Termini Chimici

Numero di massa

Somma di protoni e neutroni

Isotopi

Atomi con stesso numero atomico ma diverso numero di massa

Unità di massa atomica(uma)

Dodicesima parte della massa di un atomo di carbonio-12, ovvero 1,66*10^-27Kg

Massa atomica

Massa di un atomo in grammi

Peso atomico

PA=MA/1 u

Esso è dunque la massa atomica rapportata alla dodcesima parte della massa dell'atomo di carbonio-12

Esso è quello indicato nella tavola periodica

Peso molecolare (PM)

Numero puro, grandezza adimensionale, privo di unità di misura; esso indica quante volte la massa di una molecola è piú grande dell'unita di massa atomica(dodicesima parte della massa dell'atomo di carboni-12)

PM = MM/1 u e quindi MM = PM*1 u

Mole(n)

una mole = $6.02*10^23$ n = g/Massa molare

Composizione percentuale

%n, %wt, %g %n=ni/ntot*100

Reagente limitante

Reagente che limita la reazione(in difetto)

Reagente in eccesso

Rimarranno a fine reazione delle moli residue di questo reagente, poichè è in eccesso

Resa reazione

gottenuti/gattest*100

Peso equivalente

Quantitá in grammi di un elemento che reagisce con un grammo di idrogeno

Composti inorganici

- binari(2 elementi ->H2O)
 - ionici
 - molecolari
- ternari(3 elementi -> Ca(OH)2)
 - ionici
 - molecolari

Composti inorganici

Composti binari

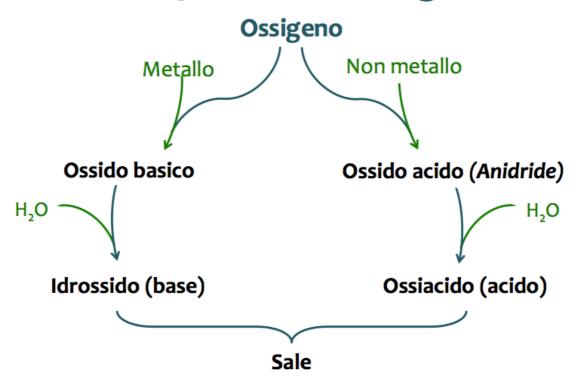
IDRURI IDRACIDI OSSIDI BASICI OSSIDI ACIDI

Composti ossigeno

Composti ternari

IDROSSIDI OSSIACIDI SALI

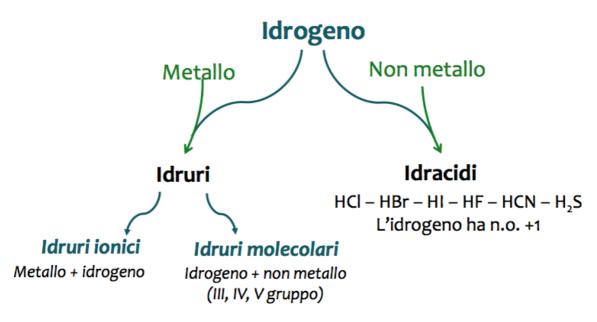
Composti dell'ossigeno



IUPAC non distingue ossidi, perossidi e superossidi

Composti idrogeno

Composti dell'idrogeno



Sali

- da idracido(H) ->binario

da ossiacido(O) ->ternario

Dissociazione dei sali

In acqua i sali si dissociano 'liberando' gli anioni e i cationi da cui sono costituiti.

Sale
$$\rightarrow$$
 catione + anione

Alcune regole pratiche per scrivere correttamente l'equazione di dissociazione:

- Lo ione positivo è sempre il metallo; lo ione negativo è costituito dalla parte restante della formula.
- Se il sale è binario, come per esempio NaCl, lo ione negativo corrisponde all'atomo del non metallo (Cl); se il sale è ternario, come per esempio NaClO, lo ione negativo contiene sia il non metallo che l'ossigeno (ClO).
- o il numero di atomi o gruppi atomici che diventeranno ioni è indicato dall'indice posto in basso e a destra del corrispondente simbolo.
- o La carica da attribuire allo ione (o al gruppo di ioni) è data dal suo n.o.
- o La somma delle cariche di anione e catione deve essere zero

Es. Na₂S (solfuro di sodio)

Metallo: Na → catione Na⁺

anione S²⁻

Eq. Dissociazione: Na₂S → 2Na⁺ + S²⁻

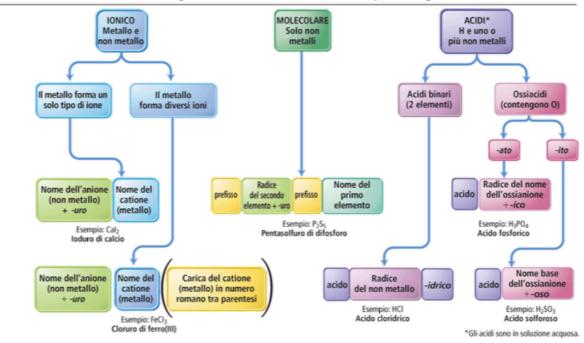
Esempi di dissociazione

$$Na_2S \to 2Na^+ + S^{2^-}$$

 $Al_2(SO_4)_3 \to 2Al^{3^+} + 3SO_4^{2^-}$

Nomenclatura

Diagramma della nomenclatura dei composti inorganici



Orbitali

regioni dello spazio in cui è più probabile trovare l'elettrone

Numeri quantici

n -> grandezza

I -> tipo di orbitale (spdf)

m -> descrive componente z (-l/+l)

ms -> (+1/2 o -1/2) direzioni di spin dell'elettrone (due elettroni con spin opposti si dicono **appaiati**, due elettroni con stesso spin si dicono **paralleli**)

Numero quantico principale	Numero quantico secondario	Numero quantico magnetico	Numero e tipo di orbitali nel sottostrato	
Simbolo = n Valori = 1, 2, 3, n = numero di sottostrati	Simbolo = ℓ Valori = 0 n − 1	Simbolo = m_{ℓ} Valori = $+\ell \dots 0 \dots -\ell$	Numero di orbitali nello strato = n^2 e numero di orbitali nel sottostrato = $2\ell + 1$	
1	0	0	un orbitale 1s (un orbitale di un tipo nello strato con $n=1$)	
2	0 1	+1, 0, -1	un orbitale 2s tre orbitali 2 <i>p</i> (quattro orbitali di due tipi nello strato con <i>n</i> =	
3	0 1 2	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2	un orbitale 3s tre orbitali 3 <i>p</i> cinque orbitali 3 <i>d</i>	
4	0	0	(nove orbitali di tre tipi nello strato con $n = 3$) un orbitale 4s	
4	1 2 3	+1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2 +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	tre orbitali 4p cinque orbitali 4d sette orbitali 4f (16 orbitali di quattro tipi nello strato con n =	

Simbolo	Nome	Valori	Ruolo
n	Principale	1,2, 3,	Determina la maggior parte dell'energia
1	Angulare	0, 1, 2,,n – 1	Descrive la dipendenza angolare e contribuisce all'energia
m	Magnetico	0, ±1, ±2, ±l	Descrive l'orientazione nello spazio (momento angolare nella direzione z)
m_s	Spin	± 1/2	Descrive l'orientazione dello spin elettronico nello spazio (momento magnetico)

Aufbau

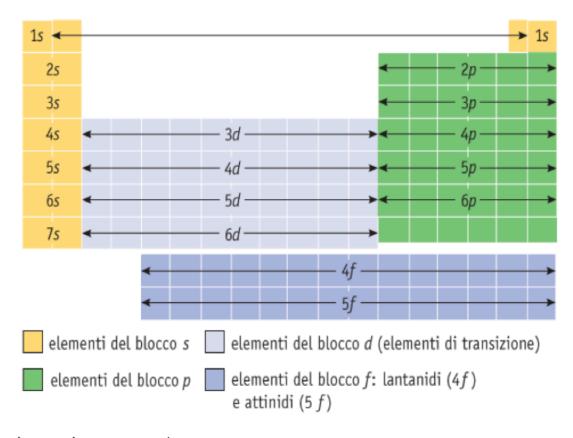
Processo di riempimento degli orbitali

Configurazione elettronica

1s-2s-2p-3s-3p-4s-3d...

Elettroni di valenza

Elettroni dello strato elettronico piú esterno, essi determinano la proprietà degli elementi



Raggio atomico aumenta lungo un gruppo Raggio atomico diminuisce lungo un periodo

Disposizione elettronica

In sintesi, le regole per disporre gli elettroni sono poche e

chiare:

- 1. il numero massimo di elettroni che ogni orbitale può ospitare . 2;
- 2. gli elettroni presenti in un orbitale hanno spin opposto;
- 3. gli elettroni si dispongono negli orbitali a partire da quello con energia minore;
- 4. gli elettroni che occupano orbitali isoenergetici (stessa energia) tendono a disporsi distribuendosi uniformemente all'interno di essi.

Energia di ionizzazione

Energia per allontanare elettroni da un atomo (energia di ionizzazione secondaria sempre piú di quella primaria)

bassa -> metalli

alta -> non metalli

L'energia di ionizzazione . in relazione inversa al raggio atomico.

Energia di prima ionizzazione -> per strappare il primo elettrone

Energia di seconda ionizzazione

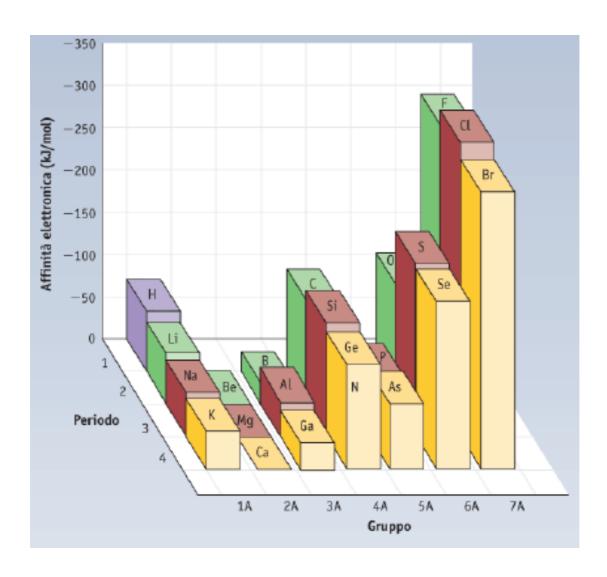
Diminuisce lungo un gruppo

<u>Aumenta lungo un periodo</u>

Affinità elettronica(Eea)

Energia che si libera dalla formazione di un anione(elementi con elevata affinità elettronica a dx tavola periodica) (è l'energia liberata o spesa da un atomo o molecola quando un elettrone viene aggiunto a un atomo o molecola in stato neutro isolato in forma gassosa, per formare uno ione negativo)

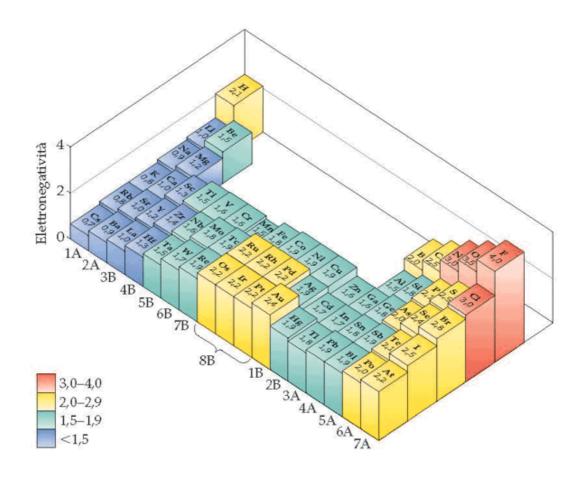
L'affinità elettronica presenta molte variabili, si può dire per. che gli elementi di I e Il gruppo formano cationi , mentre gli elementi di VI e VII gruppo tendono a formare anioni.



Elettronegatività

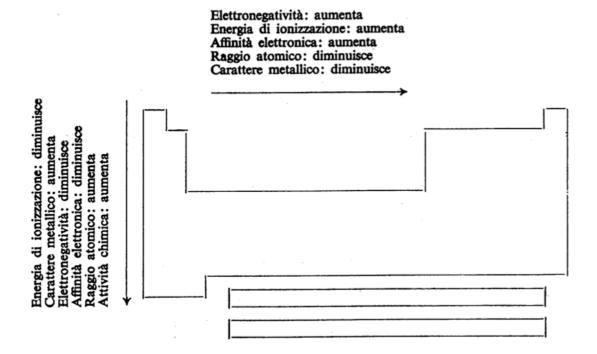
quantifica la tendenza di un atomo *in legame* ad attrarre la carica elettronica condivisa su di sé. Maggiore è la differenza di elettronegatività fra due atomi in legame maggiore sarà la separazione di carica che lo caratterizza e maggiore il carattere polare della molecola.

Un legame eteropolare è più forte di un legame omopolare



Caraatteristiche Tavola periodica





Costante dielettrica(epsilon)

grandezza fisica che compare nella legge di Coulumb e rappresenta la propensione di un mezzo ad opporsi all'intensità della forza elettrica presente al suo interno.

epsilon0=8,354*10^-12 C^2/(N*m^2)

Numero di ossidazione

	Numero di ossidazione
Atomi allo stato elementare (Es. He, H ₂ , N ₂ , P ₄ , S ₈ ,)	0
Elementi del l° gruppo in tutti i loro composti (metalli alcalini)	+1
Elementi del II° gruppo in tutti i loro composti (metalli alcalino-terrosi)	+2
Idrogeno eccetto che negli idruri dei metalli del I e II gruppo del blocco s (LiH, NaH, MgH ₂ , CaH ₂ ,)	+1 -1
Ossigeno eccetto che	-2
nei perossidi (H ₂ O ₂):	-1
nei superossidi (KO ₂):	-1/2
nel fluoruro di ossigeno (F ₂ O):	+2

Energia di legame

la quantità di energia necessaria per rompere una mole di legami del tipo considerato,

- Maggiore è l'energia di legame, più questo è stabile

- Più un legame è corto, più è forte

Teoria del legame di Valenza (VB)

Teoria dell'orbitale molecolare MO

Il legame ionico

legame chimico di natura elettrostatica che si instaura fra due atomi a seguito del trasferimento di un elettrone dall'uno all'altro. (NaCl)

Energia reticolare

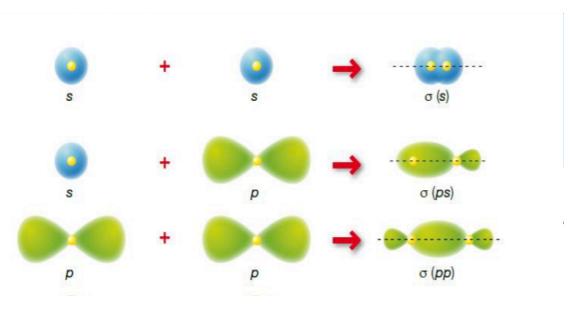
L'entità dell'energia reticolare di un solido dipende dalle cariche degli ioni, dalle loro dimensioni e dal loro posizionamento nel solido, in particolare l'energia aumenta all'aumentare della carica degli ioni e al diminuire dei loro raggi atomici.

Il legame covalente

elettroni responsabili del legame sono condivisi tra i due atomi legati: essi percorrono nel tempo lo spazio intorno a entrambi gli atomi, nonché la regione spaziale compresa tra i due atomi. (H2)

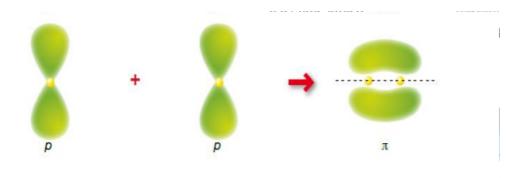
- Legame omonucleare(F2) -> legame covalente tra atomi identici -> distribuzione simmetrica della nube elettronica -> molecola neutra apolare
- Legame eteronucleare(HF) -> legame covalente tra atomi diversi -> nube elettronica addensata intorno a uno degli atomi -> molecola neutra ma che forma un dipolo(ha una polarità)

Legame σ



Legami π

Legami per sovrapposizione laterale, la contemporanea presenza di un legame σ e di uno π produce un legame doppio, con un terzo legame π fra orbitali p opportunamente disposti si parla di legame triplo.



Polarità di un legame

Ad un legame covalente possiamo associare una polarità. Il momento dipolare può essere rappresentato da un vettore il cui verso è diretto verso il polo negativo del dipolo. In molecole poliatomiche, i dipoli di ogni singolo legame covalente polare possono essere rappresentati con dei vettori. La somma dei vettori determina il dipolo associato alla molecola. Pertanto, dire che una molecola ha legami covalenti polari non significa dire che molecola è polare: la polarità dipende infatti anche dalla geometria della molecola. Esempi:

- Molecole apolari: CO2, BF3

- Molecole polari: H2O, NH3, CHCl3

Teoria e strutture di Lewis

Raggiungimento dell'ottetto. -> Regola dell'ottetto

Una struttura di Lewis è una mappa della distribuzione dei legami, non una vera struttura geometrica della molecola.

Per disegnare una struttura di Lewis:

- a) si disegna uno scheletro della molecola considerando che
 - l'atomo meno elettronegativo è quello centrale
 - gli atomi di idrogeno sono sempre periferici
 - la molecola deve essere più simmetrica possibile

 si calcola la somma degli elettroni di valenza di tutti gli atomi coinvolti aggiungendo 1 per ogni carica negativa e sottraendo 1 per ogni carica positiva

 Si disegnano legami covanti semplici fra l'atomo centrale e quelli che lo circondano; ogni legame richiede due elettroni che vanno sottratti dal conto iniziale

- d) Si distribuiscono i restanti elettroni a partire dagli atomi più esterni cercando di completare l'ottetto di ognuno. Se "avanzano" elettroni questi vanno assegnati a coppie (doppietti) all'atomo centrale.
- e- usati: 5·2=10
 Coppie da distribuire: (24-10)/2=7
 H— O— C— O—H
 :O:
 H— O— C— O—H
- e) Se l'atomo centrale non ha carica formale* nulla si impiegano uno o più doppietti inizialmente assegnati agli atomi esterni per formare doppi legami

Carica formale

Carica assegnata a un atomo presente in una molecola o in uno ione poliatomico

CF= nV - nnl- 1/2nlc

nV =numero di elettroni di valenza dell'atomo neutro

nnl = numero degli elettroni di valenza di non legame dell'atomo nella molecola nlc = numero di elettroni presenti nei legami covalenti).

- In una molecola la carica formale complessiva deve essere uguale a zero
- In uno ione poliatomico la carica formale complessiva deve essere pari alla carica

dello ione

Eccezioni alla regola dell'ottetto

SO42-,PCI5,SF6

Ordine di legame

numero di legami che uniscono due atomi si usa parlare di **ordine di legame**: esso rappresenta il numero totale di coppie di elettroni che partecipano al legame tra due atomi.

Strutture di risonanza

In legame covalente, in alcuni casi per una molecola si può scrivere più di una struttura stabile in cui la sola differenza è la localizzazione dei legami multipli o delle coppie solitarie. Esse realizzano gli **ibridi o strutture di risonanza**. la risonanza distribuisce il carattere di legame multiplo sugli atomi che partecipano al legame La struttura elettronica è data delle due formule e la risonanza è indicata dalla freccia a doppia punta. Le due strutture di risonanza

sono equivalenti: contengono lo stesso numero di legami singoli e doppi. (O3,C6H6)

Orbitali ibridi

Nell'atto di stabilire **legami chimici** con altri atomi è particolarmente frequente che gli orbitali facenti parte del **guscio elettronico** più esterno di un atomo, molto simili fra loro dal punti di vista energetico ma diversi per geometria e per disposizione spaziale, si "combinino" fra loro con un processo noto come **ibridizzazione** – o **ibridazione elettronica** – restituendo un pari numero di **orbitali atomici**, questi detti **ibridi**, identici fra loro sia dal punto di vista energetico che della forma, molto ben direzionati nello spazio ed orientati a massimizzare la divergenza angolare reciproca all'interno dello spazio bi- o tridimensionale a loro disposizione.

- 1) (condizione) Gli orbitali atomici per combinarsi recirpocamente devono essere energeticamente simili fra loro. Questo significa in pratica che l'ibridizzazione può riguardare solo gli orbitali dello stesso livello energetico, ovvero con lo stesso numero quantico principale.
- 2) (condizione) L'atomo è impegnato a formare legami chimici con altri. In pratica l'ibridizzazione degli orbitali atomici riguarda i singoli atomi "in occasione" dell'instaurarsi di un legame chimico, e non atomi a sé stanti in forma non legata.
- **3)** (conseguenza) Gli orbitali atomici di partenza sono sostituiti da un numero di orbitali (detti "ibridi") numericamente uguale a quello degli orbitali che si sono combinati nell'ibridizzazione.
- **4)** (conseguenza) Gli orbitali atomici formati detti orbitali ibridi sono fra loro identici per energia, intermedia rispetto a quella degli orbitali atomici che si sono fra loro combinati.
- **5)** (conseguenza) Gli orbitali ibridi formati sono fra loro identici per forma, comunque più affusolata (ovvero maggiormente direzionati) rispetto agli orbitali di partenza.
- **6)** (conseguenza) Gli orbitali ibridi formati sono disposti fra loro nello spazio tridimensionale secondo un criterio di ottimizzazione della loro divergenza angolare. Uno o più orbitali ibridi possono essere occupati da doppietti elettronici invece di partecipare attivamente ai legami molecolari.
- 7) (nota) L'ibridizzazione non è un fenomeno fisico ma una sorta di combinazione matematica... tra le funzioni d'onda che descrivono gli orbitali.
- 8) (nota) All'atto pratico, gli atomi che concorrono alla formazione di legami chimici per lo meno a quelli covalenti lo fanno tramite orbitali ibridi che coinvolgono tutti i in parte gli orbitali elettronici del livello elettronico più esterno.
- **9)** (nota) L'ibridizzazione degli orbitali è parte integrante della teoria del Legame di Valenza e non viene considerata in contrapposizione con altre teorie pure in auge su argomenti analoghi (es. VSEPR e Teoria degli Orbitali Molecolari).
- **10)** (applicazione) Si tratta di uno dei "metodi migliori attualmente disponibili" per rendere conto della direzionalità dei legami chimici e quindi della struttura

delle molecole.

(CH4, NH3, H2O)

- sp (CO2)
- sp2 (H2CO2)
- sp3 (HCl)
- sp3d (I2F3, PCI5)
- sp3d2 (SF6)

VSEPR

sostituenti e doppietti liberi dell'atomo centrale si sistemano nello spazio in modo da avere la minore repulsione possibile

Sostituente o gruppo sostituente

si intende una struttura molecolare (un singolo atomo o un gruppo di atomi) che viene considerato come "sostituito" di uno o più atomi di idrogeno all'interno di una molecola organica.

Numero sterico

Numero sterico= n° legami σ+ n° doppietti liberi

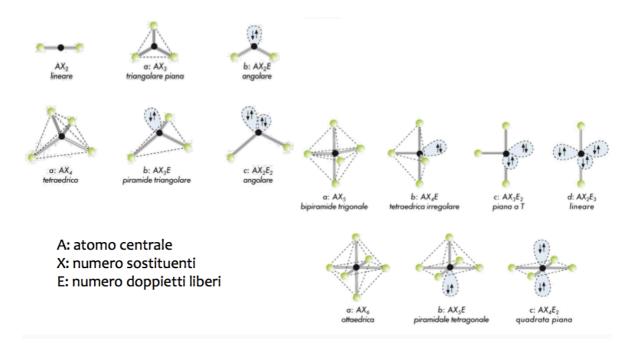
2 -> sp ->lineare (linea)

3 -> sp2 -> trigonale planare(triangolo)

4 -> sp3 -> tetraedrica

5 -> sp3d -> trigonale bipiramidale

6 -> sp3d2 -> ottaedrica



Legame metallico

I metalli, che di norma hanno pochi elettroni nello strato di valenza, li perdono facilmente, mettendoli in comune non solo con i vicini più prossimi, ma con tutti gli atomi del composto che formano.

Un solido metallico si può quindi pensare come un reticolo di ioni positivi

(nucleo + elettroni degli strati interni) immerso in una nube di elettroni, liberi di muoversi da un centro all'altro.

I metalli

- conduttori
- duttili
- malleabili

Metalli, semiconduttori e isolanti

Essi sono descrivibili dalla teoria delle bande(banda di valenza e banda di conduzione):

- metalli -> banda di valenza piena o semipiena vicina alla banda di conduzione
- semiconduttori -> banda di valenza piena a distanza moderata da banda di conduzione -> essi possono esser drogati per permettergli di acquisire qualitá dei metalli (Si, Ge)
- isolanti -> banda di valenza piena ma lontana da banda di conduzione

Interazioni deboli (forze intermolecolari)

Avvengono fra specie chimiche o legami covalenti, interazioni fra dipoli, sono permanenti o transitorie, esse realizzano un'attrazione elettrostatica tra i poli opposti di due molecole. Sono detto **forze di van der Waals** e sono delle interazioni di natura elettrostatica. Le interazioni di vdW sono interazioni a corto raggio e possono essere di 3 tipi:

- **Dipolo permanente- dipolo permanente** (fra molecole polari)
- Dipolo permanente dipolo indotto (molecola polare + molecola neutra polarizzabile)
- Dipolo istantaneo dipolo indotto (interazioni di London) (molecole neutre apolari)

Legame a idrogeno

è un particolare tipo di <u>interazione dipolo-dipolo</u> che si viene a formare tra molecole nelle quali un atomo di idrogeno è legato covalentemente con un atomo piccolo e molto elettronegativo (F, N, O). La forza di un legame dipolare dipende dalla distanza a cui si trovano gli atomi. Le piccole dimensioni dell'atomo di idrogeno permettono un forte avvicinamento degli atomi coinvolti nel legame.

Stato solido

- Cristallini -> Anisotropia
- Amorfi -> Isotropia

Tipologie di solidi

- ionici
- covalenti
- molecolari

metallici

Stato gassoso

- bassa viscosità
- non hanno una forma
- incomprimibili
- completa miscibilità

Pressione

Misura della tendenza dei gas ad espandersi

Pa=Newton/m^2=forza/superficie

Ad una data temperatura T e per un dato volume T la pressione di un gas è determinata solo dal numero totale di particelle e non dal tipo di gas

 Lo stesso numero di moli di due gas diversi nelle stesse condizioni di V e T esercita la stessa pressione (seconda legge Avogadro)

P=1/V

Volume

misura di una porzione di spazio. Dimensionalmente si usa il m3. Nell'uso pratico spesso viene usato il "litro" (1 l è il volume occupato da 1kg di acqua alla temperatura di 4.01 °C) 1 l = 1000 ml = 1000 cm3 = 10-3 m3

 Lo stesso numeri di moli di due gas diversi nelle stesse condizioni di P e T occupa lo stesso volume (prima legge Avogadro)

Temperatura

è la misura della tendenza del calore ad abbandonare un corpo (ovvero è la misura del contenuto calorico di un corpo.(K=273,15; 0 °C; 32 °F)

Gas ideali

Un gas ideale, o gas perfetto, è un gas descritto dall'equazione di stato dei gas perfetti, e che quindi rispetta la legge di Boyle-Mariotte, la prima legge di Gay-Lussac o legge di Charles, e la seconda legge di Gay-Lussac, in tutte le condizioni di temperatura, densità e pressione. In questo modello le molecole del gas sono assunte puntiformi e non interagenti. I gas reali si comportano con buona approssimazione come gas perfetti quando la pressione è sufficientemente bassa e la temperatura sufficientemente alta.

Gas reali

La principale differenza fra gas ideali e gas reali risiede nel tipo di urti che subiscono le particelle: in un gas reale gli urti non sono elastici. Il comportamento di un **gas reale** può essere approssimato a quello di un gas ideale se:

Le concentrazioni sono molto basse

- La pressione è bassa
- La temperatura è alta

Volume molare(Vm)

Vm=RT/P (ricordando che la Legge dei gas perfetti è PV=nRT, in cui n sono le moli di gas g/MM)

Volume molare standard(Vom)

Vm = 24.47 L

Densità

d=grammi/V

Volume

V=grammi/d

Teoria cinetico-molecolare dei gas

- la pressione è causata dalle collisioni delle particelle del gas con le pareti del recipiente
- la temperatura assoluta di un gas è la misura dell'energia cinetica media delle particelle (due gas hanno la stessa T, hanno la stessa energia cinetica media)

Temperatura di Boyle

passaggio dal comportamento ideale a quello reale (espressa dal grafico di comprimibilità di un gas)

Equazione di van der Waals

L'equazione di stato per i gas reali è (Vreale -nb)(Preale +an^2/V^2reale)=nRT in cui nb è il covolume(correzione volume) e an^2/v^2reale sono il numero di particelle che circondano ciascuna di quelle che urta la parete(correzione pressione)

Stato liquido

- ✓ I liquidi sono dotati di volume proprio ma sono privi di forma
- ✓ Forze intermolecolari intermedie fra solidi e gas → le particelle posso traslare e scorrere e une sulle altre con un cammino libero medio limitato
- ✓I liquidi sono virtualmente incomprimibili
- ✓La superficie presenta caratteristiche molto diverse da quelle all'interno della massa (forze intermolecolari non bilanciate)

Tensione superficiale

sollecitazione sulla superficie di un liquido delle forze intermolecolari non bilanciate

Essa diminuisce al crescere della temperatura

_

Viscosità

Misura della resistenza di un fluido allo scorrimento, elevata quando vi sono forti interazioni intermolecolari, diminuisce al crescere della temperatura

Tensione di vapore in liquido

O pressione di vapore in un liquido, tanto più è alta, tanto maggiore sarà la sua tendenza a passare allo stato gassoso (cioè la sua volatilità) G=H-TS quindi dG=VdP-SdT

Al crescere della temperatura la pressione di vapore è sempre crescente

Passaggi di stato

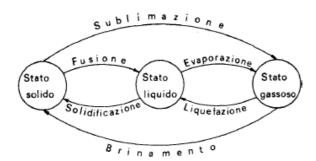


Fig. 1 — Passaggi di stato (Per lo più il passaggio vapore → liquido viene indicato col nome condensazione, riservando quello liquefazione al passaggio gas → liquido (per la differenza fra vapore e gas v. [4-21]).

Punto triplo

Punto a determinata pressione e temperatura in cui una sostanza puó assumere 3 stati (ben espresso dal diagramma di stato)

Punto critico (definito anche con C)

è l'insieme di particolari condizioni di massima temperatura e massima pressione (dette temperatura critica e pressione critica) in corrispondenza delle quali una sostanza può esistere come miscela bifase gasliquido.

Quando durante il riscaldamento una miscela bifase gas-liquido giunge alla temperatura critica si nota visivamente la scomparsa del cosiddetto "menisco", che costituisce l'interfaccia di separazione tra la fase liquida e la fase gassosa. Oltre tale punto non si parla più di gas e liquido, bensì di fluido supercritico. Nel momento in cui un liquido viene riscaldato, la sua densità diminuisce, mentre la densità del vapore aumenta. Le densità del liquido e del vapore si avvicinano sempre di più fino a che non si raggiunge la temperatura critica, in corrispondenza della quale i valori della densità della fase liquida e della fase gassosa sono equivalenti. [1]

Ad alte pressioni e temperature la fase liquida e gassosa diventano indistinguibili.

Regola delle fasi(v=c-f+n)

La varianza di un sistema all'equilibrio è uguale alla differenza tra il numero di componenti indipendenti aumentato di 2 ed il numero delle fasi(v=c+2-f, per

sistemi isobari o isotermi v=c+1-f).

Sistemi a 2 o piú componenti(miscele)

- omogenee
 - Soluzioni
 - s(leghe)
 - |
 - g(aria)
- eterogenee

_

Soluzioni

Miscele liquide omogenee

Solvente

sostanza capace di scioglierne un'altra per formare una soluzione.

Soluto

la sostanza disciolta in un solvente.

Solubilizzazione(deltaHsol =deltaHsolvente +deltaHsoluto +deltaHmix)

Processo attraverso il quale viene disciolto un solido(soluto) in un solvente

- solidi ionici
- solidi molecolari

Questo processo puó essere

- esotermico -> deltaH<0
- endotermico -> deltaH>0

Inoltre l'energia libera di una soluzione deltaGsol= deltaHsol - TdeltaSsol se deltaHsol = 0, allora deltaSsol = -deltaGsol/T e se deltaSsol>0 -> deltaGsol<0

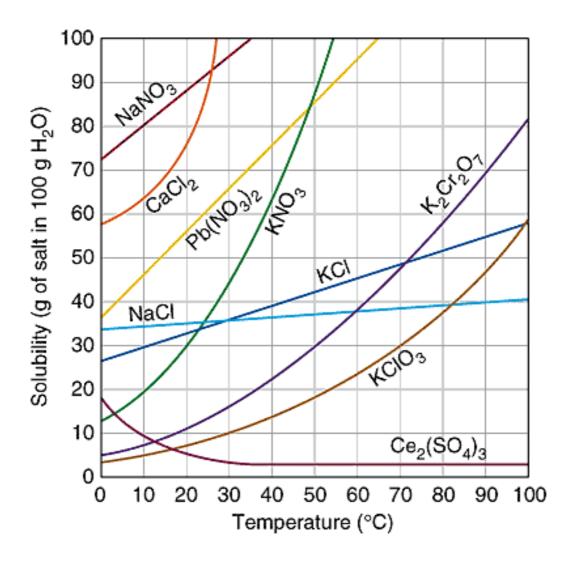
Soluzioni ideali

deltaGsol = deltaHsolTdeltaSsol <u>il simile scioglie il simile</u>

Due liquidi solubili l'uno nell'altro si dicono miscibili

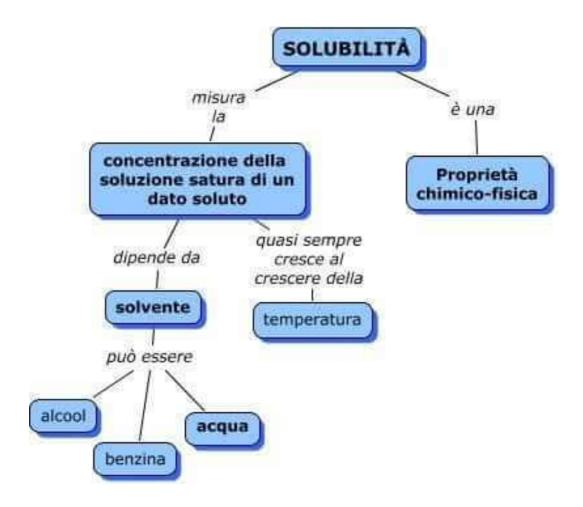
Solubilità

essa è la quantitá massima in moli o grammi, di un solido che puó essere sciolta in una determinata quantità di solvente ad una certa temperatura Effetto di T sulla solubilità dipende dal soluto considerato, anche se in generale al crescere della temperatura, la solubilità cresce



Solubilità di alcune sostanze al variare della temperatura.

L'effetto della pressione è trascurabile per solidi e liquidi, mentre per i soluti gassosi vale la legge di Henry(s=khP)



Concentrazione

definita come le moli di soluto presenti in un litro di soluzione. $C=mol/dm^3 = n/V(dm^3)$

Unità di concentrazione

| Percentuale (numero di grammi di soluto contenuti in 100 g di soluzione)
| Frazione molare (numero delle moli di soluto diviso numero totale delle moli che costituiscono la soluzione; moli totali = moli soluto + moli solvente)
| Unità di concentrazione | Molalità (numero di moli di soluto contenute in 1000 g di solvente)
| Molarità (numero di moli di soluto contenute in un litro di soluzione)
| Normalità (numero di grammi equivalenti di soluto contenuti in un litro di soluzione)

Molaritá(M o C)

Unità di misura della concentrazione(n moli per litro di soluzione->n/V) indicata con M, essa cambia al variare della temperatura.

M*PM = grammi di soluzione per una densità precisa

Molalità(m)

un'unità di misura della concentrazione di una specie chimica in una soluzione. La molalità viene utilizzata meno rispetto alla Molarità, ma quest'ultima, essendo riferita al volume, assume un <u>valore che cambia con la temperatura</u>, cosa che non accade, invece, con la Molalità. È definita come il rapporto tra il numero di moli di soluto B disciolte in una massa di solvente A espressa in kg.

$$b = rac{ ext{moli di soluto B}}{ ext{kg di solvente A}} = rac{n_{ ext{B}}}{m_{ ext{A}}}$$

m= (g/PM)/Kgsolvente

Normalità(N)

è una delle misure della concentrazione del soluto in una soluzione e più precisamente indica il numero di equivalenti di un soluto disciolti in un litro di soluzione.

$$c_N = \frac{n_{eq}}{V}$$

dove n_{eq} è il numero di equivalenti e V è il volume.

Frazione molare

 $\chi a = na/(na + nb)$

Diluizioni

Indicano un'aggiunta di solvente in una soluzione M1V1=M2V2

Tensione di vapore (un componente)

La pressione gassosa corrispondente all'equilibrio liquido-vapore alla temperatura t, viene indicata come pressione di vapor saturo o più comunemente come tensione di vapore (o pressione di vapore) del liquido considerato; il suo valore è costante a temperatura costante. vEvaporazione=vCondensazione

Tensione di vapore (a piú componenti)

Essa segue la legge di Raoult

P = XaPa+XbPb(liquidi totalmente miscibili)

Per essa vi sono dei diagrammi che rappresentano le soluzioni:

- ideali
- reali
 - con deviazioni positive (composizione azeotropica)
 - con deviazioni negative

(Po-P)/P=Xsoluto

Azeotropi

Soluzioni caratterizzate dal fatto che le composizioni della fase liquida e di quella del vapore sono uguali.

Distillazione frazionata

Procceso chimico che fa arricchire la fase vapore del componente piú volatile di una soluzione.

Proprietá colligative

proprietà delle soluzioni che dipende solo dal numero di particelle distinte - molecole, ioni o aggregati sopramolecolari - che compongono la soluzione e non dalla natura delle particelle stesse. Quando si aggiunge un soluto non volatile a un solvente, le proprietà fisiche della soluzione che si forma sono diverse da quelle del solvente puro. Alcune proprietà, per esempio la densità e il pH, dipendono, oltre che dalla concentrazione delle particelle di soluto, anche dalla natura dei componenti della soluzione; non è così per le proprietà colligative, che sono:

- abbassamento della tensione di vapore
- innalzamento ebullioscopico
- abbassamento crioscopico
- pressione osmotica.

Variazione tensione di vapore

 $\Delta P = Pi - Pf$

ΔΤ

la variazione della temperatura di ebollizione o di congelamento Λ è proporzionale alla molalità del soluto, definita come il rapporto tra la concentrazione C (grammi di soluto in 1000 g di solvente) e il peso molecolare M:

• $\Lambda = k C/M$

ΔTcr

Temperatura a cui una soluzione si congela ΔTcr=Kcr*m in cui: Kcr è la costante crioscopica m è la molalità, ovvero le moli per ogni Kg di soluzione

ΔTeb

 Δ Teb=Keb*m m= Δ Teb/Keb Keb= Δ Teb/m

Osmosi

la diffusione del solvente (ad esempio acqua) attraverso una membrana semipermeabile (che fa passare solvente e non soluto). Il movimento del solvente avviene in modo da equilibrare la concentrazione nei due compartimenti, ovvero il solvente passa dal compartimento a minore concentrazione di soluto verso una regione a maggior concentrazione di soluto, quindi a differenza di quanto accade nel processo di osmosi inversa, dove invece il solvente passa dal compartimento a maggiore concentrazione di soluto verso una regione a minore concentrazione di soluto.

Pressione osmotica(pi greco)

è una proprietà colligativa associata alle soluzioni. Quando due soluzioni con lo stesso solvente, ma a concentrazioni diverse di soluto, sono separate da una membrana semipermeabile (cioè che lascia passare le molecole di solvente ma non quelle di soluto), le molecole di solvente si spostano dalla soluzione con minore concentrazione di soluto (quindi maggiore concentrazione di solvente) alla soluzione con maggiore concentrazione di soluto (quindi minore concentrazione di solvente), in modo da uguagliare (o meglio, rendere vicine) le concentrazioni delle due soluzioni. La pressione che occorre applicare alla soluzione affinché il passaggio del solvente non avvenga è detta appunto "pressione osmotica".

 π =CRT

in cui:

C è la concentrazione o Molarità(M)

T è la temperatura in K del sistema

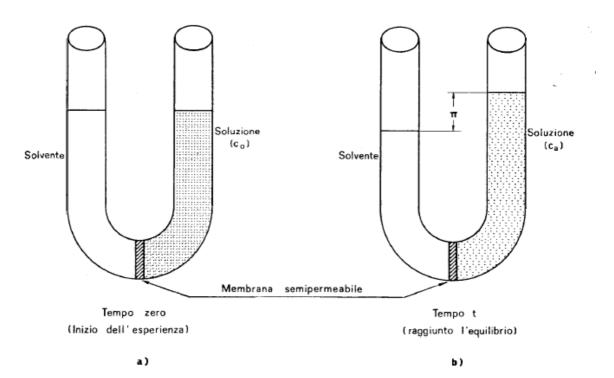


Fig. 19 — Manifestazione della pressione osmotica di una soluzione.

Elettrolita

sostanza che in soluzione o allo stato fuso subisce la suddivisione in ioni delle loro molecole.

Non elettrolita

sostanza che in soluzione o allo stato fuso non si suddivide in ioni delle sue molecole.

Soluzioni di elettroliti e non elettroliti

In alcune soluzioni dato che il soluto si dissocia completamente il deltaTcr/eb è diverso, poichè servono più moli per la dissociazione(vedasi dissociazione NaCl e C6H12O6), in generale si può definire il grado di dissociazione *alfa* che definisce la frazione di moli che ha subito dissociazione

Grado di dissociazione (indicato con alfa)

Grandezza il cui valore permette di distinguere tra non elettroliti(0), elettroliti forti(1) ed elettroliti deboli, denominata $\alpha(alfa)$

alfa=ndissociate/niniziali

alfa=0 -> non elettrolita(C6H12O6)

0<alfa<1 -> elettrolita debole

alfa=1 -> elettrolita forte(NaCl -> completamente dissociato)

Binomio di Van't Hoff(i)

Coefficente correttivo che viene introdotto nel calcolo delle proprietà colligative nel caso in cui la soluzione contenga elettoliti, esso è adimensionale e determina la quantità di particelle o ioni che producono effettivamente la dissoluzione di una mole di soluto

$$[1+\alpha(\nu-1)]$$

esso si applica anche al calcolo della pressione osmotica e di vapore, moltiplicandole per ${\bf i}$

per i non elettroliti i=1

per gli elettroliti forti esso equivale al numero di ioni in cui si dissocia l'eletrolita(NaCl = 2)

Le proprietà colligative con il coefficente di van't hoff appaiono cosí corrette:

$$\frac{P^{\circ} - P}{P^{\circ}} = x_{soluto} \left[1 + \alpha (\nu - 1) \right]$$

$$\Delta T_{cr} = K_{cr} m \left[1 + \alpha (\nu - 1) \right]$$

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} m \left[1 + \alpha (\nu - 1) \right]$$

$$\pi = MRT[1+\alpha(\nu-1)]$$

Sistema eutettico

Sistema a 2 o più fasi solide

Esso è rappresentato da una curva di raffreddamento indicante il punto eutettico

Punto eutettico(crioidrato)

Punto triplo di un sistema eutettico in cui la varianza è uguale a zero(zerovariante), in esso esistono in equilibrio 3 fasi: 2 solide ed 1 liquida.

Temperatura eutettica

È la temperatura piú bassa alla quale puó esistere la soluzione mantenendo lo stato liquido.

Regola delle fasi(v=c-f+n)

La varianza di un sistema all'equilibrio è uguale alla differenza tra il numero di componenti indipendenti aumentato di 2 ed il numero delle fasi essa definisce il numero di gradi di libertà di un sistema all'equilibrio,

- v = c + 2 f
- per sistemi isobari o isotermi v=c+1-f -> ciò indica che una sola componente puó esser variata

Stato di equilibrio

Sistemi in cui vi è una condizione tale che le variabili di stato rimangano costanti

Tipologie di equilibrio:

- meccanico
- chimico
- termico

Legge di azione di massa

Determina una costante K. Essa governa il rapporto tra prodotto delle concentrazioni delle sostanze prodotte eil prodotto delle concentrazioni dei reagenti, tutti elevati ai propri coeff stechiometrici.

$$K = \frac{[C]^{\gamma}[D]^{\delta}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}}$$
Legge di azione di massa

Variazione di energia libera

La variazione di energia libera che accompagna una trasformazione di un

sistema da uno stato iniziale ad uno finale **a** T=cost è data da $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$

<u>processo è spontaneo se vi è una diminuizione di energia libera del</u> sistema

Per una <u>trasformazione reversibile</u> quindi, essendo $\delta Q = \delta Q rev$ dG=0 Processo all'equilibrio Mentre per una <u>trasformazione irreversibile</u>, essendo $\delta Q = \delta Q irrev < \delta Q rev$ dG < 0 Processo spontaneo

Energia libera per reazioni all'equilibrio con T costante

Reagenti
$$\Longrightarrow$$
 Prodotti
$$\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

deltaG di un singolo componente in reazioni all'equilibrio

$$\Delta G_{componente} = G_{all'equilibrio} - G_{iniziale}$$

Per il componente A:

$$\Delta G_A = \alpha \overline{G}_A - \alpha \overline{G}_A^\circ = \alpha RT \ln \frac{P_A}{1} \longrightarrow \Delta G_A = \alpha \overline{G}_A^\circ + \alpha RT \ln P_A$$

Variazione di deltaG all'equilibrio

deltaGreazione=deltaGprod-deltaGreag (deltaG=deltaH-TdeltaS) Una reazione tende a procedere fino a <u>deltaG=0, valore che assume</u> <u>all'equilibrio</u>

$$\Delta G_{reazione}^{o} = -RT ln K_{p}$$

Costante di equilibrio(Kp) a T costante

Essa è quella calcolata attraverso le pressioni e i coefficienti stechiometrici

$$\frac{P_{C}^{\gamma} \cdot P_{D}^{\delta}}{P_{A}^{\alpha} \cdot P_{B}^{\beta}} = K_{P}$$

Sapendo che Pi=Ptot-xi -->

$$K_{P} = \frac{X_{C}^{\gamma} \cdot X_{D}^{\delta}}{X_{A}^{\alpha} \cdot X_{B}^{\beta}} \cdot P_{tot.}^{\sigma}$$

In cui
$$\sigma = (\gamma + \delta) - (\alpha + \beta)$$

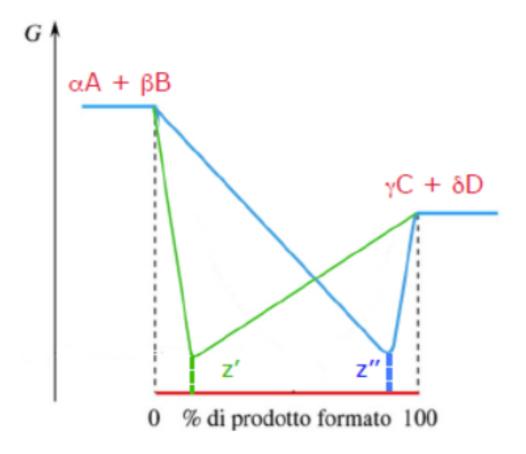
e dunque Pi=CiRT e ricordando che Pi= frazmolarei*Ptot quindi Kp=Kc*RT^sigma

$$\Delta G_{reazione}^{o} = - RT ln[K_{c}(RT)^{\sigma}]$$

Kc

$$K_{c} = \frac{[C]^{\gamma}[D]^{\delta}}{[A]^{\alpha}[B]^{\beta}}$$

se kc>1 —> concentrazione maggiore sui prodotti se kc<1 —> concentrazione maggiore sui reagenti



Pressione parziale Pb=nb*RT/V

Quoziente di reazione

Il quoziente di reazione ci permette di **prevedere la direzione di una reazione** di equilibrio **conoscendo le concentrazioni iniziali** (utilizzo di Kc), nel caso di un equilibrio gassoso, **le pressioni parziali** (in questo caso si utilizza Kp) delle specie che partecipano all'equilibrio.

$$Q = RT \ln \frac{P_C^{\gamma} \cdot P_D^{\delta}}{P_A^{\alpha} \cdot P_B^{\beta}}$$

- Q=K-> equilibrio
- Q<K -->
- Q>K <--

quindi la variazione di energia libera in relazione con Q è:

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Dipendenza di K da T

La K(sia Kc che Kp) è costante a temperatura costante e cambia solo al cambiare della temperatura (V e P non fanno variare la K)

Reazioni endotermiche deltaH°>0 -> reazione favorita da aumento della T Reazioni esotermiche deltaH°<0 -> reazione sfavorita da aumento di T

Variazioni che possono influenzare l'equilibrio (l'equilibrio è mobile al variare di T), Le Cahtelier

- variazioni di concentrazione (non cambia Kc) -> se cambia la concentrazione l'equilibrio viene ristabilito e non varia la T
- variazioni di P e V (non cambia K) -> aumentando la pressione(o diminuendo il V) equilibrio si sposta verso sinistra e Kp rimane costante.
- variazioni di T -> cambia K

Aggiungo reagenti —>

Sottraggo reagente <—

<u>Aumento P: equilibrio si sposta nella direzione con minor numero di moli di gas</u> Aumento V: equilibrio si sposta dove è presente maggior numero di moli di gas

Equilibri omogenei ed eterogenei

- stessa fase -> eq omogeneo -> tutti gassosi
- fasi diverse -> eq eterogeneo-> gas+liquidi -> in essi la parte solida o liquida è inglobata in K poichè essi cambiano volume in modo proporzionale alla loro quantità

Sistema TD diabatico

Sistema TD senza scambio di calore con l'esterno

Variabili di stato

STD può essere interamente descritto da poche grandezze chimico-fisiche:

- variabili intensive
- variabili estensive

Processi

- reversibili: successione continua di stati d'equilibrio
- irreversibili: successione non continua tra stati per cui le variabili di stato per ciascun istante non hanno lo stesso valore in tutti i punti del STD

Funzione di stato

Grandezza fisica dipendente dalle condizioni assunte da un sistema dallo stato iniziale e finale

Lavoro(W)

W=F*s

Calore(Q)

Forma di energia che si osserva per trasformazione di altre forme di energia e si trasmette ai sistemi circostanti in presenza di una differenza di temperatura, spesso si fa riferimento al <u>calore specifico(Cs)</u>, che corrisponde alla quantità di calore necessaria per innalzare di 1 grado la temperatura di 1g fi sostanza

Energia interna (U)

quella parte dell'energia posseduta da un corpo che dipende solo dallo stato fisico intrinseco: essa dipende cioè dai moti e dalle posizioni reciproche delle particelle che costituiscono il corpo ed è quella che rimane escludendo l'energia cinetica e l'energia potenziale del corpo complessivo rispetto al riferimento esterno.

Fra le particelle costituenti la materia agiscono forze che comportano energia potenziale; tali particelle sono anche animate da moti di vibrazione, rotazione, traslazione che comportano energia cinetica; l'insieme di tali energie costituisce l'energia interna. L'energia interna è una grandezza estensiva e una funzione di stato.

deltaU=Ufinale-Uiniziale=Ub-Ua

(L'energia interna di un gas ideale non dipende né dal volume occupato, né dalla pressione, ma solo dalla temperatura)

Entalpia (H)

funzione termodinamica, l'**entalpia** H H2-H1 = deltaH=Qp Il calore assorbito o ceduto durante una trasformazione che avviene a pressione costante ed è pari alla variazione di entalpia del sistema H=U+PV

Qp= H2-H1=deltaH

Ep contenuta in ogni sostanza è l'entalpia, in <u>reazione chimica si osserva una variazione di entalpia</u> che è descrivibile è:

deltaH= Hprodotti-Hreagenti -> se reazione avviene a <u>P costante</u>, i calore Q assorbito o emesso coincide con la variazione di Entalpia Legami più forti dei prodotti deltaH<0, legami più forti reagenti deltaH>0

- ✓ La rottura di un qualsiasi legame comporta assorbimento di energia
- ✓ La formazione di un qualsiasi legame comporta cessione di energia
- ✓ Un legame σ è più forte di un legame π
- ✓ Un legame tra atomi diversi è generalmente più forte di un legame tra atomi uguali
- ✓ Un aumento del numero di legami, nel passaggio da reagenti a prodotti, comporta cessione di energia.
- ✓ Particolarmente forti sono i legami C—O, C —H, S —O, H —O, N —H

Entalpia Standard(deltaHo)

Stato standard dell'entalpia a P=1 atm e T=25°C

Relazione fra deltaU e deltaH

deltaH = deltaU + deltanRT (Con deltan = (ngas prodotti – ngas reagenti))

- ✓ Per reazioni in cui Δ n =0 si ha Δ V = 0 quindi Δ H = Δ U
- ✓ Usando le convenzioni dei segni stabilite si ha:

$$Q_V = \Delta U = (U_2 - U_1) < 0$$

$$Q_P = \Delta H = (H_2 - H_1) < 0$$
Reazioni esotermiche

$$Q_V = \Delta U = (U_2 - U_1) > 0$$

$$Q_P = \Delta H = (H_2 - H_1) > 0$$
Reazioni endotermiche

Sistema isolato

deltaU=0 -> contenuto energetico costante che si trasforma

Reversibilità e irreversibilità

I processi in natura avvengono spontaneamente

- spontaneo = irreversibile

Per stabilire la spontaneità di una reazione possiamo inizialmente considerare il deltaH<0(esotermica), ma essa non è sufficiente, dobbiamo infatti definire e descrivere l'aumento di disordine del sistema, lo faremo attraverso l'entropia

Entropia (S)

funzione di stato termodinamica che aumenta con il numero di modi energicamente equivalenti di disporre i componenti in un sistema per raggiungere un determinato stato

S= K*In*w

in cui:

K è la costante di Boltzmann

w è il numero di microstati differenti che contribuiscono ad uno stesso macrostato

Essa dunque esprime il numero di stati microscopici presenti in un sistema (sistema ordinato-> bassa entropia, sistema disordinato->alta entropia)

deltaS puó esser calcolato solo se la trasformazione è reversibile

Teorema di Nernst o terzo principio della termodinamica afferma che alla temperatura di 0 Kelvin l'entropia di ogni sostanza allo stato di cristallo perfetto è ZERO.

Qrev>Qirrev

deltaS= Qrev/T>Qirrev/T —> per il calcolo della variazione di entropia abbiamo bisogno di una reazione reversibilie

Entropia molare standard (deltaSo)

Riscaldamento effettuato a 1 atmosfera, il deltaS corrisponde all'entropia molare standard:

$$\Delta S^{o} = \sum \nu S_{prodotti}^{o} - \nu S_{reagenti}^{o}$$

La variazione di entropia di una reazione condotta a T e P costanti dipende, non solo dallo stato di aggregazione di reagenti e prodotti, ma anche dalla differenza fra il numero relativo delle moli. Un maggiore o minore numero delle molecole complessive comporta un aumento o una diminuzione del numero di configurazioni possibili.

Trasformazione spontanea (variazione di entropia)

Si verifica quando il <u>disordine complessivo</u> dell'ambiene e sistema aumenta: "Una trasformazione è spontanea e irreversibile se provoca un aumento dell'entropia dell'Universo"

$\Delta s_{\text{totale}} = \Delta s_{\text{sistema}} + \Delta s_{\text{ambiente}} > 0$

Energia Libera di Gibbs (G)

Criterio di spontaneità di una trasformazione <u>considerando solo le proprietà del</u> <u>sistema indipendentemente dall'ambiente esterno</u>, essa lega insieme entropia e entalpia

G=H-TS

Esotermico:

processo chimico che avviene con sviluppo(rilascio) di calore, si creano molecole più stabili con legami piú forti(energia potenziale del sistema diminuisce producendo calore ceduto all'ambiente)

Endotermico:

processo chimico che avviene con assorbimento di calore, si formano molecole meno stabili con legami più deboli, l'energia potenzial del sistema aumenta a spese del calore assorbito dall'ambiente

Spontaneità dei processi o di una reazione

In natura i processi avvengono spontaneamente in un'unica direzione, se i processi sono spontanei sono di fatto irreversibili. Per esprimere la spontaneità utilizziamo l'entalpia e l'entropia.

Una reazione è spontanea se:
$$\Delta G_{reaz.} = (\Delta H_{reaz.} - T\Delta S_{reaz.}) < 0$$

Tipo di reazioni	Δн –	TΔS =	$\Delta G_{(T)}$	Previsione di spontaneità
Esotermica - Disordinante	< 0	> 0	< o a tutte le T	Spontanea
Esotermica - Ordinante	< 0	< 0	< o a bassa T > o ad alta T	Spontanea Non Spontanea
Endotermica - Disordinante	> 0	> 0	> o a bassa T < o ad alta T	Non Spontanea Spontanea
Endotermica - Ordinante	> 0	< 0	> o a tutte le T	Non Spontanea

Relazione tra G e Q

 $\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$

Essendo Q il quoziente di reazione.

Le condizioni per la spontaneità della reazione, a pressione e temperatura

costanti, in termini di variazione dell'energia libera sono:

- 1) se $\Delta G < 0$ la reazione decorre spontaneamente verso destra \longrightarrow
- 2) se $\Delta G > 0$ la reazione decorre spontaneamente verso sinistra <—
- 3) se $\Delta G = 0$ la reazione è all'equilibrio e Q = K

Energia di attivazione

energia minima che occorre ai reagenti per rompere alcuni loro legame e iniziare una reazione che porta alla formazione di nuovi legami

Massa molecolare (MM)

Massa in uma di una molecola

Massa molare(MM)

Massa in g di una molecola

PM=g/(m*Kgsolvente)

Soluzioni isotoniche

Soluzioni con uguale pressione osmotica

Soluzioni ipertoniche

maggior concentrazione di un soluto rispetto all'altro

Soluzioni isotoniche

soluzioni aventi la stessa pressione osmotica.

composto di due soluzioni con la stessa concentrazione di soluto

Soluzioni ipotoniche

minor concentrazione di un soluto rispetto all'altro

Soluzioni sature

Soluzioni insature

Soluzioni sovrasature

Citolisi

Distruzione delle cellule

Osmosi inversa

Applicando una pressione maggiore di quella osmotica si forza la soluzione piú concentrata a passare attraverso la membrana semipermeabile, realizzando un'osmosi inversa.

Allotropia

Sostanze che esistono in diverse forme

Isomorfismo

Sostanze diverse cristallizzano nella stessa forma

Trasformazioni isocore

A volume(V) costante -> deltaUv=Qv

Trasformazioni isobare

A pressione (P) costante -> P=cost-entalpia deltaUp=Qp-PdeltaV

Trasformazioni isoterme

A temperatura(T) costante

Frazione molare in fase vapore

 $\chi av = (P^0 * \chi a)/P$

Coefficente di Van't Hoff