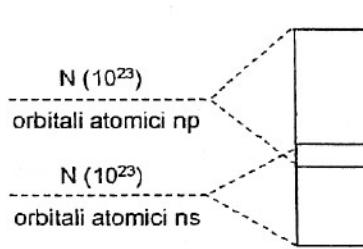
(a) La distribuzione degli elettroni in una banda avviene dapprima nei livelli energetici inferiori e poi, via via, in quelli superiori seguendo il principio di esclusione di Pauli.

77 Teoria delle bande

(b) Vi sono tante bande quanti sono gli orbitali atomici permessi negli atomi isolati. Quando sono interessati gli orbitali atomici di valenza, la banda è detta banda di valenza

(c) Se le energie degli orbitali atomici di partenza sono molto diverse, le bande di energia rimangono ben distinte; se le loro energie sono abbastanza vicine (es. banda 2s e 2p o 3s e 3p, ecc..) le bande si sovrappongono perdendo la loro individualità dando una unica banda

78 Sovrapposizione di bande

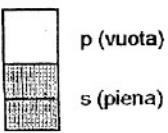


79 Condizione di conduzione elettrica

Per avere conduzione elettrica occorre che la banda di valenza, oppure la banda ottenuta da quella di valenza satura a cui si sono sovrapposte bande vuote, sia solo parzialmente occupata da elettroni: in tal caso si realizza una banda di conduzione



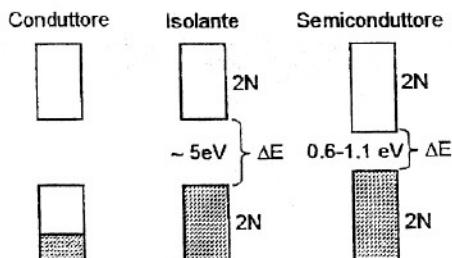
Li [He] 2s¹



Ca [Ar] 4s²

80 3.4.2 Conduttori, isolanti e semiconduttori (Si e Ge sono semiconduttori intrinseci)

81 Schema di occupazione (da parte degli elettroni di valenza) delle bande di energia



82 Relazione tra energia in eV e in kJ/mol

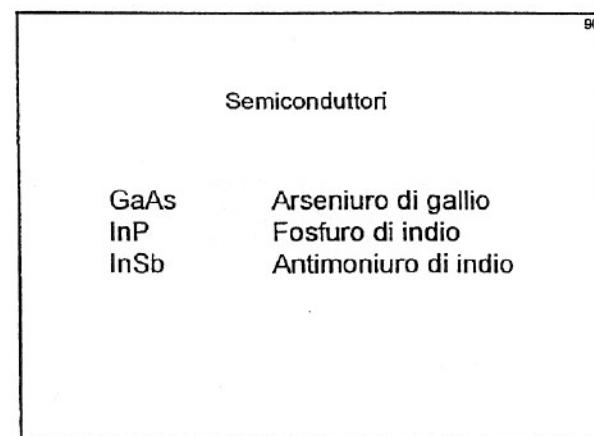
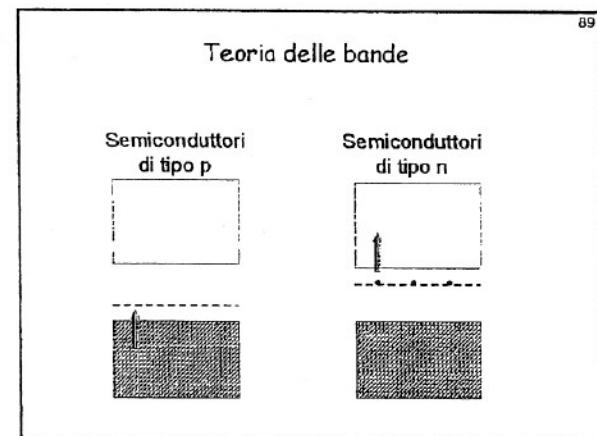
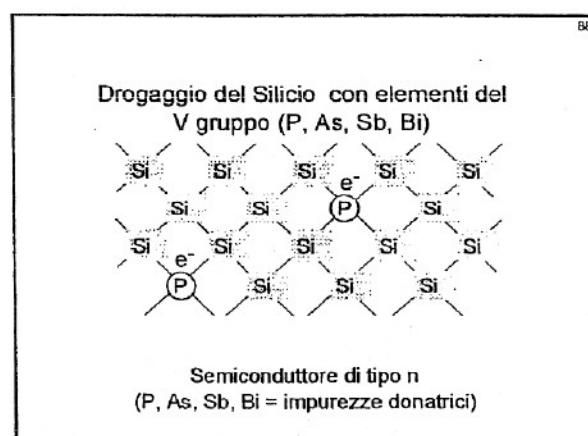
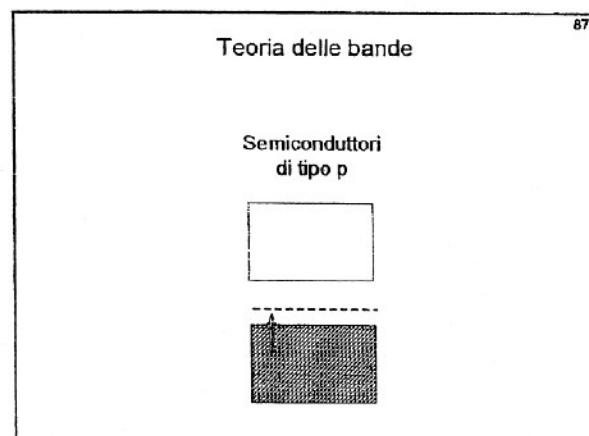
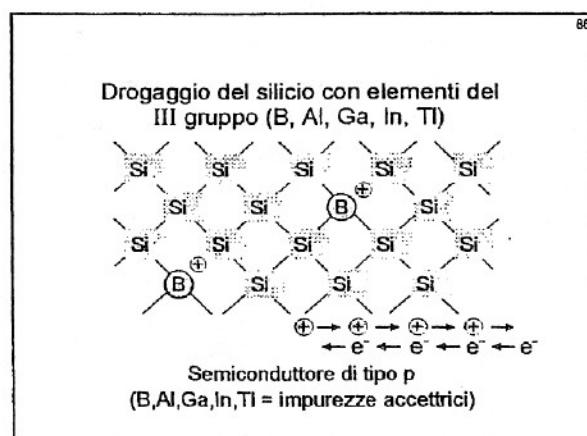
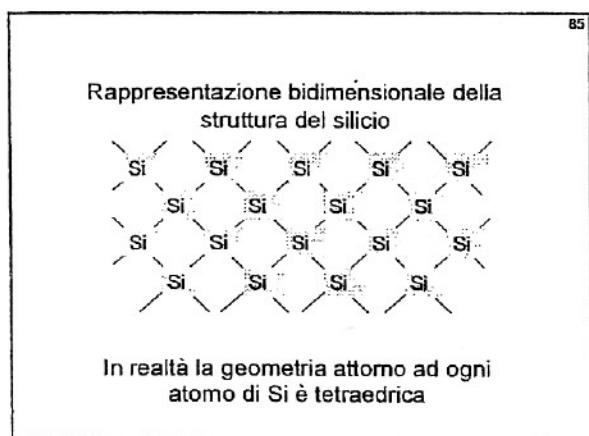
$$1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot \text{V} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1,602 \cdot 10^{-19} (\text{ J}) \cdot 6,022 \cdot 10^{23} (\text{ mole}^{-1}) = \\ = 9,6 \cdot 10^4 \text{ J mole}^{-1} \sim 100 \text{ kJ mole}^{-1}$$

$$1,0 \text{ eV} \approx 100 \text{ kJ/mol}$$

83 Con l'aumentare della temperatura la conducibilità elettrica aumenta nei semiconduttori e diminuisce nei conduttori metallici

84 3.4.3 Semiconduttori estrinseci (positivi e negativi)



3.4.5 Cenni ai superconduttori

Concetto di superconduttività

Il fenomeno della superconduttività si identifica con la resistenza nulla al passaggio della corrente elettrica. La temperatura al di sotto della quale si osserva tale fenomeno viene detta temperatura critica, T_c .

La scala assoluta delle temperature, in gradi Kelvin (K), è correlata alla scala relativa, in gradi Celsius ($^{\circ}\text{C}$), dalla relazione:

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

$$0 \text{ K} = -273,15 ^{\circ}\text{C}$$

Materiali superconduttori

1986

Ossido misto di Ba, La e Cu con $T_c = 35 \text{ K}$

1987

Ossido misto di Ba, Y e Cu con $T_c = 90 \text{ K}$

Sostanze superconduttrici

T_c / K

$\text{La}_{2-x} \text{Ba}_x \text{Cu O}_4$ ($x \approx 0,15$)	35
$\text{Y Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-x}$ ($x \leq 0,1$)	90
$\text{Bi}_2 \text{Sr}_2 \text{Ca Cu}_2 \text{O}_8$	90
$\text{Tl}_2 \text{Ba}_2 \text{Ca}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{10}$	125

3.5 Legami deboli

Tipi di interazioni

Valore approssimato
dell'energia
(kJ/mole) (kcal/mole)

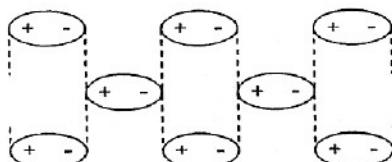
Interazioni di legame chimico: (a) Legame ionico (b) Legame covalente	100 - 1000	24 - 240
	100 - 1000	24 - 240

Interazioni deboli: (a) Forze di van der Waals (b) Legame di idrogeno	0,1 - 10	$2,5 \cdot 10^{-2} - 2,5$
	10 - 40	2,5 - 10

97
**3.5.1 Interazioni dipolari
o forze di van der Waals**

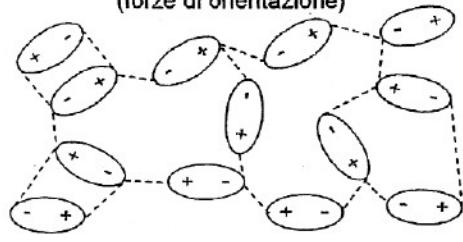
(sono di natura essenzialmente elettrostatica)

98
**Forze di van der Waals dipolo - dipolo
(forze di orientazione)**



Allineamento di molecole polari

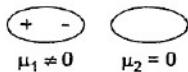
99
**Forze di van der Waals dipolo - dipolo
(forze di orientazione)**



Disposizione più perturbata di molecole polari

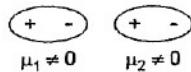
100
**Forze di van der Waals
dipolo - dipolo indotto (forze di induzione)**

Condizione iniziale



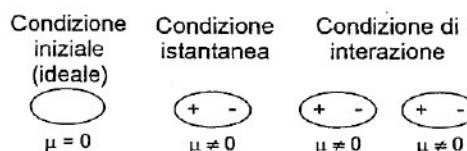
HCl H₂

Condizione di
induzione



HCl H₂

101
**Forze di van der Waals
dipolo istantaneo - dipolo istantaneo
(forze di dispersione)**



Es. H₂, F₂, Cl₂, Br₂, I₂

102
**Energia potenziale attrattiva delle forze di
van der Waals (forze a corto raggio)**

$$E = -C / r^6$$

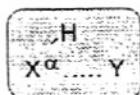
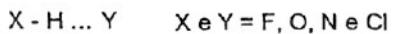
r = distanza tra le molecole

C è una costante che dipende dal tipo di
interazione

3.5.2 Legame di idrogeno

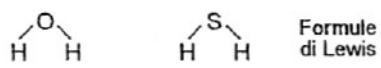
(interazione debole che si verifica quando un atomo di idrogeno si interpone tra due atomi fortemente elettronegativi e generalmente piccoli come F, O, N)

Rappresentazione del legame di idrogeno



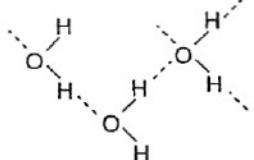
Diversi stati di aggregazione a temperatura ambiente dovuta ai legami di idrogeno:

H_2O liquida H_2S gassoso

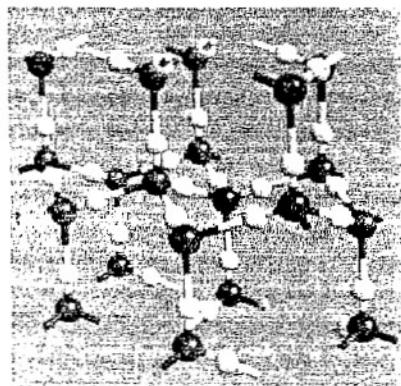
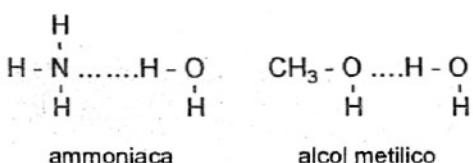


Formule di Lewis

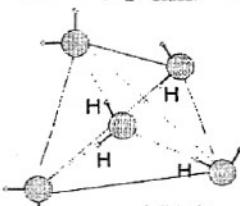
Associazione molecolare nell' H_2O liquida



Solubilità nell'acqua di composti contenenti O, N e F dovuta ai legami di idrogeno



Struttura "aperta" del ghiaccio con $d(H_2O_{solida}) < d(H_2O_{liquida})$



$$d(H_2O_{solida}) = 0,9163 \text{ g/cm}^3$$

$$d(H_2O_{liquida}) = 1,000 \text{ g/cm}^3$$

Nomenclatura dei composti inorganici e reazioni chimiche

4 Nomenclatura dei composti inorganici e reazioni chimiche

4.1 Numero di ossidazione

Numero di ossidazione (n.o.) o stato di ossidazione rappresenta la carica assunta effettivamente o formalmente da un atomo quando, a seguito della formazione dei legami, assume una nuova configurazione elettronica, diversa da quella che aveva allo stato di atomo non legato

Nel caso dei composti ionici, il n.o. degli elementi costituenti è uguale alla carica ionica

n.o. di alcuni atomi coinvolti in legami ionici

	n.o.	n.o.
NaCl ($\text{Na}^+ \text{Cl}^-$)	+1(Na)	-1(Cl)
CaF_2 ($\text{Ca}^{2+} 2\text{F}^-$)	+2(Ca)	-1(F)
Na_2SO_4 ($2\text{Na}^+ \text{SO}_4^{2-}$)	+1(Na)	-2(SO_4^{2-})
[-2 = n.o. (S) + 4 n.o. (O)]		

Nel caso di composti covalenti polari, si assume come n.o. di un atomo interessato nel legame covalente la carica che l'atomo avrebbe se il legame fosse ionico, a seguito dell'attribuzione delle coppie elettroniche di legame all'atomo più elettronegativo

n.o. di alcuni atomi coinvolti in legami covalenti

	Formula di Lewis	n.o.	n.o.
Acido cloridrico, HCl	H:Cl	-1(Cl)	+1(H)
Acqua, H_2O	H:O:H	-2(O)	+1(H)
Acqua ossigenata, H_2O_2	H:O:O:H	-1(O)	+1(H)
Idrogeno, H_2	H:H	0(H)	0(H)
Ossido di fluoro, F_2O	F:O:F	-1(F)	+2(O)

Un elemento viene considerato tanto più ossidato quanto più elevato è il suo n.o.

Regole per la determinazione del numero
di ossidazione

n.o.

- 1) Atomi di una qualsiasi specie chimica allo stato elementare (Es. He, H₂, N₂, P₄, S₈, ...): 0
- 2) In tutti i loro composti gli elementi del gruppo 1 (metalli alcalini); gli elementi del gruppo 2 (metalli alcalino-terrosi): +1 +2
- 3) L'idrogeno nei suoi composti: solo negli idruri dei metalli del gruppo 1 e 2 (LiH, NaH, MgH₂, CaH₂, ...): +1 -1

7

Regole per la determinazione del numero
di ossidazione

n.o.

- 4) Nei suoi composti l'ossigeno: eccetto che
 - (a) nei perossidi (H₂O₂): -1
 - (b) nei superossidi (KO₂): -1/2
 - (c) nel fluoruro di ossigeno (F₂O): +2
- 5) Gli alogeni (elementi del gruppo 17) nei loro composti binari (alogenuri): -1
- 6) Per qualsiasi elemento allo stato di ione monoatomico n.o. = carica ione

8

Regole per la determinazione del numero
di ossidazione

n.o.

- 7) La sommatoria Σ dei n.o. degli elementi presenti è:

- (a) in una molecola neutra: 0
- (b) in uno ione poliatomico tipo SO₄²⁻: -2

9

Esempi di determinazione del n.o.

Sostanza

H ₂ SO ₄	2 (+1) + n.o. (S) + 4 (-2) = 0
(acido solforico)	n.o. (S) = + 8 - 2 = + 6
K ₂ Cr ₂ O ₇	2 (+1) + 2 n.o. (Cr) + 7 (-2) = 0
(bicromato potassico)	n.o. (Cr) = (+ 14 - 2) / 2 = + 6
Na ₂ CO ₃	2 (+1) + n.o. (C) + 3 (-2) = 0
(soda Solvay)	n.o. (C) = 6 - 2 = 4

10

Esempi di determinazione del n.o.

Sostanza

MnO ₄ ⁻	n.o. (Mn) + 4 (-2) = -1
(ione permanganato)	n.o. (Mn) = - 1 + 8 = + 7
PO ₄ ³⁻	n.o. (P) + 4 (-2) = -3
(ione ortofosfato)	n.o. (P) = - 3 + 8 = + 5

11

4.2 Classificazione e nomenclatura dei principali composti inorganici

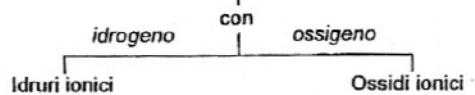
4.2.1 Idruri e ossidi

Idruri = composti binari degli elementi con l'idrogeno

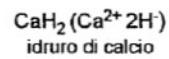
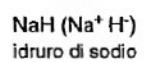
Ossidi = composti binari degli elementi con l'ossigeno

13

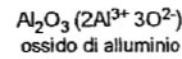
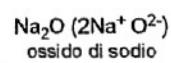
Composti binari dei Metalli



Es.:

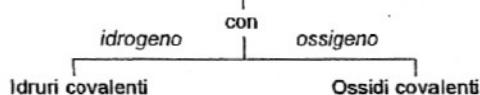


Es.:



14

Composti binari dei Non Metalli



15

Nomenclatura degli idruri covalenti

(a) Alcuni idruri covalenti hanno nomi d'uso. Es.:
 CH_4 metano NH_3 ammoniaca H_2O acqua

(b) Altri aventi carattere acido (acidi = donatori di ioni H^+ o protoni) sono chiamati idracidi

Nomenclatura tradizionale

HF (aq)	acido fluoridrico
HCl (aq)	acido cloridrico
HBr (aq)	acido bromidrico
HI (aq)	acido iodidrico
H_2S (aq)	acido solfidrico
HCN (aq)*	acido cianidrico

16

Nomenclatura degli idruri covalenti

Nomenclatura moderna

HF (aq)	fluoruro di idrogeno
HCl (aq)	cloruro di idrogeno
HBr (aq)	bromuro di idrogeno
HI (aq)	ioduro di idrogeno
H_2S (aq)	solfuro di idrogeno
HCN (aq)*	cianuro di idrogeno

17

Nomenclatura degli ossidi ionici e covalenti

1) Esempi di nomenclatura moderna

CaO	ossido di calcio	Al_2O_3	triossido di dialluminio
N_2O	ossido di diazoto	CO_2	biossalido di carbonio
NO_2	biossalido di azoto	P_2O_5	pentaossalido di difosforo

2) Esempi alternativi di nomenclatura moderna (notazione di Stock)

FeO	ossido di ferro (II)	Fe_2O_3	ossido di ferro (III)
NO	ossido di azoto (II)	NO_2	ossido di azoto (IV)

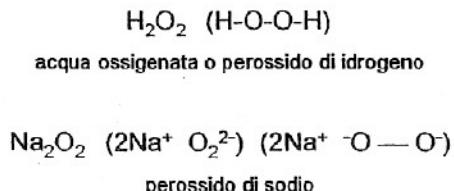
Nomenclatura degli ossidi ionici e covalenti

3) Esempi di nomenclatura tradizionale

Cu_2O	ossido rameoso	CuO	ossido rameico
SO_2	anidride solforosa	SO_3	anidride solforica
Cl_2O	anidride ipoclorosa	Cl_2O_3	anidride clorosa
Cl_2O_5	anidride clorica	Cl_2O_7	anidride perclorica

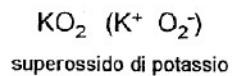
Perossidi

Esempi:



Superossidi

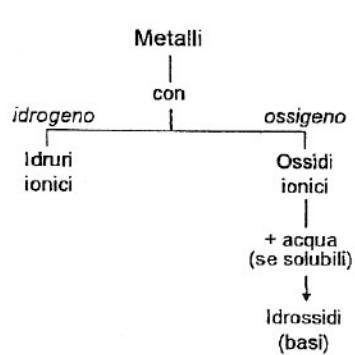
Esempio:



4.2.2 Idrossidi e ossoacidi

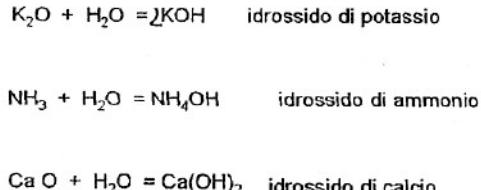
Idrossidi = composti ternari costituiti da ioni metallici positivi e da ioni negativi OH^-

Ossoacidi (acidi ossigenati) = composti covalenti ternari formati da idrogeno, ossigeno e da un non metallo



Idrossidi

Esempi:

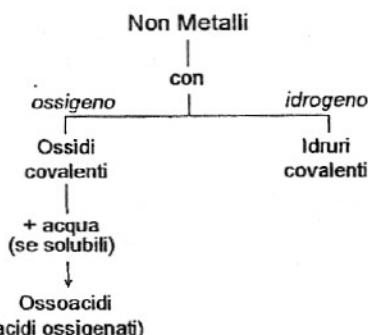


25
Idrossidi

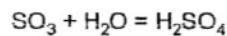
Esempi:

KOH ($\text{K}^+ \text{OH}^-$)	idrossido di potassio
NH_4OH ($\text{NH}_4^+ \text{OH}^-$)	idrossido di ammonio
Ca(OH)_2 ($\text{Ca}^{2+} 2\text{OH}^-$)	idrossido di calcio
Fe(OH)_2 ($\text{Fe}^{2+} 2\text{OH}^-$)	idrossido di ferro (II) (idrossido feroso)
Fe(OH)_3 ($\text{Fe}^{3+} 3\text{OH}^-$)	idrossido di ferro (III) (idrossido ferrico)

26
Non Metalli



27
Reazione formale per ottenere gli acidi



acido solforico



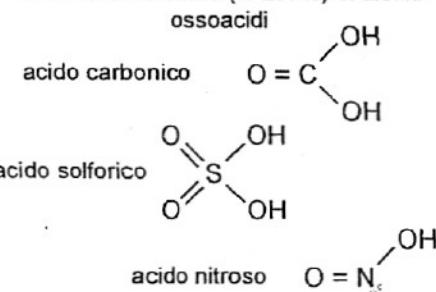
acido carbonico

28
Nomenclatura di alcuni ossoacidi

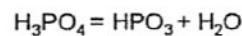
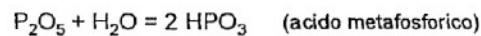
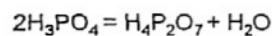
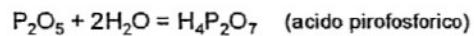
Nomencl. tradizionale

H_2CO_3	acido carbonico
H_2SO_3	acido solforoso
H_2SO_4	acido solforico
HNO_2	acido nitroso
HNO_3	acido nitrico
HClO	acido ipocloroso
HClO_2	acido cloroso
HClO_3	acido clorico
HClO_4	acido perchlorico

29
Formule di struttura (di Lewis) di alcuni ossoacidi



30
Diversi ossoacidi con lo stesso n.o. del non metallo



4.2.3 Sali

Salì = composti generalmente a carattere ionico, costituiti da ioni metallici positivi e da ioni negativi ottenuti sottraendo uno o più protoni (H^+) alle molecole di acidi ossigenati o di idracidi

Nomenclatura di sali derivati da idracidi

Desinenza	Acido -idrico	Sale -uro
	<i>nomenclatura tradizionale</i>	<i>nomenclatura moderna</i>
NaCl	cloruro di sodio	cloruro di sodio
FeCl ₂	cloruro ferroso	cloruro di ferro (II) o dcloruro di ferro
FeCl ₃	cloruro ferrico	cloruro di ferro (III) o tricloruro di ferro

Nomenclatura di sali derivati da ossoacidi

Desinenza	Acido -ico	Sale -ato
	-oso	-ito
Con eventuale utilizzo dei prefissi ipo- e per-		
<i>nomenclatura tradizionale</i>		
NaClO ₃	clorato di sodio	
KNO ₂	nitrito di potassio	
Mg(NO ₃) ₂	nitrato di magnesio	
CaSO ₄	solfato di calcio	

Nomenclatura di sali derivati da ossoacidi

	<i>nomenclatura tradizionale</i>
K ₂ CO ₃	carbonato di potassio
KHCO ₃	bicarbonato di potassio (carbonato acido di potassio)
Ca(HCO ₃) ₂	bicarbonato di calcio (carbonato acido di calcio)

Metalli
con
idrogeno
idruri
ionici

ossigeno
Ossidi
ionici

+ acqua
(se solubili)

↓
Idrossidi
(basi)

+
acido

↓
Sali

Non Metalli
con
ossigeno

Ossidi
covalenti

+ acqua
(se solubili)

↓
Ossoacidi

+
base

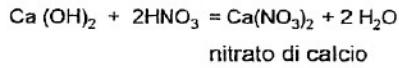
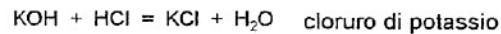
idracidi

+
base

35

Sali

Esempi:



4.2.4 Ioni

37

Nomenclatura degli ioni

a) Per gli ioni positivi monoatomici, si usa sia la nomenclatura moderna che quella tradizionale:

Fe^{2+}	ione ferro (II)	ione ferroso
Fe^{3+}	ione ferro (III)	ione ferrico

b) Per gli ioni positivi poliatomici, si usa il suffisso -onio:

H_3O^+	ione ossonio o idronio
NH_4^+	ione ammonio

c) Per gli ioni negativi monoatomici, si usa il suffisso -uro, ad eccezione per lo ione O^{2-} , che è chiamato ione ossido:

Cl^-	ione cloruro
S^{2-}	ione solfuro
HS^-	ione idrogenosolfuro

d) Per gli ioni negativi derivati da ossoacidi, si usa lo stesso tipo di nomenclatura tradizionale usata per i sali corrispondenti:

ClO^-	ione ipoclorito
SO_4^{2-}	ione sulfato
NO_2^-	ione nitrito

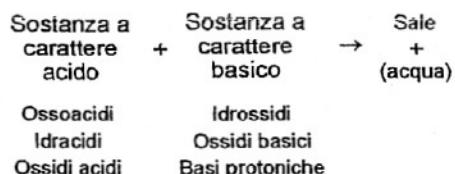
4.3 Reazioni chimiche

39

4.3.1 Reazioni acido-base o di salificazione

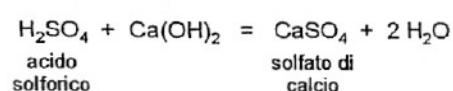
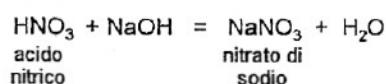
Reazioni di salificazione

40



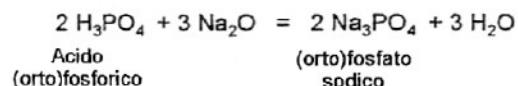
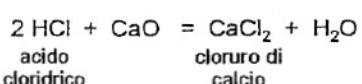
Reazioni di salificazione

1) Reazioni tra un acido (ossoacido o idracido) ed un idrossido:



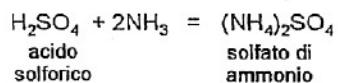
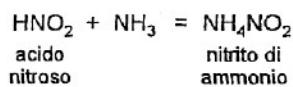
Reazioni di salificazione

2) Reazioni di salificazione tra un acido ed un ossido basico:



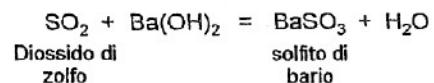
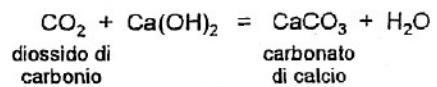
Reazioni di salificazione

3) Reazioni di salificazione tra un acido e basi protoniche (come NH_3):



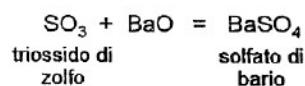
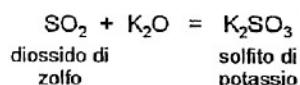
Reazioni di salificazione

4) Reazioni di salificazione tra un ossido acido ed un idrossido:

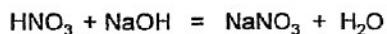


Reazioni di salificazione

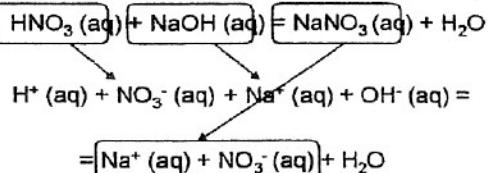
5) Reazioni di salificazione tra un ossido acido ed un ossido basico:



4.3.1a Equazioni molecolari e ioniche

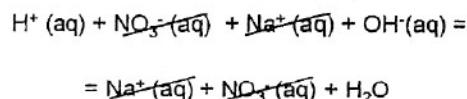


Equazione molecolare



Equazione ionica

Equazioni ionica



Equazione ionica netta

(reazione di neutralizzazione)

Comportamento dei semimetalli

con

Ossigeno

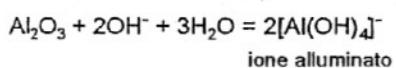
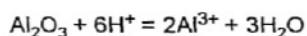
Ossidi anfoteri

con

Page 1

— — — — —

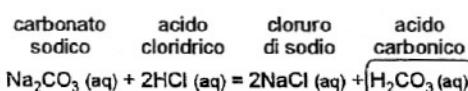
Esempio di comportamento di un ossido anfotero



4.3.2 Reazioni di scambio

(Reazioni che comportano lo scambio di porzioni delle sostanze reagenti; se le sostanze reagenti sono composti in soluzione, le parti scambiate sono rappresentate da ioni positivi (cationi) e ioni negativi (anioni)

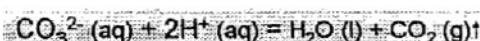
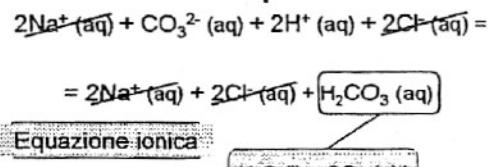
Reazioni di scambio fra sali e acidi



Equazione molecolare

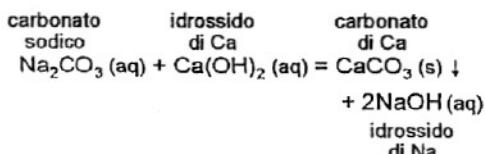


Reazioni di scambio fra sali e acidi



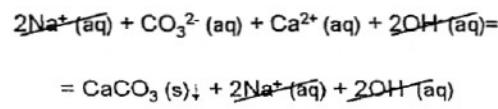
Equazione ionica netta

Reazioni di scambio fra sali e basi

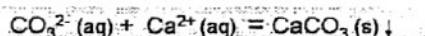


Equazione molecolare

Reazioni di scambio fra sali e basi



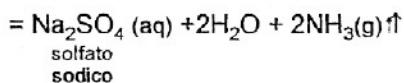
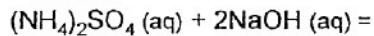
Equazione ionica



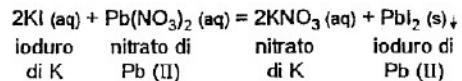
Equazione ionica netta

55 Reazioni di scambio fra sali e basi

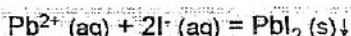
solfato
ammonico



56 Reazioni di scambio fra sali e sali

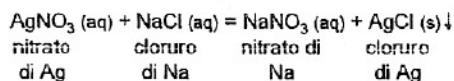


Equazione molecolare



Equazione ionica

57 Reazioni di scambio fra sali e sali



Equazione molecolare



Equazione ionica

58 4.3.3 Reazioni di ossido-riduzione
(Reazioni redox)

59 Processi di ossido-riduzione (o redox)

Ossidazione

perdita di elettroni = aumento del n.o.

Riduzione

acquisto di elettroni = diminuzione del n.o.

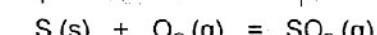
Riducente (perde elettroni = aumento del n.o.) → Forma ossidata

Forma (acquista elettroni = diminuisce il n.o.)
ridotta ← Ossidante

60 Reazioni di ossido riduzione

1) Reazioni di combustione

ossidazione



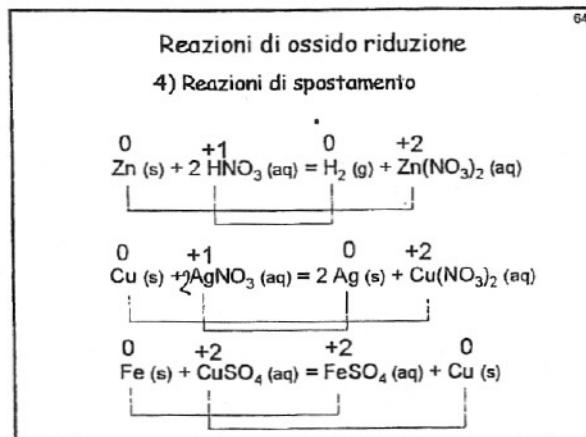
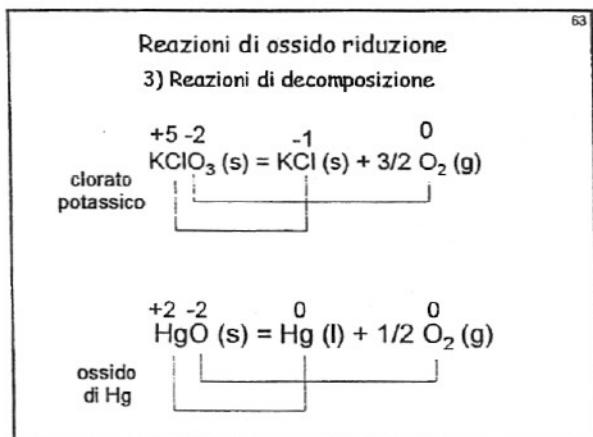
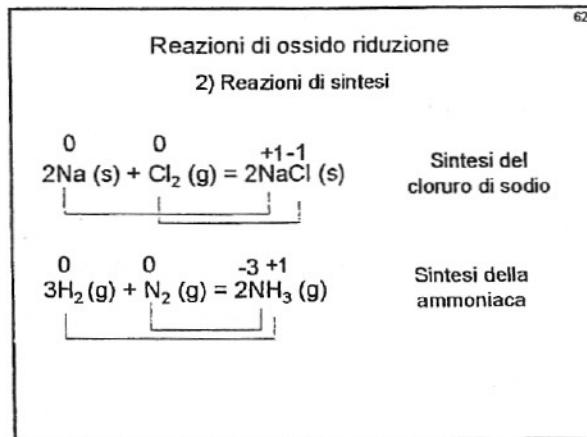
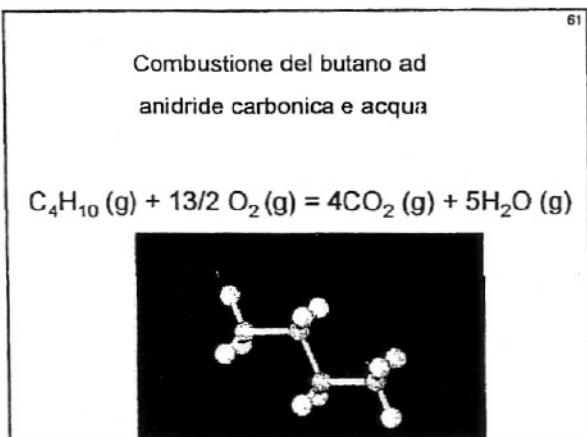
agente
riducente agente
ossidante

n.o. = 0 n.o. = 0

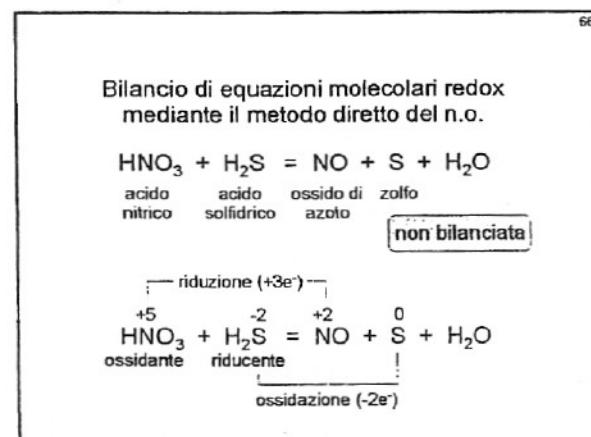
n.o. = +4

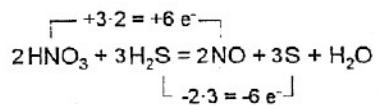
n.o. = -2

riduzione

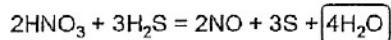


65
4.3.3a Bilanciamento delle reazioni redox

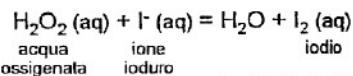




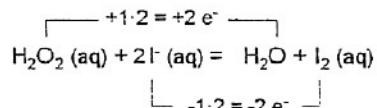
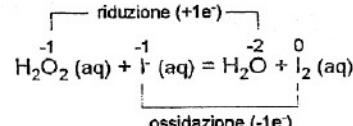
Bilancio massa



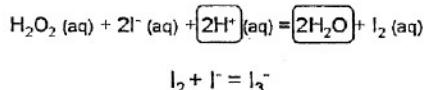
Bilanciamento di equazioni ioniche redox mediante il metodo diretto del N.O.



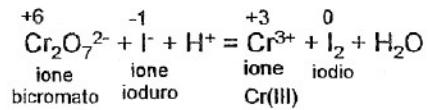
Amb. acido (non bilanciata)



Bilancio massa

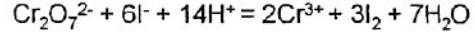
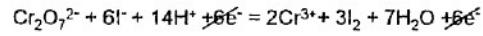
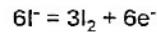
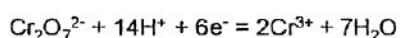
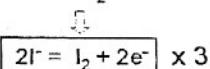
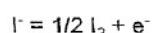
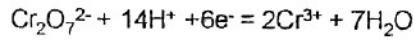


Bilancio di equazioni ioniche redox mediante il metodo delle semireazioni

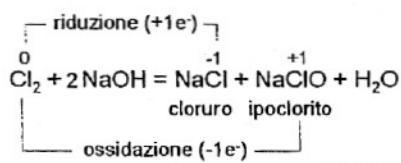


Elettroni messi in gioco da una molecola di bicromato: 6

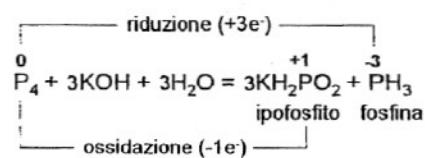
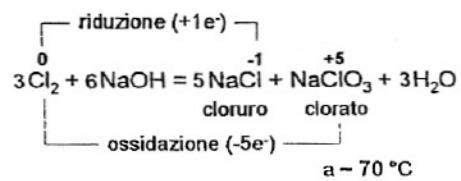
Elettroni messi in gioco da uno ione ioduro: 1



73
4.3.3b Reazioni di disproporzionamento
o di dismutazione



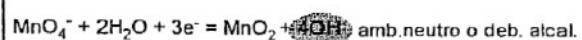
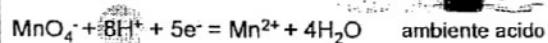
a freddo



76
Agenti ossidanti e riducenti più
comuni

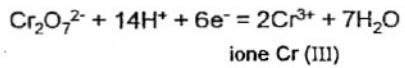
77
Agenti ossidanti più comuni

Semireazioni di
riduzione dello ione
permanganato MnO_4^-



78
Agenti ossidanti più comuni

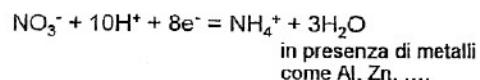
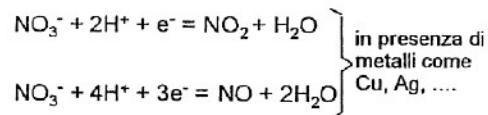
Semireazioni di riduzione $Cr_2O_7^{2-}$ ione
bicromato



amb. acido

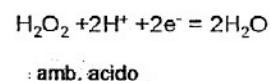
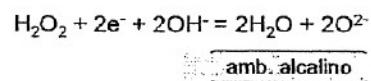
79 Agenti ossidanti più comuni

Semireazioni di riduzione $\boxed{\text{HNO}_3}$ acido nitrico



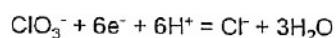
80 Agenti ossidanti più comuni

Semireazioni di riduzione $\boxed{\text{H}_2\text{O}_2}$ acqua ossigenata



81 Agenti ossidanti più comuni

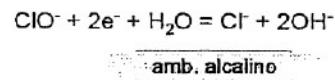
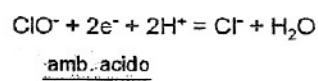
Semireazioni di riduzione $\boxed{\text{ClO}_3^-}$ ione clorato



amb. acido

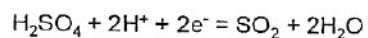
82 Agenti ossidanti più comuni

Semireazioni di riduzione $\boxed{\text{ClO}^-}$ ione ipoclorito



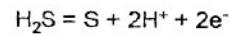
83 Agenti ossidanti più comuni

Semireazioni di riduzione $\boxed{\text{H}_2\text{SO}_4}$ acido solforico

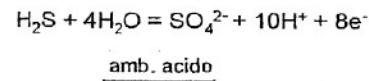


84 Agenti riducenti più comuni

Semireazioni di ossidazione $\boxed{\text{H}_2\text{S}}$ acido solfidrico



amb. acido



85

Agenti riducenti più comuni

Semireazioni di ossidazione $\boxed{\text{SO}_2}$ anidride solforosa

$$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$$

amb. acido

86

Agenti riducenti più comuni

Semireazioni di ossidazione $\boxed{\text{SO}_3^{2-}}$ ione solfito

$$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$$

amb. acido

87

Agenti riducenti più comuni

Semireazioni di ossidazione metalli tipo Al, Zn, ...

$$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$$

$$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$$

88

Agenti riducenti più comuni

Semireazioni di ossidazione $\boxed{\text{Sn}^{2+}}$ ione stannoso

$$\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$$

Semireazioni di ossidazione $\boxed{\text{Fe}^{2+}}$ ione ferroso

$$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$$

89

Agenti riducenti più comuni

Semireazioni di ossidazione $\boxed{\text{H}_2\text{O}_2}$ acqua ossigenata

$$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$$

amb. alcalino

$$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$$

amb. acido

90

Agenti riducenti più comuni

Semireazioni di ossidazione $\boxed{\text{I}^-}$ ione ioduro

$$2\text{I}^- = \text{I}_2 + 2\text{e}^-$$

Semireazioni di ossidazione $\boxed{\text{NO}_2^-}$ ione nitrito

$$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$$

amb. acido



Stato gassoso

5. Stato Gassoso

5.1 Proprietà dei gas

Bassa viscosità
Mancanza di forma propria e volume proprio
Alta comprimibilità
Completa miscibilità tra di loro
Esercitano una pressione sulle pareti a contatto

5.2 Equazione dei gas perfetti

(Caratteristiche di un gas perfetto)

- (a) Molecole puntiformi (volume delle particelle costituenti trascurabile rispetto al volume occupato dal gas)
- (b) Forze intermolecolari nulle
- (c) Urto perfettamente elastici

Equazione caratteristica dei gas perfetti

$$PV = nRT$$

P = Pressione

V = Volume

T = Temperatura

R = costante dei gas

n = numero di moli

Unità di misura della pressione

(a) atmosfere (atm)

1 atm = 760 torr

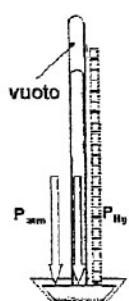
1 atm = 760 mmHg

$$P = g \cdot h \cdot d$$

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{Hg} = 13,5951 \text{ g/cm}^3 \\ g = 9,80665 \text{ m s}^{-2} \\ h_{Hg} = 760 \text{ mm} \end{array} \right.$$

$$(b) Pascal (Pa) = N/m^2$$

$$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ kPa}$$



Unità di misura della temperatura

T(K) = temperatura in gradi Kelvin

t (°C) = temperatura in gradi Celsius

$$T(K) = t(°C) + 273,15$$

$$0(K) = -273,15 °C$$

7 Equazione caratteristica dei gas perfetti

$$PV = nRT$$

Valori di R

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1(\text{atm}) \cdot 22,414 (\text{dm}^3)}{1(\text{mole}) \cdot 273,15 (\text{K})} = 0,0821 \cdot \text{atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$R = \frac{101,325 (\text{kPa}) \cdot 22,414 (\text{dm}^3)}{1(\text{mole}) \cdot 273,15 (\text{K})} = 8,31 \cdot \text{kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8 Valori di R

$$R = 8,31 \cdot \text{kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{kPa} \cdot \text{dm}^3 = 10^3 \cdot \text{N/m}^2 \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}^3 = \text{N} \cdot \text{m} = \text{Joule}$$

$$R = 8,31 \text{ Joule} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(1 \text{ cal} = 4,18 \text{ Joule})$$

$$R = 1,98 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

9 Espressione alternativa della legge dei gas

(1) Condizioni iniziali

$$P_1 V_1 = n_1 RT_1$$

(2) Condizioni finali

$$P_2 V_2 = n_2 RT_2$$

$$n_1 = n_2$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

10 5.3 Leggi semplici dedotte dalla equazione dei gas perfetti

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Trasformazioni isoterme
(T=costante)

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$
$$P = C/V$$

Trasformazioni isocore
(V=costante)

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2$$
$$P = C' T$$

Trasformazioni isobariche
(P=costante)

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2$$
$$V = C'' T$$

$$P_A V_A = n_A R T_A \quad P_B V_B = n_B R T_B$$

Alle stesse condizioni di P, V, T:

$$n_A = n_B$$

Legge di Avogadro

5.4 Applicazioni dell'equazione dei gas perfetti

Equazione dei gas ideali

$$PV = nRT$$

$$n = \frac{w}{M} \quad \left\{ \begin{array}{l} w = \text{grammi di gas} \\ M = \text{massa molare del gas} \end{array} \right.$$

$$PV = \frac{w}{M} RT$$

$$PV = \frac{w}{M} RT$$

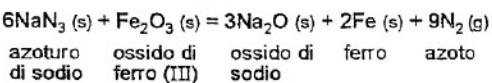
(a) Calcolo della massa molare $M = w R T / (P V)$

(b) Dipendenza della densità di un gas da P e T $d = w / V = P M / R T$

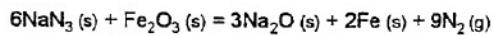
(c) Relazione tra la densità di due gas nelle stesse condizioni di P e T $d_1 / d_2 = M_1 / M_2$
densità relativa

(d) Uso dell'equazione dei gas in calcoli stechiometrici sulle reazioni

Es: Gli air-bag sono gonfiati con azoto, N_2 , prodotto nella reazione chimica:



$$\left. \begin{array}{l} V = 80 \text{ dm}^3 \text{ di } N_2 \\ t = 20^\circ C \\ P = 750 \text{ mmHg} \end{array} \right\} \text{Gas azoto richiesto}$$



Quanti grammi di NaN_3 ?

$$n(N_2) = (PV)/(RT) =$$

$$\frac{(750/760)\text{atm} \cdot 80 \text{ dm}^3}{0,0821 \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot K^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}} = 3,28 \text{ moli}$$

$$n(NaN_3) = (6/9) n(N_2)$$

$$n(NaN_3) = (6/9) 3,28 = 2,19 \text{ moli}$$

$$2,19 \text{ moli} \cdot 65,01 \text{ g/mole} = 142,4 \text{ g di } NaN_3$$

5.5 Miscele gassose. Legge di Dalton e di Amagat

19 Legge di Dalton delle pressioni parziali

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B + \dots = \sum P_i$$

$$\left. \begin{array}{l} P_A = n_A (RT/V_{\text{tot}}) \\ P_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} (RT/V_{\text{tot}}) \end{array} \right\} \frac{P_A}{P_{\text{tot}}} = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} = x_A$$

x_A = frazione molare

Legge di Amagat dei volumi parziali

$$V_{\text{tot}} = V_A + V_B + \dots = \sum V_i$$

$$\left. \begin{array}{l} V_A = n_A (RT/P_{\text{tot}}) \\ V_{\text{tot}} = n_{\text{tot}} (RT/P_{\text{tot}}) \end{array} \right\} \frac{V_A}{V_{\text{tot}}} = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} = x_A$$

$$\frac{P_A}{P_{\text{tot}}} = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} = x_A$$

$$\frac{V_A}{V_{\text{tot}}} = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} = x_A$$

$$\frac{P_A}{P_{\text{tot}}} = \frac{V_A}{V_{\text{tot}}} = x_A$$

$$P_A = X_A \cdot P_{\text{tot}} \quad V_A = X_A \cdot V_{\text{tot}}$$

21 Applicazione delle leggi di Dalton e di Amagat

Composizione % in volume dell'aria :

78% di N₂, 21% di O₂
0,93 Ar, 0,07% di CO₂

Pressione barometrica :

750 mmHg

22 Le pressioni parziali dei singoli gas ($P_t = 750$ mmHg) si ottengono nel modo seguente :

$$x_A = \frac{V_A}{V_{\text{TOT}}}$$

$$\downarrow$$

$$x(N_2) = 78 / 100 = 0,78$$

$$x(O_2) = 21 / 100 = 0,21$$

$$x(Ar) = 0,93 / 100 = 0,0093$$

$$x(CO_2) = 0,07 / 100 = 0,0007$$

$$P_A = x_A \cdot P_{\text{tot}}$$

$$P(N_2) = 0,78 \cdot 750 = 585 \text{ mmHg}$$

$$P(O_2) = 0,21 \cdot 750 = 157,5 \text{ mmHg}$$

$$P(Ar) = 0,0093 \cdot 750 = 6,975 \text{ mmHg}$$

$$P(CO_2) = 0,0007 \cdot 750 = 0,525 \text{ mmHg}$$

$$P_{\text{TOT}} = 585 + 157,5 + 6,975 + 0,525 = 750 \text{ mmHg}$$

23 5.6 Legge della diffusione dei gas
(legge di Graham)

$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{t_B}{t_A} = \frac{\sqrt{M_B}}{\sqrt{M_A}} = \frac{\sqrt{d_B}}{\sqrt{d_A}}$$

$$v_A = (M_B / M_A)^{1/2} v_B$$

25
Applicazione della legge della diffusione di Graham

Applicazione numerica : calcolo della velocità di diffusione di un gas rispetto ad un altro

$$v_A = (M_B / M_A)^{1/2} v_B$$
$$v(H_2) = [M(O_2) / (M(H_2))]^{1/2} v(O_2) =$$

$$= (32 \text{ g mole}^{-1} / 2 \text{ g mole}^{-1})^{1/2} v(O_2) = 4 v(O_2)$$

26
5.8 Cenni alla liquefazione dei gas e alla temperatura critica dei gas

27
Per ogni gas esiste una temperatura, chiamata temperatura critica T_c , al di sopra della quale non è possibile liquefare un gas per compressione

28
La temperatura critica T_c è indicativa dell'intensità delle forze attrattive intermolecolari.

Se queste forze sono molto deboli (elio e idrogeno) la T_c è molto bassa e la liquefazione è un processo molto difficile; se invece le forze intermolecolari sono significative (diossido di carbonio e acqua) la T_c è moderatamente elevata ed il processo di liquefazione è meno difficile

29
Temperatura critica (T_c) di alcuni gas

Gas	$T_c / ^\circ\text{C}$	P_c / atm
He	-268	2,3
H ₂	-240	12,8
N ₂	-147	33,5
O ₂	-119	49,7
CO ₂	31	72,8

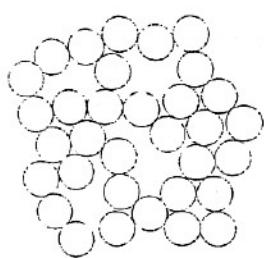
Stato liquido

6. Stato Liquido

6.1 Proprietà dei liquidi

- a) Volume proprio ma non forma propria
- b) Ordine a "corto raggio" e disordine "a lungo raggio"

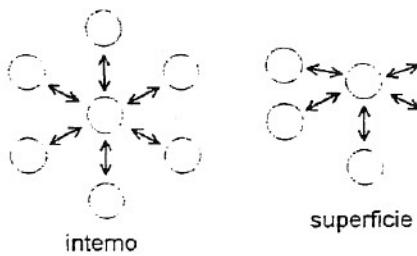
Struttura idealizzata di un liquido



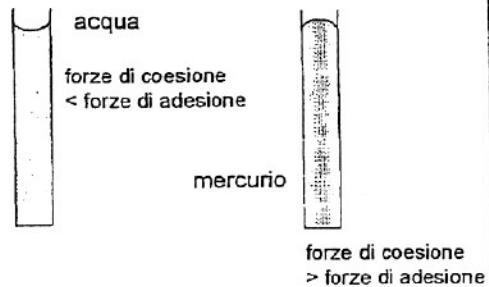
Proprietà dei liquidi

- c) Densità minore (di poco) di quella dei solidi
- d) Scarsa comprimibilità
- e) Isotropia (proprietà fisiche uguali in tutte le direzioni)
- f) Viscosità (resistenza al flusso) influenzata dalla massa molare e dalle forme delle molecole
- g) Diffusione ed espansione (minori di quelle dei gas)
- h) Contrazione della superficie fino al minimo rapporto superficie/volume

Forze intermolecolari in un liquido

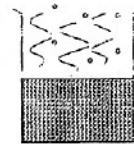


i) Capacità o meno di bagnare le superfici a contatto



7 6.2 Evaporazione di un liquido e tensione di vapore

8
Evaporazione: passaggio dallo stato liquido allo stato gassoso



Possano sfuggire dalla superficie di un liquido e passare alla fase gassosa (vapore) solo le molecole che hanno sufficiente energia per vincere le forze attrattive intermolecolari e quindi una energia cinetica uguale o superiore ad un valore minimo di fuga

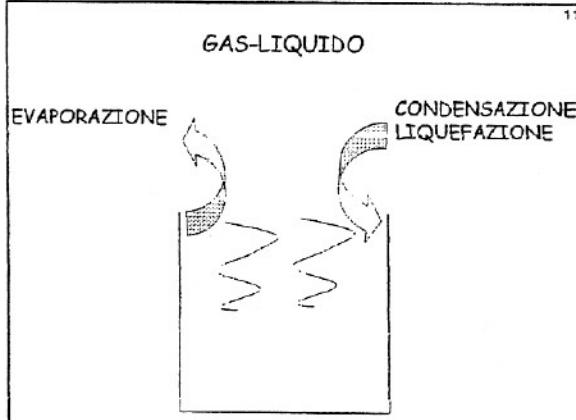
9
Il fenomeno dell' evaporazione, aumenta con l'aumentare della temperatura.

Si chiama entalpia molare di evaporazione, ΔH_{vap} , l'energia che occorre fornire ad una mole di liquido perché evapori a temperatura costante.

10 Enthalpie molari di vaporizzazione di alcuni liquidi

$\Delta H_{\text{vap}} / \text{kJ mol}^{-1}$

Acqua (H_2O)	41.67
Alcol etilico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	35.58
Benzene (C_6H_6)	30.75
Tetracloruro di carbonio (CCl_4)	30.00
Cloroformio (CHCl_3)	29.37
Etere etilico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)	25.98

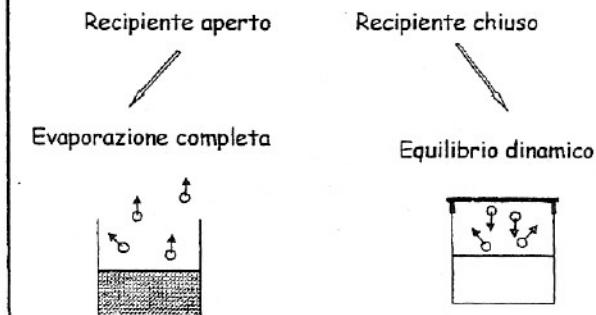


11 Relazione tra entalpia di condensazione ed entalpia di evaporazione

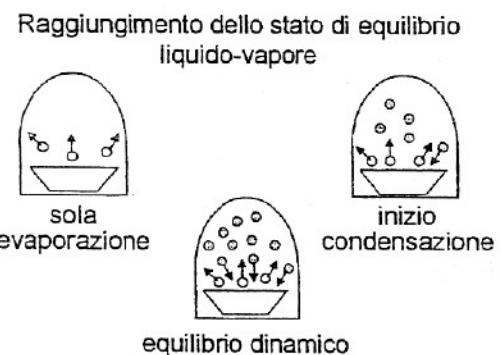
$$\Delta H_{\text{condensazione}} = -\Delta H_{\text{vap}}$$

Poiché l'evaporazione comporta l'allontanamento delle particelle a più elevata energia cinetica, l'energia cinetica media diminuisce e diminuisce la temperatura del liquido:
un liquido evaporando si raffredda

13



14



15

Se l'evaporazione avviene in un recipiente aperto, il contatto termico con l'esterno mantiene costante la temperatura del liquido e l'evaporazione del liquido, in tempi più o meno lunghi, è completa.

Se l'evaporazione, a temperatura costante, avviene in un recipiente chiuso in cui è presente spazio libero, il liquido evaporà solo fino a quando si raggiunge un equilibrio dinamico o stato di equilibrio.

16

La pressione esercitata dal vapore in equilibrio dinamico con il suo liquido è detta tensione di vapore.

17

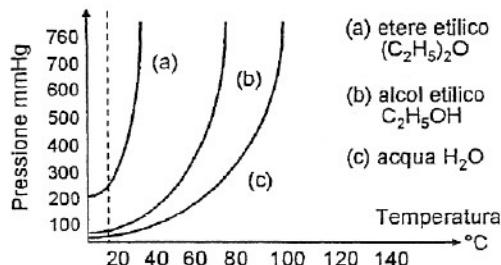
Dipendenza della tensione di vapore di un liquido dalla temperatura

$$P = C e^{(-\Delta H_{vap} / RT)} \quad (\text{a pressione costante})$$

$$P = C / e^{(\Delta E_{vap} / RT)} \quad (\text{a volume costante})$$

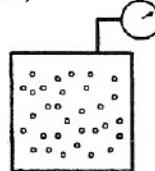
18

19 Curve delle tensioni di vapore di alcuni liquidi



20 Umidità relativa percentuale (u%)
(nell'aria o in un'altra miscela di gas)

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{aria}} + P_{\text{vapore}}$$



$$u \% = \left(\frac{P_{H_2O}}{P^{\circ}_{H_2O}} \right) 100$$

P_{H_2O} = pressione parziale del vapore acqueo nell'aria ad una certa T

$P^{\circ}_{H_2O}$ = tensione di vapore dell'acqua a quella T

21 Esempio: se in una giornata primaverile la temperatura è di 25 °C e la pressione parziale del vapore acqueo nell'aria è 17,2 torr, sapendo che alla stessa temperatura la tensione di vapore dell'acqua è di 23,8 torr l'umidità % (u%) è data da:

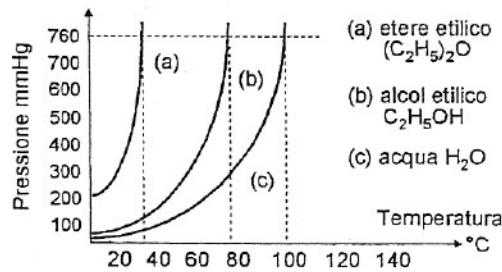
$$u \% = \left(\frac{P_{H_2O}}{P^{\circ}_{H_2O}} \right) 100 = \\ (17,2 / 23,8) \cdot 100 = 72,3\%$$

22 6.3 Ebollizione di un liquido

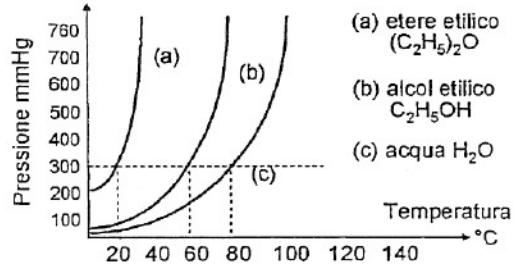
La temperatura di ebollizione di un liquido è la temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido uguaglia quella dell'ambiente

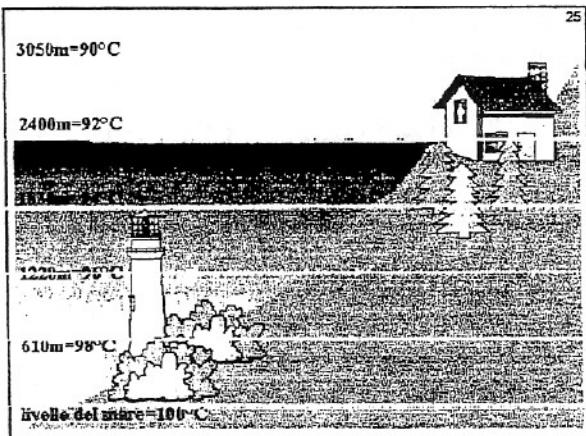
Se la pressione è di 1 atm si parla di temperatura di ebollizione normale.

23 Punti di ebollizione normali



24 Variazione dei punti di ebollizione con la pressione





6.4 Sublimazione, Fusione e solidificazione

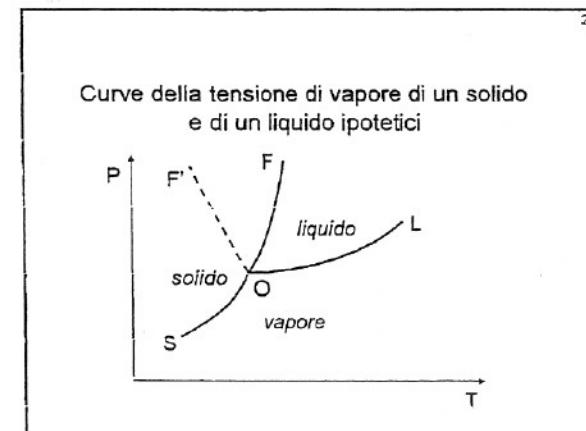
27

Cambiamenti di stato (transizioni di fase)		Nome
Liquido	Gas	Evaporazione
Gas	Liquido	Condensazione, liquefazione
Solido	Liquido	Fusione
Liquido	Solido	Solidificazione, congelamento
Solido	Gas	Sublimazione
Gas	Solido	Condensazione, deposizione

Dipendenza della tensione di vapore di un solido dalla temperatura

$$P = C e^{-(\Delta H_{sub} / RT)} \quad (\text{a pressione costante})$$

ΔH_{sub} = calore molare di sublimazione

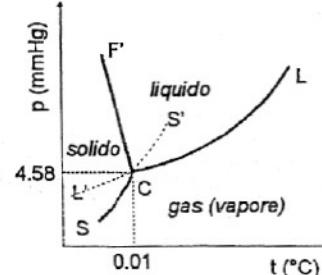


Relazione fra le entalpie dei vari passaggi di stato

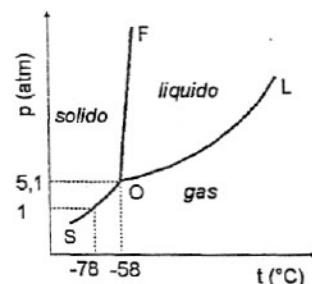
$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$$

31
6.5 Diagrammi di stato di H_2O
e CO_2

Diagramma di fase di H_2O



33
Diagramma di fase di CO_2



34
Trasformazioni di fase nell'azione degli estintori a CO_2



35
6.6 Fludi supercritici

(sostanze che si trovano a temperatura e pressione superiori ai valori del punto critico. Come i gas si espandono in modo da occupare tutto lo spazio a disposizione e come i liquidi esercitano azione solvente)

36
Diagramma di fase di CO_2 con zona critica

