

APPUNTI di CHIMICA
(corso del Prof. Metrangolo)
Pietro Giannoccaro

ATTENZIONE

Quello che segue sono delle rielaborazioni degli appunti del corso di Chimica, presso la facoltà di Ingegneria Elettronica al Politecnico di Milano. Il documento si propone di riassumere le nozioni teoriche del corso. NON garantisce tuttavia la presenza di tutto ciò che è stato spiegato a lezione, né la correttezza del contenuto. Si invitano pertanto i lettori a consultare il testo di riferimento.

Il seguente documento non sostituisce in alcun modo lo studio dal libro, dagli appunti e la frequenza delle lezioni.

Se desiderate condividere questo documento o per eventuali reclami contattate la seguente mail: pietro.giannoccaro@mail.polimi.it

→ INTRODUZIONE

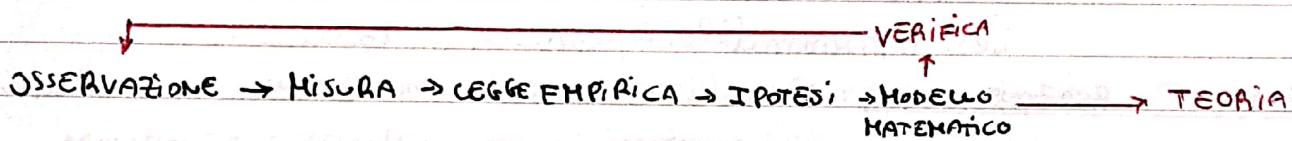
def

La chimica studia le proprietà delle sostanze e le reazioni che le trasformano in altre sostanze attraverso la ROTURA/FORMAZIONE di LEGAMI CHIMICI.

nell'ELETTRONICA è fondamentale per:

- I) La COMPRENSIONE a livello molecolare delle PROPRIETÀ dei MATERIALI
 - II) PROGETTAZIONE, SCELTA dei Materiali in funzione del loro utilizzo e il loro corretto uso tecnologico.

la chimica è una SCIENZA Sperimentale;



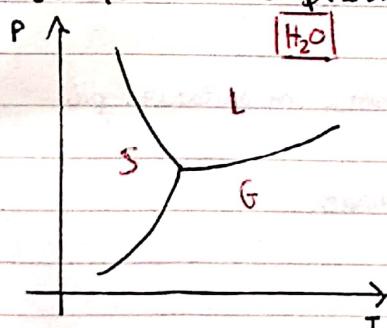
si occupa dell'analisi delle cause MICROSCOPICHE delle diverse proprietà MACROSCOPICHE che osserviamo nella MATERIA.

Individua e definisce le caratteristiche degli elementi base della materia.
(NOTA: 2° PRINCIPIO TERMODINAMICA, tutto procede verso il massimo grado di DISORDINE)

→ GLI STATI della MATERIA

tutti gli elementi esistano in almeno **TRE** stati di AGGREGAZIONE vale a dire
LIQUIDO, SOLITO e GASSOSO.

Un **diagramma di fase** (o di stato) descrive lo stato di aggregazione in funzione di temperatura e pressione.



Ad un preciso punto, detto PUNTO TIPO, i tre stati coesistono.

Altri stati della materia sono:

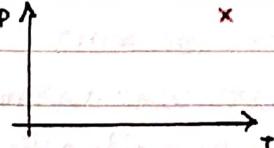
A) PLASMA: stato ad alta energia, "ionizzato", in cui gli atomi si sono liberati degli elettroni.
è un "bruci" di "nuclei ed elettroni", ad alta energia.

B) **CAISTALI LIQUIDI**: è un liquido con struttura ordinata a breve-medio raggio.
(es. DISPLAY)

Molecole che hanno proprietà per cui si orientano a breve raggio secondo direzioni preferenziali (si ordinano a "camerette" e così via).

Secondo DIREZIONE PREFERENZIALE. (si ordinano a comando e rapidamente)

c) Fluidi super-critici: è un gas con interazioni simili ad un liquido.



La MATERIA

def

Ogni cosa che ha massa/volume e possiede energia, ovvero ha attitudine a compiere lavoro.

possiede PROPRIETÀ FISICHE, proprietà che una sostanza presenta in se stessa SENZA che si trasformi in un'altra sostanza (es. Punto di fusione/ebollizione, densità, massa, temperatura, durezza, conducibilità, ...).

TRANSFORMAZIONI FISICHE: il cambiamento NON permanente delle proprietà fisiche di una sostanza (nessuna variazione della composizione chimica) (es. fusione del ghiaccio, variazioni durezza, densità, etc...)

PROPRIETÀ CHIMICHE: proprietà della sostanza associate alla CAPACITÀ di trasformarsi in un'altra sostanza.

(es. infiammabilità, corrosività, tossicità, ...)

TRANSFORMAZIONE o REAzione CHIMICA: si realizza quando una sostanza o più sostanze si convertono in una sostanza o più sostanze differenti.

MATERIA

OMOGENEA $\xleftarrow{\text{SI}}$ è uniforme dappertutto? $\xrightarrow{\text{NO}}$ ETEROGENA

può essere separata
con metodi fisici?

SI

MISCela
o MUogenea

SI

SOSTANZA —

può essere scomposta
con
metodi chimici?

SI

COMPOSTO

NO

ELEMENTO

def

un ELEMENTO è un tipo di SOSTANZA che non può essere scomposta in sostanze più semplici con metodi fisici e chimici a bassa energia.

ha NOME UNICO e può esistere in natura in forma ELEMENTARE.

def

un COMPOSTO è una sostanza formata da due o più elementi chimicamente combinati, i cui atomi sono legati da legami chimici, con formazione di una nuova sostanza.

→ il RAPPORto in MASSA tra gli elementi di un Composto è fisso.

def

una MISCela è un gruppo di due o più elementi e/o composti che sono FISICAMENTE INTERCONNESSI. I componenti NON sono CHIMICAMENTE LEGATI assieme e il rapporto in massa può variare ampiamente. Spesso conserva molte delle proprietà dei suoi componenti oltre a presentarne di nuove.

→ VISIONE ATOMICA della MATERIA

- Tutta la materia è costituita da ATOMI, le più piccole particelle di un elemento capaci di partecipare ad una reazione.
- Tutti gli atomi di uno stesso elemento sono uguali mentre atomi di elementi differenti sono differenti (anche in MASSA).
- Un COMPOSTO è costituito da atomi di elementi differenti combinatori in proporzioni FISSE espresse con numeri interi semplici (INDIVISIBILITÀ ATOMI).

→ LE LEGGI FONDAMENTALI

I) LEGGE DELLA CONSERVAZIONE DELLA MASSA (LAVOISIER 1785)

In una reazione chimica la MASSA TOTALE si conserva, cioè la somma delle masse dei REAGENTI è uguale alla somma delle masse dei PRODOTTI.

II) LEGGE DELLE PROPORZIONI (o COTRIBUZIONI) (Proust 1799)

Un composto chimico è formato da elementi sempre nella stessa proporzione in peso, indipendentemente da come sia stato sintetizzato.

Dunque la percentuale in massa di ciascuno degli elementi costituenti un composto è sempre la stessa.

es. CO_2 A midride carbonica → Carbonio 29,3%; Ossigeno 72,7%.

III) LEGGE DELLE PROPORZIONI MULTIPLE (DALTON 1807)

Due elementi si combinano tra loro per formare composti diversi secondo rapporti espressi da numeri interi generalmente piccoli.

↳ è una conferma della INDIVISIBILITÀ degli atomi.

⇒ L'IPOTESI DI AVOGADRO (1811)

elaborazione del concetto di MOLECOLA e dei relativi PESI MOLECOLARI e PESI ATOMICI.

inizialmente si credeva che molti elementi avessero una natura monoatomica, non trovando però conferma nelle verifiche sperimentali.

le particelle di un gas erano ad esempio identificate con l'atomo stesso.

Il concetto di molecola risolve questo problema. Ad esempio:

m molecole di idrogeno + m molecole di cloro → $2m$ molecole di acido cloridrico



→ LEGGE DI AVOGADRO: volumi uguali di gas alla stessa pressione e temperatura contengono ugual numero di molecole.

$$\rightarrow \frac{P_1}{P_2} = \frac{PM_1}{PM_2}$$

P: peso di un gas

PM: Peso molecolare

Fixando convenzionalmente il PESO MOLECOLARE di un gas di riferimento è possibile ricavare il peso molecolare RELATIVO di ogni altro gas.

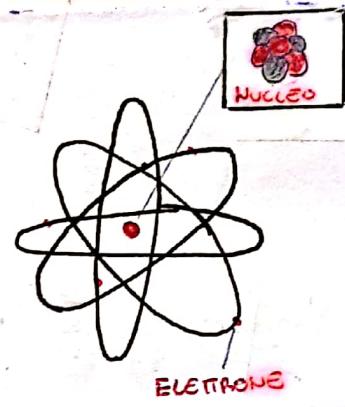
$$\text{PM} = \text{PM}_r \frac{\varrho}{\varrho_r}$$

Poiché ogni molecola è composta da un numero intero di atomi, la quantità in peso di un certo elemento presente nella molecola risulta pari al PESO ATOMICO RELATIVO dell'elemento o a Multipli di esso.

(osservati: numerosi composti contengono l'elemento, si prende il PM ~~massimo~~ minore)

STRUTTURA dell'ATOMO

L'ATOMO è costituito da un NUCLEO formato da NEUTRONI e PROTONI (che costituiscono la MASSA dell'atomo); e da ELETTRONI, di massa trascurabile che orbitano attorno al nucleo.



In un certo elemento il numero di protoni è sempre lo stesso (ed è uguale al numero di elettroni, conferendo quindi carica totale NEUTRA). Ciò che può variare invece in uno stesso elemento è il numero di NEUTRONI (che non influiscono sulla carica totale), da cui si definiscono i vari ISOTIPI di un elemento.

Ad esempio per l'idrogeno, vi sono: PROTO (0 neutroni), DEUTERIO (1 neutrone) e TRITIO (2 neutroni).

La STRUTTURA di un atomo è fondamentale, poiché da essa deriva la sua capacità di interagire con altri atomi.

Inoltre gli atomi tendono a completare il proprio guscio esterno di elettroni.

RAPPRESENTAZIONE di un ELEMENTO

MASSA ATOMICA

carbone

12

M⁺/-
I / II

CARICA IONICA
Numero di ossigenazione

(x)

FASE FISICA

6

1

NUMERO ATOMICO

COEFFICIENTE STECHIOMETRICO

MASSA ATOMICA: è il totale delle particelle presenti in un nucleo (PROTONI + NEUTRONI) !
(Spettrometro di massa) Si misura in N cioè unità di massa atomica, che è $\frac{1}{12}$ della
massa di un isotopo 12 del carbonio (6 neutroni)
[$1.67 \cdot 10^{-29}$ kg]

NOTA = La massa dovrebbe essere sempre intera, tuttavia nella tavola
periodica appare in numero decimale.
Ciò avviene poiché la massa assoluta è la SOMMATORIA
dei pesi atomici di tutti gli isotopi di un elemento in relazio-
ne alla loro ABBONDANZA.

es. ^{35}Cl e ^{37}Cl , dato che ^{35}Cl è molto più presente
rispetto al primo la massa atomica assoluta è 35.453
Dunque è la MEDIA PESATA rispetto alla ABBONDANZA ISOTOPICA.

NUCLEO ATOMICO: corrisponde al numero di PROTONI.

COEFF. STECHIOMETRICO (o pedice): indica se in natura è l'elemento a essere presente in forma
MONATOMICA o POLIATOMICA.

FASE FISICA: stato fisico dell'elemento in condizioni standard.
 $\text{g} \rightarrow$ gassoso; $\text{l} \rightarrow$ liquido; $\text{s} \rightarrow$ solido.

CARICA IONICA: es. $2+$ \rightarrow usata per iioni, elettroni che ha già acquisito/ liberato.
NUMERO DI OSSIDAZIONE: es. II \rightarrow capacità di un elemento di scambiare elettroni.

FORMULE CHIMICHE

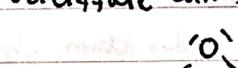
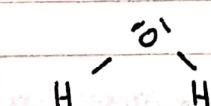
es. Acqua H_2O

formula MINIMA: H_2O (se fosse stata acqua ossigenata H_2O_2 sarebbe H_2O_2)

formula MOLECOLARE: H_2O

formula di STRUTTURA: $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ \longrightarrow NOTA: La rappresentazione di Lewis
di Lewis riporta come punti gli elettroni
spaiati, legami con rette,
coppie di elettroni non
utilizzate con segmenti

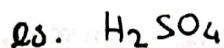
formula geometrica molecolare:



STOCHIOMETRIA

La stoichiometria è il ramo della chimica che studia le relazioni numeriche fra elementi e composti e le proporzioni secondo le quali gli elementi e i composti si combinano e prendono parte alle reazioni chimiche.

CALCOLO della MASSA MOLECOLARE



$$MM = 2 \times 1,008 + 32,066 + 4 \times 15,999 = 98,078$$

essendo gli atomi entità molto piccole, non conviene "contarli". Conviene dunque introdurre una nuova unità di misura, la **mole**.

Introduciamo prima di tutto il **numero di AVOGADRO**, vale a dire il numero esatto di atomi contenuti in 12 grammi dell'isotopo ^{12}C del carbonio: $6,02 \cdot 10^{23}$

def La **Mole** è la quantità di sostanza che contiene un numero di particelle (atomi, molecole, ioni ecc...) pari al numero di atomi contenuti in 12g di ^{12}C .

$$\text{Moli} = \frac{\text{numero di particelle (N)}}{\text{numero di Avogadro (N_A)}}$$

La **MASSA di una MOLE (MASSA MOLARE)** di qualunque sostanza è pari al suo peso atomico o molecolare espresso in grammi.

$$\text{Moli} = \frac{\text{massa (g)}}{\text{massa molare MM (g/mole)}}$$

def quantità di materia che contiene un numero di Avogadro di particelle

* La **MASSA di una MOLE di atomi di un elemento** è **NUMERICAMENTE uguale alla MASSA ATOMICA RELATIVA** di quell'elemento. Lo stesso è vero per le **MASSIE MOLECOLARI**.

es

1 mole di atomi di idrogeno = 1 g

1 mole di molecole di idrogeno = 2 g

1 mole di molecole di H_2O = 18 g

1 mole di atomi di carbonio = $6,022 \times 10^{23}$ atomi di carbonio = 12,011 g di carbonio

alcune REAZIONI ... reagenti → prodotti

I) COMBUSTIONE [ossidazioni] (reazioni con ossigeno molecolare)

II) ACIDO-BASE (producono sali)

III) RED-OX (due atomi che si scambiano elettroni)

IV) PRECIPITAZIONE

NOmenclatura

→ COMPOSTI BINARI

possono essere A) IONICI

B) NEUTRI

Catione → nome positivo (meno elettronegativo) [a sinistra] + anione → nome NEGATIVO (più elettronegativo) [a destra] (si aggiunge -uro)

es. $\text{NaCl} \rightarrow \text{Cloruro di sodio}$ | ~~Cl Na~~ NO! ERRORE!
 $\text{LiH} \rightarrow \text{Idruro di litio}$
 $\text{ZnS} \rightarrow \text{Zinco solfuro}$

* se c'è elemento più negativo esiste in più stati di ossidazione e necessario specificare il numero del nome (es. II)

$\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{Solfuro di rame (I)}$
 $\text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Cloruro di ferro (II)} - \text{tri-cloruro di ferro}$

→ OSSIDI

composti binari ottenuti dalla combinazione dei vari elementi chimici con l'ossigeno
possono essere: ee. a destra

A) ossidi BASICI (dei metalli) [sono ionici]

B) ossidi ACIDI (non-metalli) [non sono ionici] perché hanno elettronegatività simili.

< catione metallico > < O^{2-} >

BASICI

La nomenclatura è ossido di ... < nome metallo > (numero ossidazione)

es. $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{ossido di sodio}$

$\text{FeO} \rightarrow \text{ossido di ferro (II)}$

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ossido di ferro (III)}$

ACIDI

< non metallo > < Ossigeno >

m° ossidazione

+1 +2

Cl_2O

OSSIDO DI CLORO

+1 +4

Cl_2O_3

TRIOSSIDO DI CLORO

+5 +6

Cl_2O_5

PENTOSSIDO DI CLORO

+7

Cl_2O_7

HEPTOSSIDO DI CLORO

→ IDRACIDI

- Sono formati da IDROGENO come CATIONE e da un NON-METALLO (molto elettronegativo).

La NOMENCLATURA cambia in base allo stato fisico.

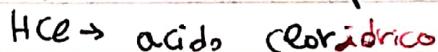
→ stato GASSOSO:

Mantengono nomenclatura dei composti binari



→ soluzione Acquaosa:

Liberando ioni H^+ si comporta come acido.



Cambia da -URO a -IDRICO

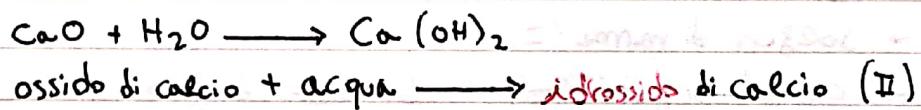
NOTA: diviene acido solo se completa il suo guscio di elettroni cioè si lega al solvente (es. acqua). Nel BENZENE ciò non avviene, dunque rimane la nomenclatura gassosa.

→ IDROSSIDI

Sono formati da un catione metallico e ioni idrossido OH^- in quantità sufficiente a neutralizzare il composto.

Si ottengono per IDRATAZIONE dei corrispondenti OSSIDI BASICI.

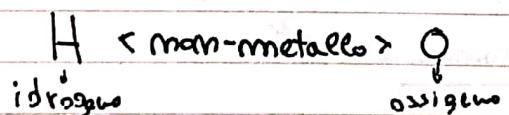
es.



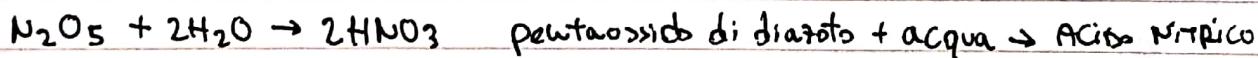
si sostituisce a "ossido" (dell'ossido corrispondente) la parola **idrossido** e si aggiunge il ~~numero~~ nome del metallo con relativo stato di ossidazione.

→ OSSACIDI (composto TERRARIO)

Ottenuto per IDRATAZIONE degli OSSIDI ACIDI.



es.



parola acido seguita da radice del non-metallo più $-\text{ICO}_n$, $-\text{OSO}_n$ per non-metalli con più stati di ossidazione

m° ossidazione

+1 +2

ipso-

-oso

HClO

ipocloroso

+3 +4

-oso

HClO₂

cloroso

+5 +6

-ico

HClO₃

clorico

+7

per-

-ico

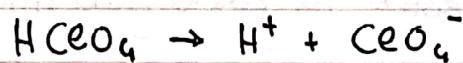
HClO₄

per clorico

→ ANIONI DERIVATI DA ACIDI:

gli ossidi acidi in acqua si sciogliono ionizzandosi

es.



↓

ione perclorato

-ico → -ATO

-oso → -ITO

si MANTENGONO i PREFISSI -PER e -IPO

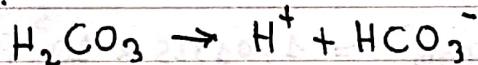
es.

ClO^-	IONE	IPROCLORITO
ClO_2^-		CLORITO
ClO_3^-		CLORATO
ClO_4^-		PERCLORATO
Cl^-		CLORURO (-IDRICO → -URO) [idracidi]

→ ACIDI POLIPISTICI

Sono acidi che hanno più atomi di idrogeno dissociabili, dunque possono cedere più di uno ione H^+

es.



acido carbonico → ione idrogeno + ione idrogeno carbonato

↑
-di
-tri
etc...

→ SALI

ottenuti per reazioni ACIDO-BASE; per l'ANIONE si mantiene la nomenclatura degli anioni provenienti dagli ossidi acidi; per il CATIONE si utilizza solo il suo nome.

es.

LiCl → cloruro di litio

K_2CO_3 → carbonato di potassio

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ → diidrogeno fosfato di alluminio

$\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ → fosfato di ferro (III)

Cu_2SO_4 → solfato di rame (II)

i GAS

Lo stato di AGGREGAZIONE di un elemento dipende in particolar modo da alcuni PARAMETRI DI STATO:

- I) VOLUME (m^3 , L) → GRANDEZZA ESTENSIVA (dipende da massa)
- II) MASSA (kg, mole)
- III) PRESSIONE (atm, $Pa = N/m^2$)
- IV) TEMPERATURA (K, °C)] GRANDEZZE INTENSIVE

da qui i TRE STATI di AGGREGAZIONE FONDAMENTALI:

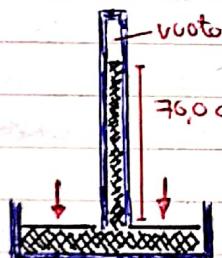
- DISORDINE
- A) Solido (atomni in RETICOLO CRISTALLINO)
 - B) Liquido (atomni vicini ma non abbastanza da formare reticolo)
 - C) Gassoso (molecole libere di muoversi)

• VOLUME → $V \propto m$ ($m = \text{moli di sostanza}$)

• PRESSIONE → $P_{\text{TOT}} = F_{\text{TOT}} / A_{\text{TOT}}$ (forza per unità di area)

è effetto che il gas esercita sulle pareti del contenitore (generato dall'energia cinetica della particella libera di muoversi)

MISURAZIONE



$$1,000 \text{ atm} = 760 \text{ mm}_Hg = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

• TEMPERATURA → termometro è trasduttore degli urti particellari

► Scala CELSIUS (ebollizione acqua / congelamento)

► Scala FAHRENHEIT (temp. corporea)

► Scala kelvin (zero assoluto $0K = -273,15^\circ C$)

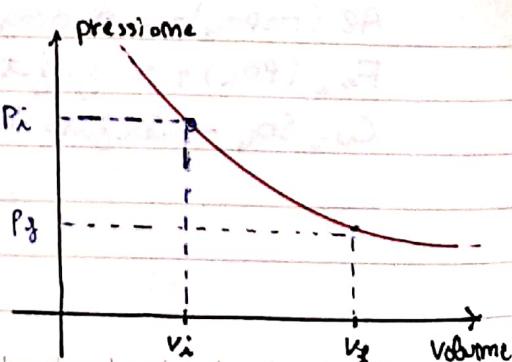
→ GAS IDEALE (gas trattati idealmente)

→ Legge di BOYLE

pressione e volume sono in relazione COSTANTE

$$P \cdot V = C_0 \quad (C_0 \text{ costante})$$

$$V_i P_i = V_f P_f$$



→ Legge di CHARLES

a pressioni sufficientemente basse ($< 1 \text{ atm}$) i.e. volume occupato da un gas varia linearmente con la temperatura.
per qualsiasi GAS le rette convergono nello ZERO ASSOLUTO.

→ ne conseguono che nessun campione fisico può avere temperatura $< 0\text{K}$, altrimenti avrebbe volume negativo.

dunque, il volume diminuisce con la temper-

-tura, e due diversi campioni di gas presentano la medesima VARIAZIONE PERCENTUALE in volume per ogni grado di variazione di temperatura.

$$V_1 = V_0 (1 + c \cdot t)$$

$t = (T_1 - T_0) \quad T_0 = 0^\circ\text{C}$

$273,15^\circ\text{C}$

$$\rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

LEGGE DEI GAS IDEALI

$$\left. \begin{array}{l} V \propto m \\ V \propto 1/p \\ V \propto T \end{array} \right\} \rightarrow V \propto m T / p$$

$$V = R m T / p$$

dove R è cost. universale = $0,082 \text{ atm} \cdot \text{L}$
 $\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\rightarrow PV = mRT \rightarrow \frac{P_1 V_1}{m_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{m_2 T_2}$$

$$\text{Inoltre } M = \frac{\text{Peso in grammi}}{\text{Massa Molare}} = \frac{g}{M}, \quad PV = \frac{g}{M} RT$$

$$\text{Peso Molare (M)} \quad M = \frac{RT}{PV} g \longrightarrow \text{DENSITÀ GASSOSA} \quad d = \frac{g}{V} = \frac{M P}{R T}$$

→ Legge di AVOGADRO

Volumi uguali di gas diversi, misurati nelle stesse condizioni di T e P
Contengono lo stesso numero di particelle, ovvero di moli di gas

1 mole occupa 22.4 L
(gas qualiasi)

CONDIZIONI NORMALI (0°C , 1 atm)

STANDARD (25°C , 1 atm)

→ Legge di DALTON (miscela di GAS)

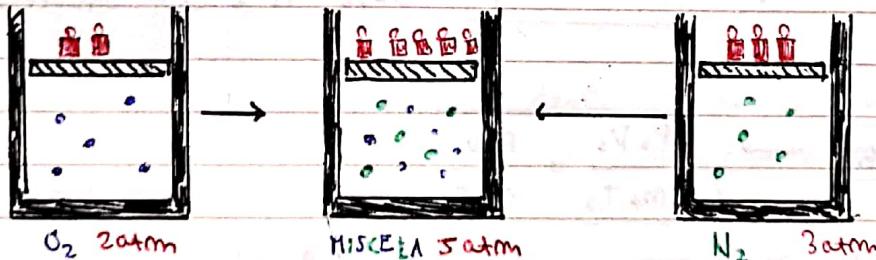
a T e P costanti, quantità uguali di gas diversi occupano lo stesso volume
dunque

La PRESSIONE TOTALE di una miscela di gas è la somma delle PRESSIONI PARZIALI dei singoli GAS

La PRESSESSONE PARZIALE è la pressione che ogni gas di una miscela esercita
sulle pareti, se fosse da solo nel recipiente.

$$x_a = M_a / M_{\text{tot}}$$

$$P_a = x_a P_{\text{TOT}} \rightarrow V_a = x_a V_{\text{TOT}}$$



→ IDEALITÀ di GAS : Si comportano non interagendo tra loro perché la temp.
è così alta per cui A+B si scontrano in modo elastico.

→ TEORIA CINETICA DEI GAS

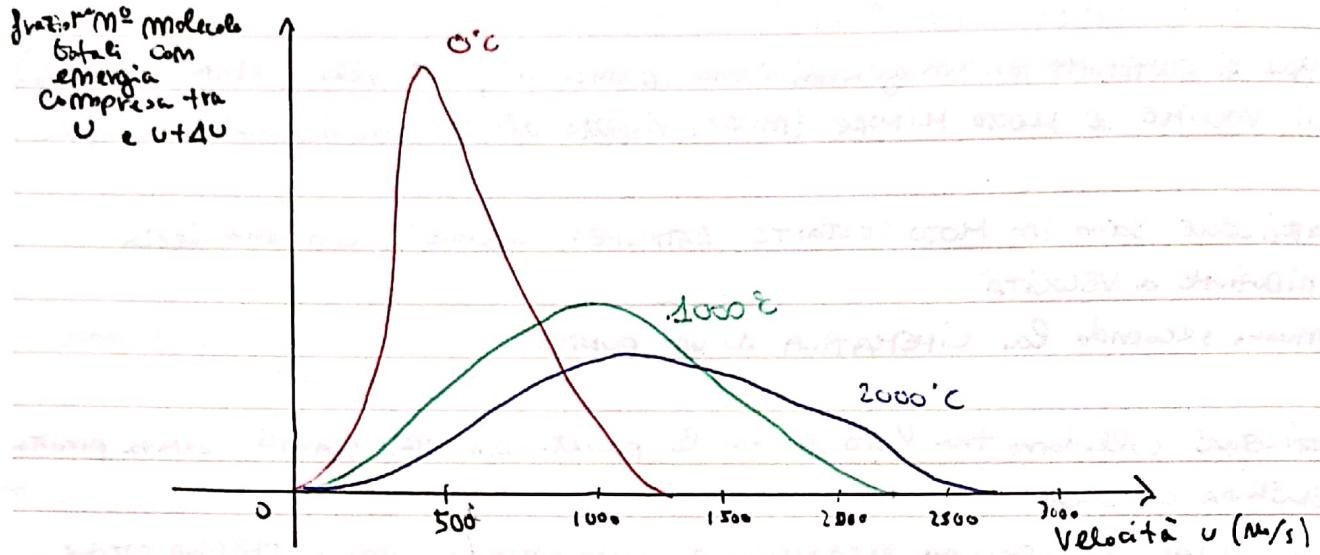
- 1- Un gas è costituito da un grandissimo numero di particelle (atomi, molecole) il cui volume è molto minore (mille) rispetto al volume disponibile al gas.
- 2- Le particelle sono in moto costante, rettilineo, casuale e con una certa distribuzione di velocità si muove secondo la cinematica di un punto.
- 3- Le particelle collidono tra loro e con le pareti con urti elasticci, senza perdita di ENERGIA CINETICA.
Le singole particelle possono acquistare o cedere energia, ma l'ENERGIA TOTALE resta COSTANTE.
- 4- Durante gli urti le particelle non interagiscono tra loro né con le pareti del contenitore in cui il gas è confinato.
 - + particelle + urti \rightarrow pressione
 - < volume + urti \rightarrow pressione

La TEMPERATURA ...

- è PROPORTIONALE all'ENERGIA CINETICA + RAZIONE media delle particelle
 - ↓
 - 2 gas diversi che si trovano alla stessa temperatura hanno un'energia cinetica traslazionale media identica
 - dato che energia cinetica dipende da velocità e massa ad una data temperatura MOLECOLE PIÙ PESANTI si muovono PIÙ LENTAMENTE di molecole più LEGGERE.
 - accostando due gas a diversa temperatura in modo che ci sia trasferimento di calore, si tende a RAGGIUNGERE l'EQUILIBRIO TERMICO.
 - allo ZERO ASSOLUTO (0K) cessa il moto delle particelle, l'energia cinetica traslazionale è nulla.
 - maggiore temperatura \rightarrow + energia \rightarrow + urti \rightarrow > pressione
 - l'energia CINETICA dipende solo dalla TEMPERATURA, e non dalla natura dei gas.
- per 1 mol $E = \frac{3}{2} RT$ per 1 particella $E_c = \frac{3}{2} kT$ $k = \frac{R}{N_A}$
- Non Anonimo

distribuzione di Maxwell-Boltzmann

frat. % Molecole
tutte con
energia
comprima tra
 U e $U+ΔU$



→ GAS REALI

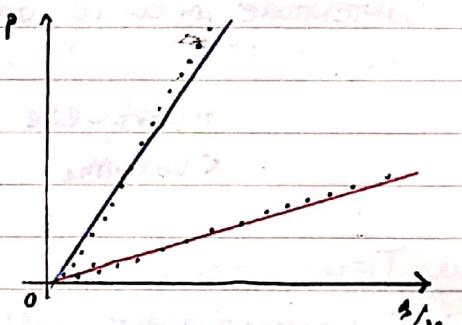
→ gas reali deviano dalla legge dei gas ideali
questo perché:

I) ATOMI e MOLECULE non hanno volume nullo

dunque il volume accessibile del gas è

$$V - mb$$

m mole
 b cost.
distanza per
gas



II) fra le PARTICOLE c'è INTERAZIONE:

ATTRAZIONE quando sono DISTANTI, REPULSIONE quando sono VICINE.

↳ pressione gas REALE < pressione gas IDEALE

$$P_I = P_A + \alpha \frac{m^2}{V^2}$$

α : coeff. collisionale

↳ Equazione di STATO di VAN DER WAALS

$$\left(P + \alpha \frac{m^2}{V^2} \right) (V - mb) = mRT$$

fattori CORRETTIVI
numero URTI totali

diminuito da attrazioni e
repulsioni

volume TOT

meno quello

occupato dalle particelle

COMPRIIBILITÀ di un GAS

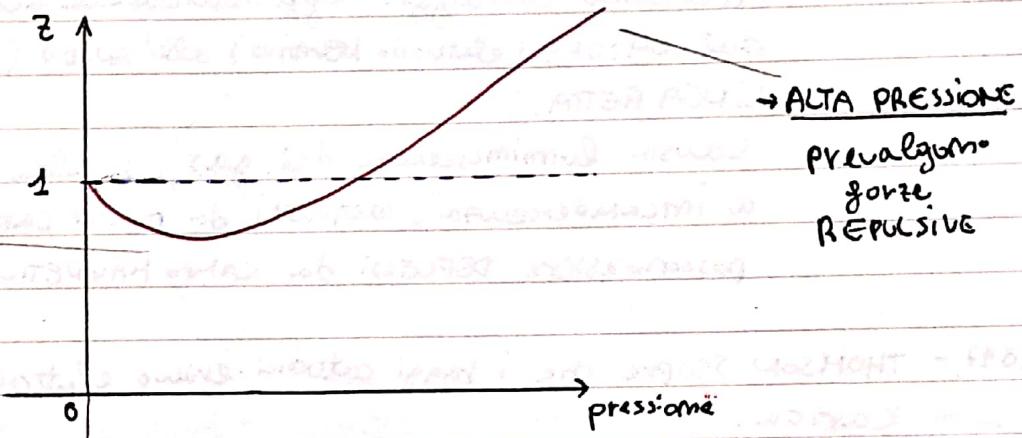
$$\bar{z} = \frac{PV}{nRT}$$

$\bar{z} = f \rightarrow$ COMPORTAMENTO IDEALE
 $\bar{z} \neq 1 \rightarrow$ COMPORTAMENTO REALE

del GAS

→ BASSA PRESSIONE

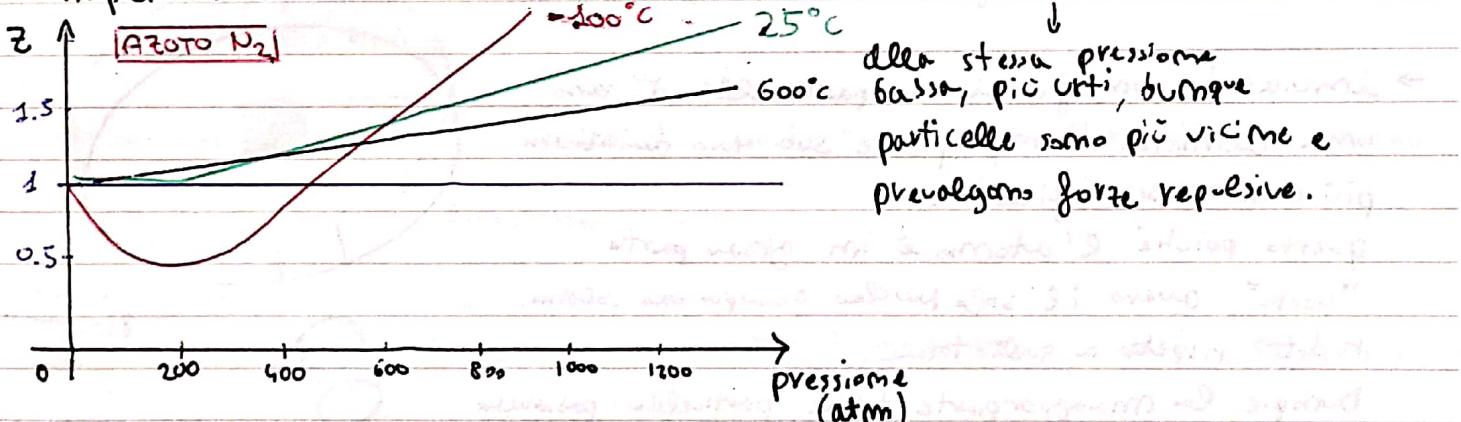
prevalegono
forze
ATTRATTIVE



*NOTA: la curva può variare in base alla TEMPERATURA.

temperature basse → BASSA ENERGIA CINETICA → a una x pressione bassa prevalgono forze attrattive ($z < 1$)

temperature alte → elevata ENERGIA CINETICA → velocità media elevata



Modello Atomico di BOHR

→ un breve excursus.

1850 - SCOPERTA RAGGI CATODICI

applicando voltaggio sufficientemente alto, il raggio fluisce dal CATODO (elettrodo negativo) all'ANODO (elett. positivo), in LINEA RETTA.

Causa luminescenza dei gas, scalda oggetti metallici fino a incandescenza, attratti da piastra carica positivamente possono essere DEFLESSI da CAMPO MAGNETICO.

1897 - THOMSON scopre che i raggi catodici erano elettroni dotati di massa e carica.

(applicando contemporaneamente campo elettrico e magnetico e bilanciandoli)

- STUDI di M. e P. CURIE sull'RADIAZIONE
(contraddisse ipotesi immaterialità dell'atomo)

Luminosa di
oro

1909 - RUTHERFORD identifica NUOCCO degli ATOMI.

→ inviando un fascio di particelle a verso una laminea d'oro, queste subivano deviazioni più o meno significative.

Questo poiché l'atomo è in gran parte "vuoto", ovvero il solo nucleo occupa un volume ridotto rispetto a quello totale.

Dunque la maggior parte delle particelle passano attraverso la laminea, mentre alcune, che colpiranno il nucleo verranno deviate (diametralmente in base all'angolo).

Rutherford aveva appena identificato l'atomo e il suo nucleo come oggi lo concepiamo.

Massa

PROTONE
NEUTRONE

$1.67 \cdot 10^{-23}$ kg

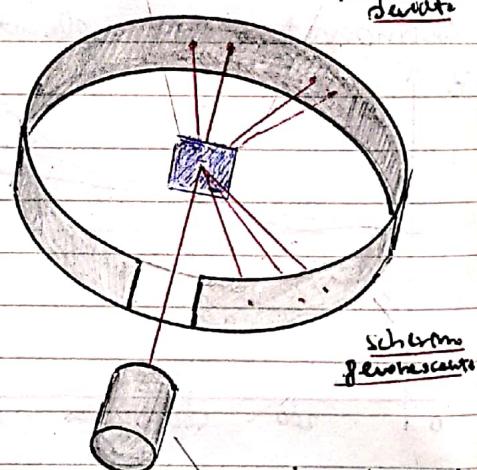
Carica

$+1.60 \cdot 10^{-19}$ C

ELETTRONE

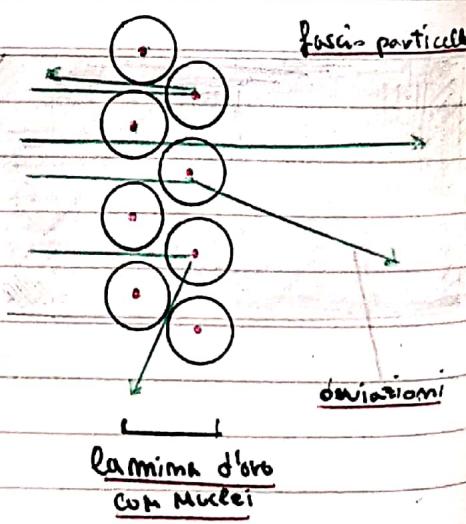
$9.31 \cdot 10^{-31}$ kg

$-1.60 \cdot 10^{-19}$ C



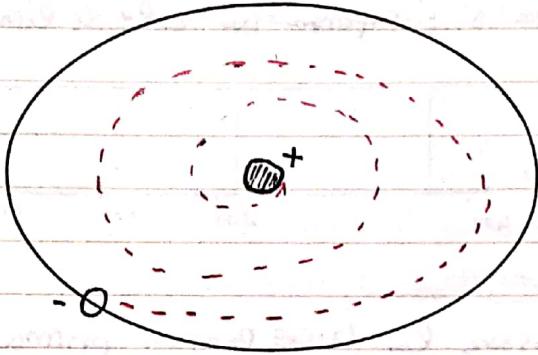
sorgente particelle al

fascio particelle



paradossi...

STABILITÀ dell'ATOMO: O gli elettroni sono fermi attorno al nucleo oppure perché questi non ricadono su di esso per la progressiva perdita di energia dovuta al moto stesso?



Non vi è perdita della QUANTITÀ di MOTO, la teoria KEPLERIANA e NEWTONIANA non valgono.

Onde elettromagnetiche e stazionarie

formate da una variazione di CAMPO ELETTRICO e CAMPO MAGNETICO, i cui parametri sono AMPERIA, LUNGHEZZA D'ONDA, FREQUENZA e VELOCITÀ.

Le onde possono essere:

frequenza

RAGGI GAMMA → RAGGI X → ULTRAVIOLETTO → VISIBILE → INFRAROSSO → MICROONDE → ONDE RADIO

lunghezza d'onda

ONDE STAZIONARIE: possiede almeno due modi

↳ CIRCOLARE: deve essere contenuto un numero intero di lunghezze d'onda

$$2\pi r = m \lambda$$

SAGGIO AULA FIAMMA

bruciando alcuni elementi possiamo notare come questi "colorino" la fiamma.

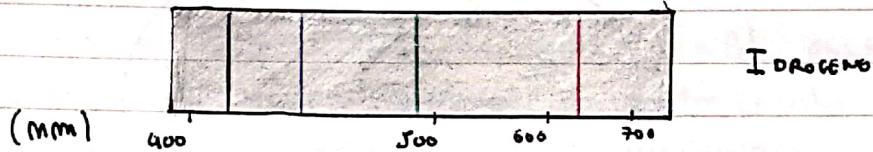
gli elementi dall'alto verso il basso della TAVOLA PERIODICA seguono lo SPETTRO DEL VISIBILE

Bosso → Blu

SPETTRO DI EMISSIONE

facendo passare luce bianca per un PRISMA si può notare come questa si scomponga in TUTTI i colori, ovvero in TUTTO lo SPETTRO DEL VISIBILE.

→ Se invece facciamo passare la luce di un TUBO di SCARICO o GAS contenente IDROGENO, questa si scomponga in sole 4 linee, generando lo SPETTRO DI EMISSIONE.



SPETTRO DI ASSORBIMENTO

Facendo invece passare la LUCE BIANCA prima per un PALLONE contenente un GAS e successivamente scomponendo ~~come altrimenti~~ al contrario uno spettro con tutto il visibile a eccezione di alcune righe nere, proprio in corrispondenza delle linee colorate del precedente spettro.

Si tratta dello SPETTRO DI ASSORBIMENTO, COMPLEMENTARE allo SPETTRO DI EMISSIONE.

LIVELLI ENERGETICI

SPETTRI A RIGHE ATOMI

RADIAZIONE DEL CORPO NERO

EFFETTO FOTOELETTRICO

VISIONE QUANTITATIVA

ENERGIA

MODELLO ATOMICO DI BOHR

→ Nel movimento intorno al nucleo, l'elettrone non può assumere qualsiasi posizione, ma deve muoversi secondo ORBITE DISCRETE, cioè può trovarsi solo ad alcuni specifici valori di distanza dal NUCLEO.

L'elettrone è bloccato nel suo ORBITALE e può fare salti energetici solo a determinati livelli di ENERGIA (che sono le linee degli SPETTRI!) passando da un STATO ECITATO.

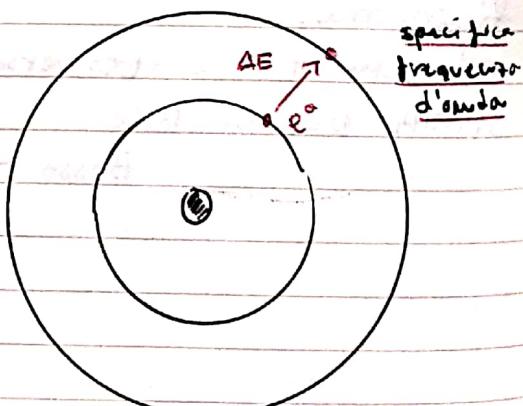
I livelli più bassi si detto STATO FONDAMENTALE e qui si può scendere al di sotto di esso.

Può ricadere allo STATO FONDAMENTALE rilasciando ENERGIA.

→ L'ATOMO può ASSORBIRE SATANTO le stesse FREQUENZE ELETROMAGNETICHE CHE ENERGIE, indicate negli SPETTRI.

La SERIE DISCRETA di BANDE sono i SALTI ENERGETICI che SEPARANO i DIVERSI STATI QUANTICI.

es.
Idrogeno può fare solo 4 transizioni



→ dualismo onda-materia

De Broglie si chiese se gli elettroni andassero così deformati come onde o particelle massive.
→ ad ogni particella di massa m a velocità v è associata una lunghezza d'onda

$$\lambda = h/mv$$

dunque ad ogni elettrone può essere associata un'onda STAZIONARIA circolare localizzata attorno al nucleo.

ONDA DI PROBABILITÀ: È l'ampiezza dell'onda che associamo a un qualunque oggetto caratterizzato da una quantità di moto P è PROPORTIONALE alla probabilità di localizzare l'oggetto in una determinata zona dello spazio.

SISTEMA SOSTITUTIVO

della conoscenza esatta con concetto di probabilità.

PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG

impossibile conoscere contemporaneamente POSIZIONE e QUANTITÀ di moto di una particella

EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER (descrive la particella)

al quadrato è correlata con la PROBABILITÀ di trovare l'elettrone in una data REGIONE

ORBITALI

def

La REGIONE dello spazio dove è massima la probabilità di trovare l'elettrone.
(soluzione dell'eq. di Schrödinger)

DIPENDE dai NUMERI QUANTICI

I) m (principale) = 1, 2, 3, ...

per det. energia elettronica e DISTANZA NUCLEO

II) l (momento angolare) = 0, 1, ..., $(m-1)$

FORMA DELL'ORBITALE

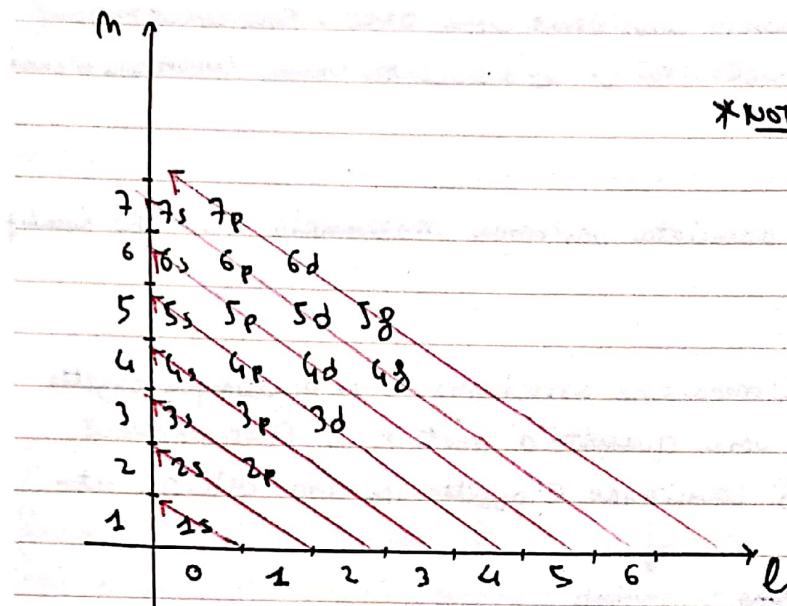
III) m_l (momento magnetico) = - l , ..., 0, ..., l

ORIENTAZIONE nello spazio ORBITALI

IV) m_s (spin) = $\pm \frac{1}{2}$ (ROTATIONE SENSO)

→ OGNI ORBITALE è definito da m, l, m_l

gli ORBITALI possono essere sferici s, bilobati p, tetraedrici d, o f.



*NOTA: gli ORBITALI SONO SEMPRE PIÙ ENERGETICI
gli elettroni possono allinearsi in
maniera PARALELA o ANTI PARALELA.

→ al MAX due elettroni di SPIN opposto
nello stesso ORBITALE
(PRINCIPIO di ESCUSIONE di PAULI)

REGOLA di HUND: Se sono disponibili più ORBITALI aventi la stessa ENERGIA
gli ELETTRONI si riservano preferenzialmente in ORBITALI diversi
e con lo stesso valore di numero quantico di SPIN

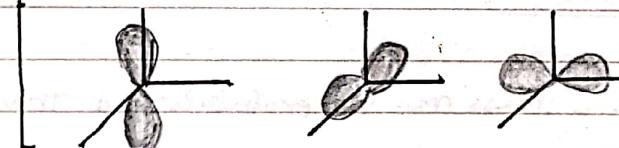
Princípio Aufbau: riempire gli orbitali secondo energia crescente
e rispettando la regola di Pauli e Hund.

ORBITALI

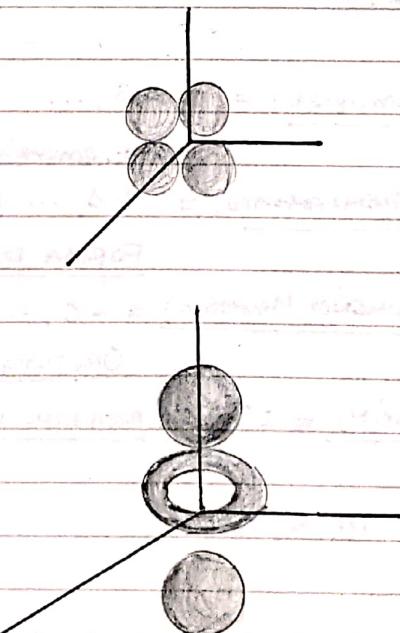
s →



p →



d →

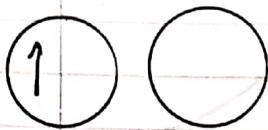


PIENAMENTO ORBITALI

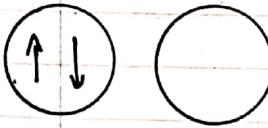
elemento

$1s$ $2s$ $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$

H



H_2



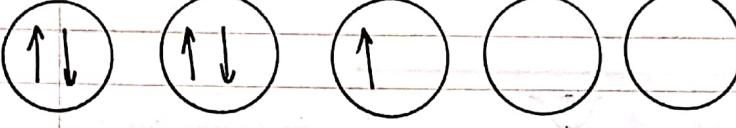
Li



Be



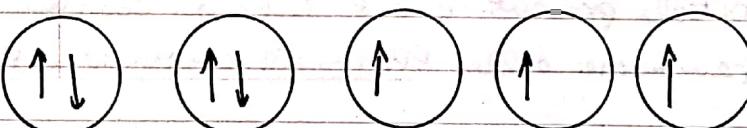
B



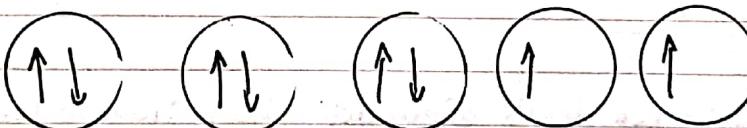
C



N



O



Si ottiene così la **CONFIGURAZIONE ELETTRONICA** di un ELEMENTO, da cui deriva la sua tendenza a formare o meno legami (**REATTIVITÀ**).

Tavola periodica (orbitali)

→ ad esempio, l'idrogeno H tende a completare

il proprio GUSCIO ELETTRONICO ESTERNO. (H_2)

→ l'elio He lo ha già completo, dunque

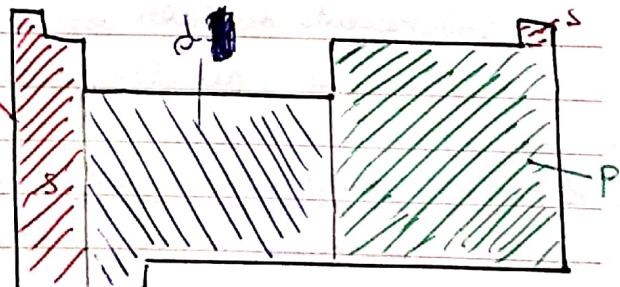
esiste in natura mono-ATOMICAMENTE (gas. nobile)

→ il litio Li avrebbe bisogno di 7 elettroni, difficili

da trovare, dunque si libera dell'elettrone in

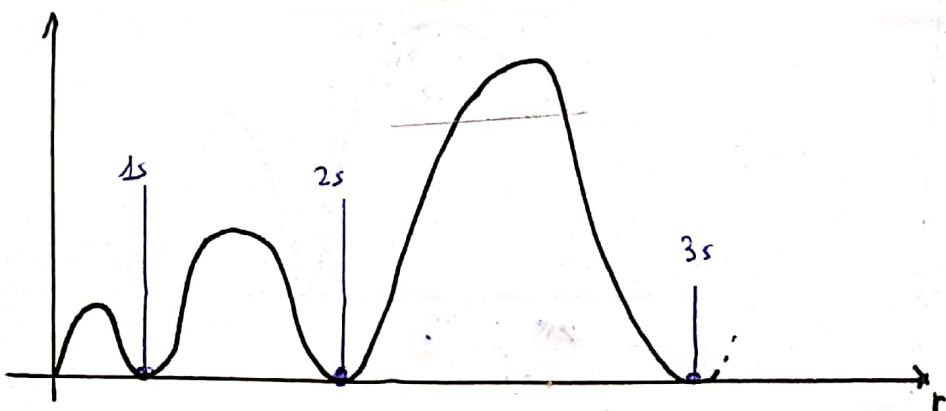
ecceso.

→ lo stesso il berilio Be, cede 2 elettroni



→ LA **TAVOLA PERIODICA** in modo tale che gli elettroni nel guscio elettronico più esterno siano gli stessi per gli elementi sulla stessa colonna.

di seguito la distribuzione della probabilità radiale (di trovare un elettrone in un orbitale):



possiamo inoltre notare come al crescere di n (numero quantico principale) crescano le dimensioni e il contenuto energetico.
il diverso ORIENTAMENTO nello spazio è invece dovuto ai valori di m_l ,

$$\boxed{\Psi_{m_l, l, m_s}}$$

← rapp. orbitale.

Una adeguata conoscenza dello stato del guscio elettronico di valenza, del tipo di orbitali presenti e del tipo di legami si fondamentale per la comprensione delle PROPRIETÀ CHIMICHE e FISICHE degli ELEMENTI.

→ La TAVOLA PERIODICA

chiameremo:

- I) **GRUPPO**: l'insieme degli elementi che si trovano nella stessa colonna.
- II) **PERIODO**: l'insieme degli elementi sulla stessa riga.

*NOTA: La tavola periodica è organizzata efficacemente in modo da tale che numerose proprietà siano riportate in modo periodico (ad es. (se) crescente dall'alto verso il basso (o viceversa), o da sx a dx (o viceversa)).

Ad esempio, analizziamo alcune proprietà degli elementi:

1) GUSCIO ELETTRONICO ESTERNO: elementi appartenenti ad uno stesso Gruppo, hanno lo stesso numero di elettroni di valenza.
(CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ESTERNA)

→ ne conseguono anche un comportamento simile nelle interazioni con gli altri elementi e tra le molecole e dunque simili proprietà e comportamenti nelle reazioni chimiche.

2) Raggio atomico: crescente alto \rightarrow basso (gruppo), decrescente sx \rightarrow dx (periodo)

\rightarrow è crescente nel GRUPPO poiché cresce il numero quantico n , dunque ci sono livelli di energia maggiormente riempiti e gli elettroni di valenza si trovano a maggiore distanza dal nucleo.

\rightarrow è DECRESCENTE NEL PERIODO poiché i e livello energetico dettato dal numero quantico principale n è lo stesso, ma progressivamente aumenta il numero di protoni nel nucleo, la cui carica attira maggiormente a sé gli elettroni del guscio elett. esterno, diminuendo il raggio.

3) Elettronegatività: è la CAPACITÀ posseduta da un atomo che fa parte di una molecola di attrarre gli elettroni coinvolti nei legami chimici.

L'elettronegatività cresce NEL PERIODO e decresce NEL GRUPPO.

4) Energia di Ionizzazione: è la MINIMA QUANTITÀ di ENERGIA NECESSARIA per rimuovere UN ELETTRONE da un ATOMO ~~all'interno~~ nello STATO FONDAMENTALE.

L'ENERGIA NECESSARIA PER TRASFORMARE L'ATOMO DI UN ELEMENTO nel suo CATIONE KROMOPositivo.

es. il litio (Li) cede un elettrone \rightarrow è legata alla "importanza" che quell'elettrone ha per me (il primo) facilmente, ~~perché~~ l'elemento. ~~come~~

ma richiede molto più energia per il secondo.

L'ENERGIA DI IONIZZAZIONE DECRESCHE NEL GRUPPO e CRESCHE NEL PERIODO.

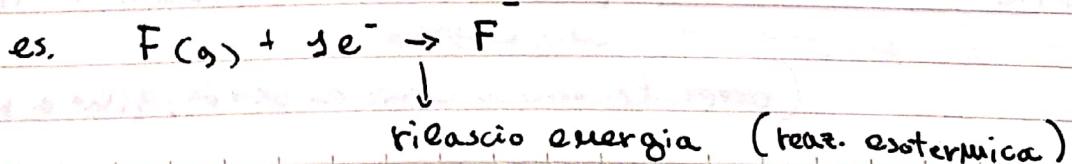
può essere di PRIMA IONIZZAZIONE, di SECONDA IONIZZAZIONE, ETC...

Ricorda: ELEMENTO PERDE ELETTRONE \rightarrow POSITIVO \rightarrow CATIONE.
ACQUISISCE ELETTRONE \rightarrow IONE NEGATIVO \rightarrow ANIONE.

5) Affinità elettronica: QUANTITÀ di ENERGIA che un atomo libera allorché cattura un elettrone che si trova a distanza infinita con valore ZERO di ENERGIA CINETICA.

CRESCE NEL PERIODO, DECRESCE NEL GRUPPO.

Questo poiché aumentano il numero di elettroni nel guscio QUANTO ELETTRONICO ESTERNO, quindi l'atomo raggiunge più facilmente l'ottetto, stabilizzandosi e rilasciando energia.



gli elementi della tavola periodica sono anche organizzati in "INSIEMI".

- GRUPPO I

METALLI ALCALINI

Elementi della prima colonna ($s_x \rightarrow d_x$), hanno un solo ELETTRONE di VALENZA nel ~~guscio elettronico interno~~ guscio ELETTRONICO ESTERNO.

Tendono a liberarsi dell'elettrone e a diventare CATIONI, formando dei sali.



es: Litio (Li), Sodio (Na), Potassio (K), Rubidio (Rb), ...

- GRUPPO II

METALLI ACCIAIO-TERROSI

Elementi nella seconda colonna, con DUE ELETTRONI DI VALENZA.

Tendono a cedere i due elettroni formando CATIONI BIVALENTI (es. Be²⁺)

→ es: Berilio (Be), Magnesio (Mg), Calcio (Ca), Stronzio (Sr), ...

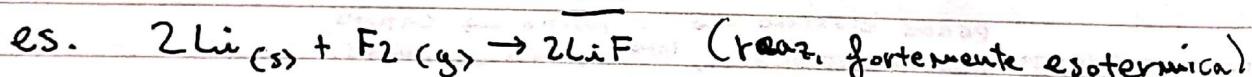
- GRUPPO VII

ALOGENI

Esistono in natura come gas BIATOMICI, e possiedono 7 elettroni nel guscio elettronico esterno.

Tendono a completare l'ottetto acquistando un elettrone diventando ANIONI (reagendo ad esempio con elementi del primo gruppo)

JALE



→ es: Fluoro (F), Cloro (Cl), Bromo (Br), Iodio (I), ...

- GRUPPO VIII

GAS NOBILI

Possiedono per natura l'OTTETO COMPLETO, dunque sussistono in molecole di natura MONOATOMICA

- e il RESTO?

A) METALLI DI TRANSIZIONE: proprietà di CONDUCIBILITÀ ELETTRICA, TERMICA, LUCEINTERZA

(prop. tendono a calare da sx → dx, fino a NON-METALLI)

B) SEMI-METALLI o METALLOIDI: proprietà ibride
es. Boro (B), Silicio (Si), etc...

C) NON-METALLI: tendono a formare legami covalenti di diverso tipo
es. Carbonio (C), Azoto (N), Ossigeno (O), Fosforo (P),
Zolfo (S), etc...

R

ELAZIONI INTER e INTRA - MOLECOLARI

→ LEGAMI INTRA-MOLECOLARI (TEORIA ORBITALI MOLECOLARI e ORBITALI IBRIDI)

- REGOLA DELL'OTETTO:

alla base delle relazioni che vi sono tra gli atomi vi è una costante TENDENZA A RAGGIUNGERE L'OTETTO, vale a dire ad avere 8 ELETTRONI nel GUSCO ELETTRONICO PIÙ ESTERNO (di valenza) [Condizione di STABILITÀ]
Gli orbitali del guscio di VALENZA si ridistribuiscono dunque secondo DUE PRINCIPI:

- cessione elettronica da un atomo ad un altro
- condivisione di elettronni tra gli atomi

→ Ci sono tuttavia ECCESIONI alla REGOLA DELL'OTETTO; quando:

I) sono presenti un NUMERO DISPARI di ELETTRONI DI VALENZA

II) quando gli ELETTRONI DI VALENZA sono Pochi o troppi

es. Boro (B) in BF_3
 $\begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{B} \\ | \\ \text{F} \end{array}$ il Boro ha 6 elettroni di valenza
ELETTRON DEFICIENTE

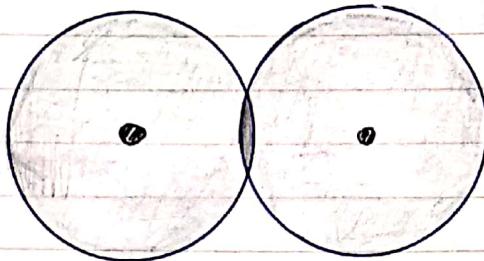
es. PCl_5 (fosforo) *NOTA: elementi dal TERZO PERIODO in poi creano spesso eccezioni
 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{P} \\ | \\ \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ il fosforo (P) ha 10 elettroni di valenza
→ Molecola IPERACCIA

→ LEGAMI CHIMICI: Ogni legame è frutto di INTERAZIONI ELETROSTATICHE e consiste nella COMPARTECIPAZIONE^(di cessione) DI DUE ATOMI per un doppietto elettronico, rispettando la REGOLA DELL'OTETTO-DUETTO ideata da Lewis.

def

definiamo ENERGIA DI LEGAME l'energia necessaria per provare la scissione (dissociazione) del legame stesso.

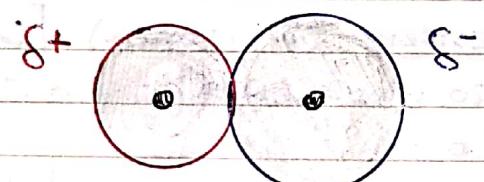
La FORMAZIONE di LEGAME avviene quando due orbitali vengono a contatto:



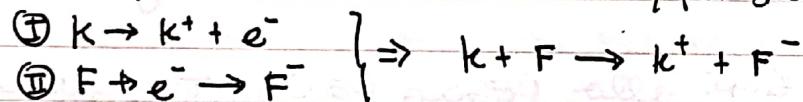
LEGAME IONICO

- Ⓐ Se uno dei due atomi è più ELETTRONEGATIVO si crea un LEGAME IONICO in cui è possibile distinguere uno IONE POSITIVO (CATIONE) e uno IONE NEGATIVO (ANIONE).

La MOLECOLA risultante NON sarà ELETTRICAMENTE NEUTRA



ad esempio tra Potassio e Fluoro, per generare FLUORURO di POTASSIO



*NOTA: L'ELEMENTO CHE SI TROVA A SX della TAVOLA CEDA ELETTRONI a quello a DX
**NOTA2: entrambi gli atomi hanno raggiunto l'OTTETO.

→ analizzando ENERGICAMENTE osserviamo che:

- I è un PROCESSO ENDO TERMICO (Em. ion. di K: 419 kJ/mole)
II è ESOTERMICO (affinità elettronica F: -328 kJ/mole)

$$TOT = +91 \text{ kJ/mole}$$

dunque il processo NON dovrebbe avvenire SPONTANEAMENTE

⇒ Sperimentalmente, questo NON AVVIENE!

Al contrario la formazione è ESOTERICA!

questo poiché vi è ATTRAZIONE RECIPROCA tra cariche di segno opposto che coinvolge tutti gli ANIONI e CATIONI.

↳ ENERGIA di STABILIZZAZIONE = ENERGIA RETICOLARE
ELETROSTATICA

considerando infatti anche la LEGGE di COULOMB risulta:

$$\Delta H = 600 \text{ kJ/mol} \rightarrow \text{reazione ESOTERICA}$$

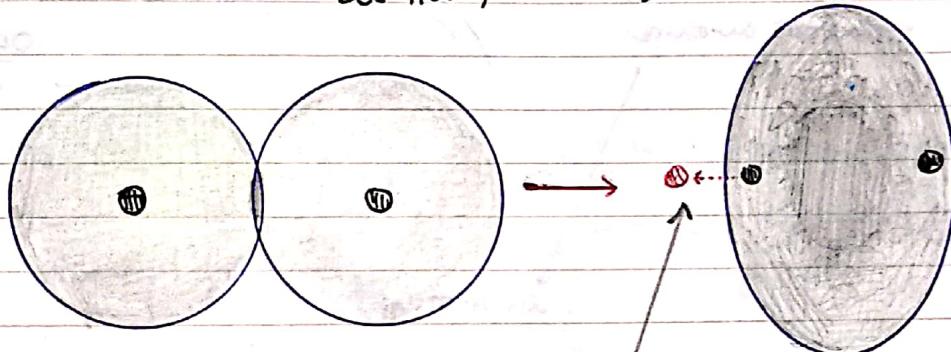
(TOT = 543 kJ/mol e)

→ quindi:

- I) rispetto all'ATOMO NEUTRO, un catione è sempre più piccolo, anione più grande.
- II) ogni Anione attira tutti i cationi che lo circondano e viceversa.

LEGAME COVALENTE

- (B) Se i due atomi hanno ELETTRONEGATIVITÀ PARAGOMABILE, gli ELETTRONI possono localizzarsi in mezzo ai due atomi; dando origine a un LEGAME COVALENTE



*NOTA: se $\Delta E < 0$ l'legame covalente è PURO.

- (C) se i due atomi hanno ELETTRONEGATIVITÀ diversa ma non troppo gli ELETTRONI sono reaggruppati a favore dell'atomo più elettronegativo.

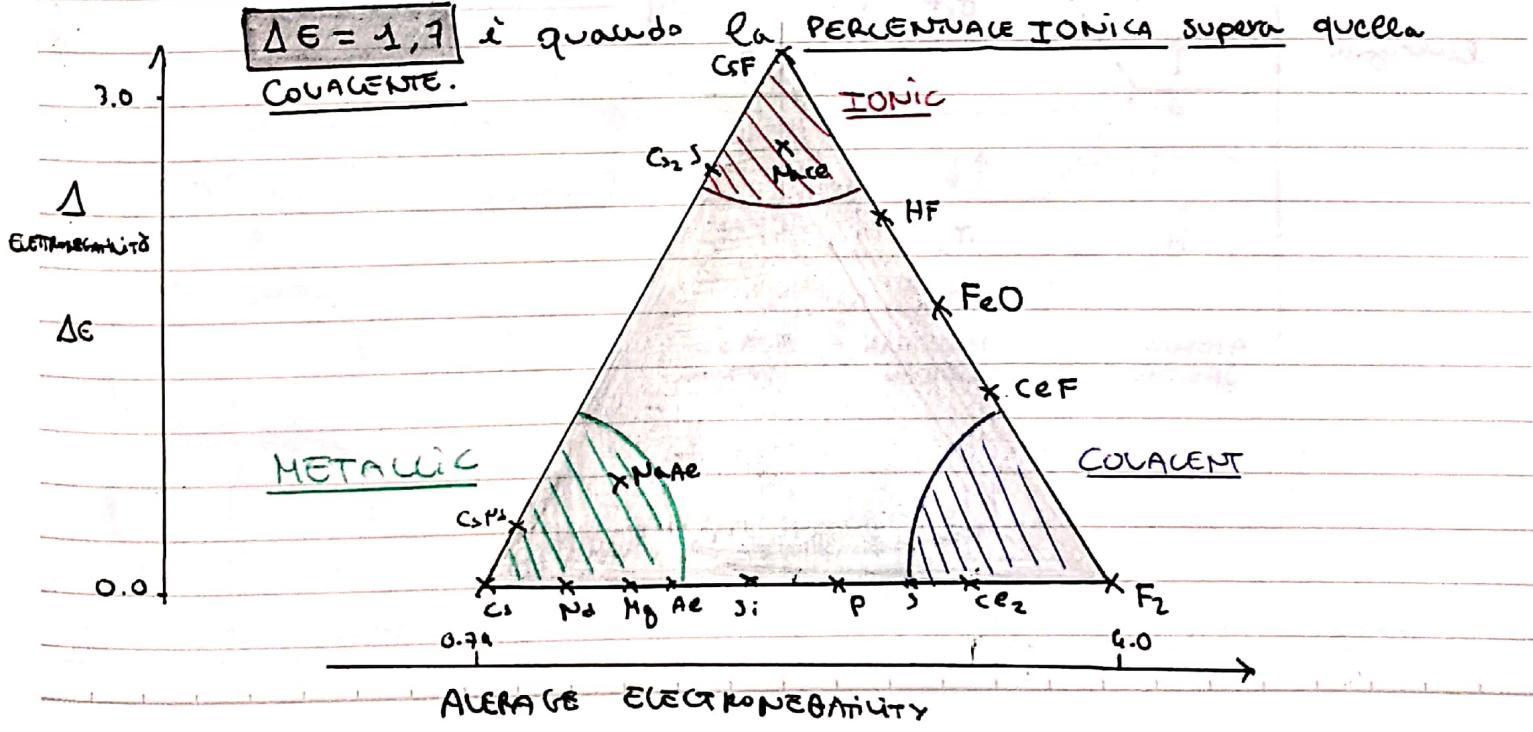
Si forma un LEGAME COVALENTE-POARE (componente polare verso il legame più forte)

*NOTA: i legami non devono essere necessariamente di un solo tipo, ma possono ad esempio avere una percentuale ionica e una percentuale covalente



Sia ΔE la DIFFERENZA di ELETTRONEGATIVITÀ tra due atomi, allora:

$\Delta E = 1,7$ i quando la PERCENTUALE IONICA supera quella COVALENTE.



Nota: è dai tipi di legami che caratterizzano una molecola che è possibile spiegare proprietà e comportamenti di essa (es. polarità)

→ il legame covalente: H_2 (teoria orbitali molecolari)

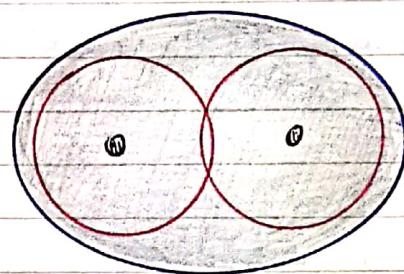
Analizziamo la sovrapposizione di orbitali s di due atomi di idrogeno. Possiamo notare che:

La zona di sovrapposizione

delle due
funzioni d'onda

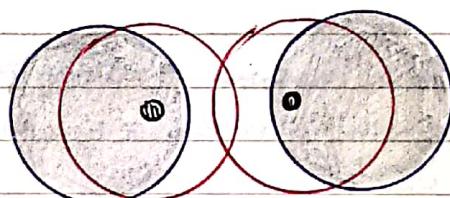
può avvenire

in FASE



→ ORBITALE
LEGANTE
 σ

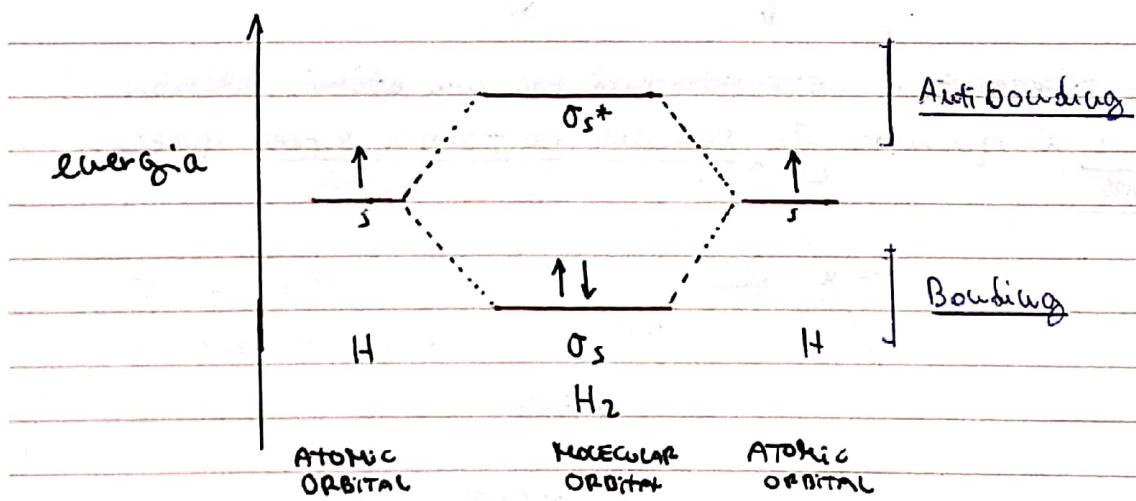
in ANTIFASE



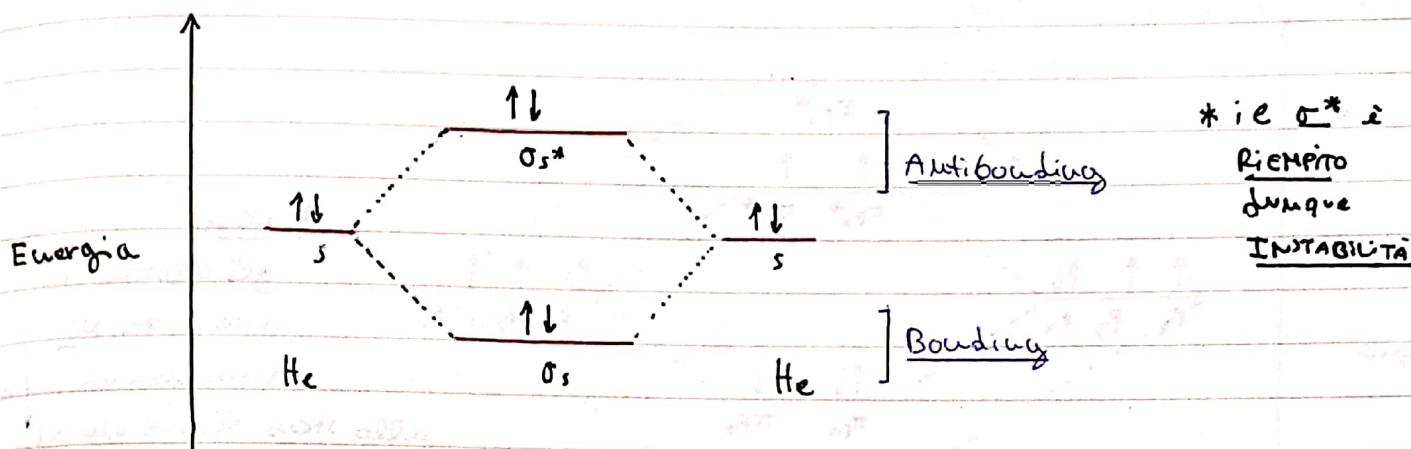
→ ORBITALE
ANTILEGANTE
 σ^*

È possibile dunque rappresentare i legami con un diagramma di orbitali molecolari per livelli di ENERGIA

es. H_2



es. He_2 (instabile)



Osservando i due esempi, H_2 e $\text{He} + \text{He}$ possiamo notare come si comportino σ e σ^* :

(σ) **[ORBITALI σ]**

in FASE
↓

in ANTI-FASE
↓

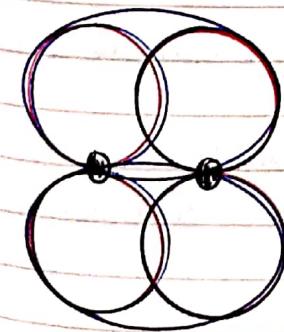
σ ORBITALE LEGANTE

σ^* ORBITALE ANTI-LEGANTE

[ORBITALI π]

in FASE
↓

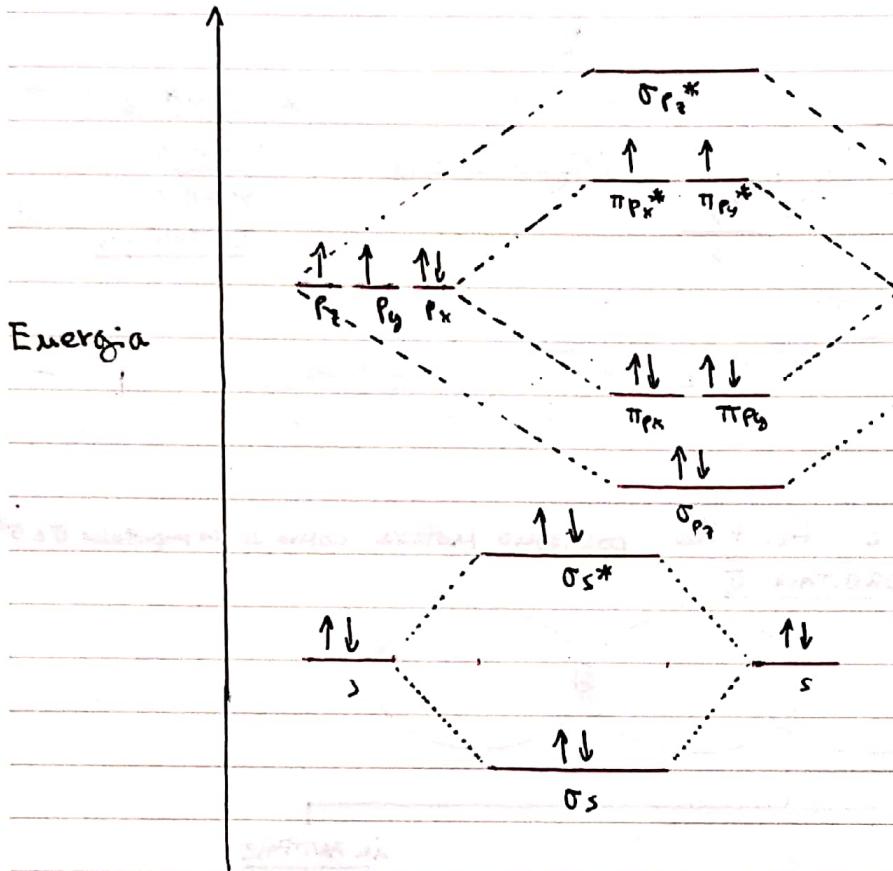
in ANTI-FASE
↓



π ORBITALE LEGANTE

π^* ORBITALE ANTI-LEGANTE

es. O₂



NOTA:

gli orbitali dei
due Atomi non
sono necessariamente
allo stesso livello energetico,
ma può esserci un dislivello
dovuto a diff. di ELETTRONEGATIVITÀ
(es. NO)

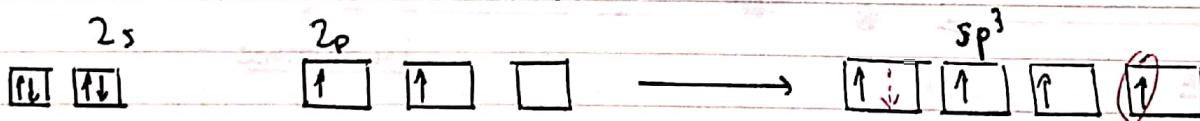
*NOTA: la TEORIA degli ORBITALI può essere utile a spiegare ad esempio la POLARITÀ di alcune molecole e a spiegarne la geometria.

Tuttavia spesso non riesce a essere predittiva, ad esempio per H_2S prevede un angolo di 90° , mentre in realtà è di 92° .

È per questo che stata elaborata la teoria degli ORBITAI ISERIDI.

→ TEORIA ORGANI IBRIDI

Prendiamo insieme il CARBONIO:

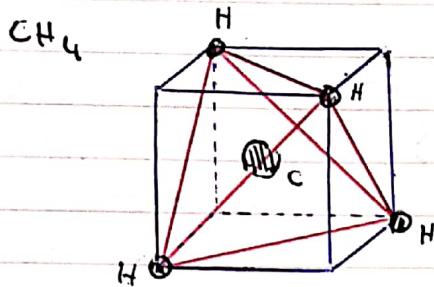


di regola il carbonio ha già completato gli orbitali $2s$, e avrebbe disponibili solo 3 orbitali $2p$ per formare legami.

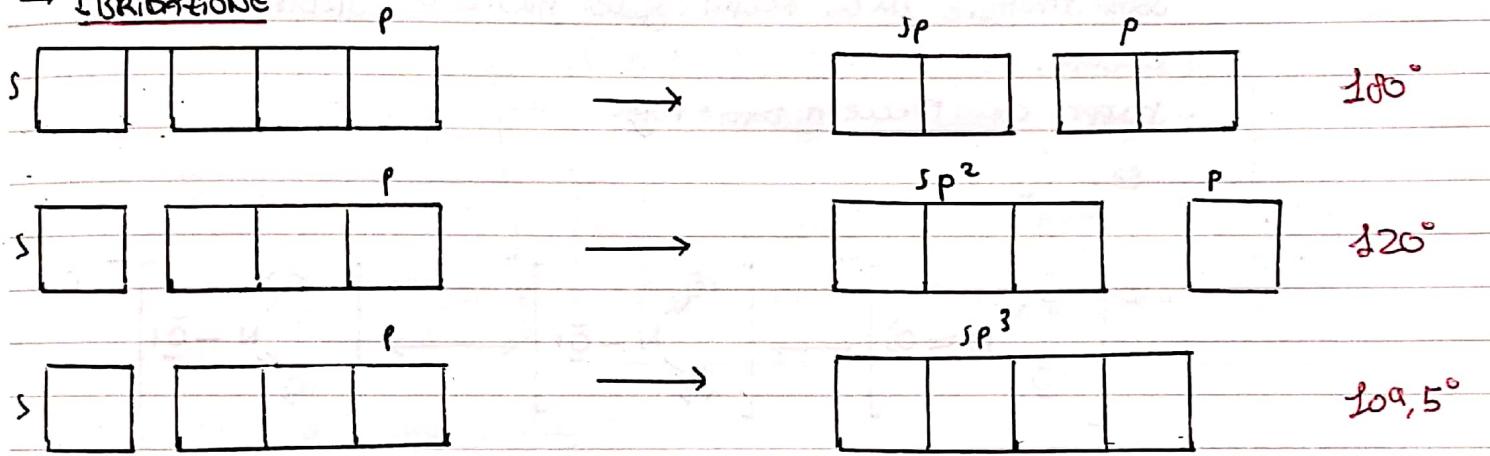
Invece, ad esempio in CH₄, il carbonio crea 4 legami. Perché? in realtà si sono formati 4 orbitali sp³ tutti uguali, con l'elettrone in 2s che si è spostato nell'orbitale libero in 2p.

→ SI RICERCA AFFINITÀ degli orbitali per sovrapposizione.

più precisamente aviene una COMBINAZIONE LINEARE tra le funzioni ψ_{2s} e ψ_{2p} ($\times 3$ volte), formando ψ_{sp^2} , di orbitali ibridi posti ad un angolo di 109.5° ; formando una STRUTTURA TETRAEBRICA APOLARE



→ IBRIDAZIONE



→ Formule di Lewis e teoria VSEPR

Le formule di struttura secondo Lewis costituiscono il metodo più usato per mostrare COME SONO LEGATI TRA LORO GLI ATOMI IN UN COMPOSTO. Ioni poliatomici per realizzarle bisogna conoscere la CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ESTERNA degli ELEMENTI del COMPOSTO.

⇒ Nelle rappresentazioni l'atomo centrale è quello a più bassa ELETTRONEGATIVITÀ.

gli ELETTRONI sono rappresentati TRAMITE PUNTI, i doppietti tramite TRATTINI.

La RAPPRESENTAZIONE deve RISPETTARE REGOLA OTETTO (salvo ECCEZIONI).
hd. IPERVALENTE.

→ Un ulteriore METODO di CONTROLLO consiste nel CONTARE gli elettroni disposti attorno ad un atomo assegnando un elettrone per ogni legame covalente e sommando quelli delle copie solitarie.

Tale somma deve CORRISPONDERE al numero di elettroni di valenza dell'atomo preso in considerazione.

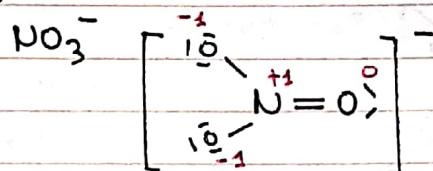
⇒ Le FORMULE DI LEWIS ~~NON~~ mostrano COME gli atomi sono legati l'uno all'altro.
NON La FORMA COMPLESSIVA.

è possibile inoltre rappresentare:

A) IONI:

tra parentesi quadre con carica espressa in alto a destra, e che indica quanti sono gli ELETTRONI in PIÙ / MENO rispetto alla REGOLA.

es.

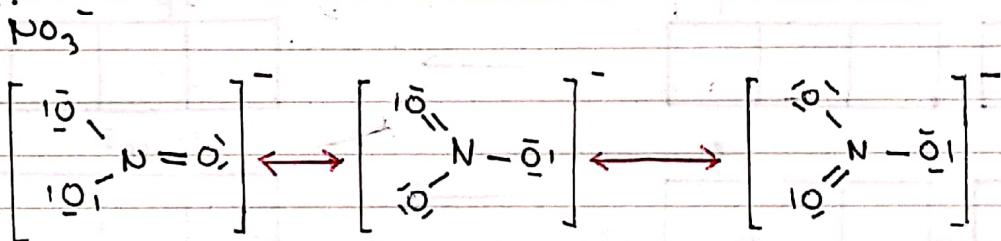


B) FORMULE DI RISONANZA:

Sono strutture in cui atomi uguali hanno un ORDINE DI LEGAME DIVERSO.

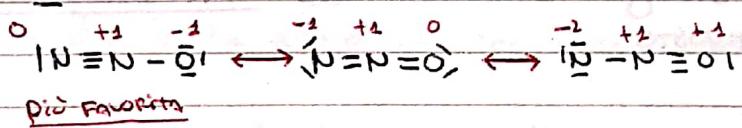
Rappres. con FRECCIE a doppi e punte

es.



*NOTA: Le FORMULE di RISONANZA più STABILI sono quelle in cui la SOMMA delle CARICHE TOTALI è vicina a ZERO, e con le CARICHE NEGATIVE poste su ELEMENTI PIÙ ELETTRONEGATIVI.

es



TEORIA VSEPR

La Valence Shell Electron Pair Repulsion è una TEORIA in grado di prevedere la GEOMETRIA di SEMPLICI MOLECOLE.

→ si basa sul principio secondo cui le COPPIE ELETTRONICHE ATTORNO ALL'ATOMO CENTRALE tendono ad RESEPARARSI, e si posizionano per TENDERE MINIMA QUESTA REPULSIONE.

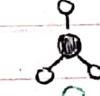
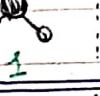
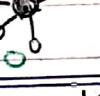
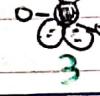
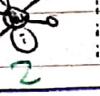
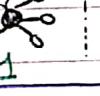
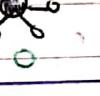
Si definiscono COPPIE STRUTTURALI l'insieme delle coppie elettroniche di legame e nonlegame attorno all'atomo centrale, i legami multipli contano come singola coppia strutturale (in questo gli elettroni sono nella stessa regione).

deg

$$\text{N}^{\circ} \text{ STERICO} = \text{LEGATI} + \text{LONE PAIRS}$$

(doppietti sono da legame)

basta dunque trovare il n° sterico e seguire la tabella:

	2 <u>LINÉARE</u> 180° sp	→	LINÉARE O - O ○	■ = LONE PAIRS
	3 <u>TRIGONALE</u> 120° sp ²	→	BENT  1 PLANAR  ○	
N° STERICO	4 <u>TETRAEDRICA</u> 109,5° sp ³	→	BENT  2 TRIGONAL PYRAMIDAL  1 TETRAEDRICAL  ○	
	5 <u>TRIGONALE DIPOLARIZZANTE</u> sp ³ d	→	LINÉAR  3 T-SHAPED  2 SAWHORSE  1 BiPYRAMIDAL  ○	
	6 <u>OCTAEDRICA</u> sp ³ d ²	→	LINÉAR  4 T-SHAPED  3 SQUARE PLANAR  2 SQUARE PYRAMIDAL  1 OCTAHEDRAL  ○	

→ GEOMETRIA MOLECOLARE e POLARITÀ

queste sono strettamente correlate. L'intensità di un dipolo si esprime attraverso la determinazione del suo momento dipolare μ

$$\mu = Q \cdot r$$

distanza
carica

Si procede dunque con la **SOMMA VETTORIALE**, che se pari a zero (in molecole perfettamente simmetriche ad es.) determina **APOLARITÀ**.
es. CH₄ - struttura tetraedrica.

Modelli di METALLO e LEGAMI METALLICI

La STRUTTURA ORBITALERE dei METALLI è invece sostanzialmente diversa. Nei METALLI gli ATOMI sono legati in RETICOLI CRYSTALLINI, mediante ibridi di legami covalenti-ioniici.

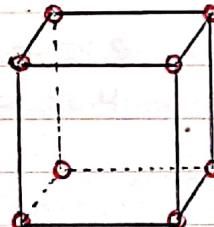
→ Gli Atomi dei METALLI infatti si AUTO-IONIZZANO tutti contemporaneamente liberandosi di elettroni.

Si formano così nuovi orbitali molecolari estesi all'intero Oggetto fisico, in cui gli elettroni risultano de-localizzati in tutta la struttura orbitalere e sono liberi di muoversi.

La STRUTTURA ORBITALERE attorno a tutti i NUCEI rende dunque possibile un "MARE di ELETTRONI".
NUBE

→ uguali per numero agli orbitali di valenza degli atomi

- L'INSIEME di questi ORBITALI MOLECOLARI costituisce il LEGAME METALLICO la cui energia varia dai 50 ai 900 kJ/mol.
- Gli orbitali metallici sono estremamente numerosi e la differenza di energia tra essi è ESTREMAMENTE piccola.



Possiamo dunque immaginare il CRISTALLO METALLICO come un RETICOLO di IONI positivi immerso in una NUBE di ELETTRONI distribuiti sugli orbitali estesi all'intero cristallo.

Proprietà

ne derivano specifiche proprietà uniche per i metalli quali:

I) MALLEABILITÀ

II) DURITÀ

III) CONDUCIBILITÀ ELETTRICA/TERMICA

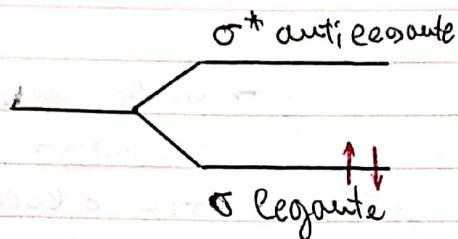
IV) LUCEZZA

Le proprietà di un materiale sono strettamente legate ai legami che lo caratterizzano, e la "nebbia" elettronica, che implica la libertà degli elettroni, spiega perfettamente l'ottima CONDUCIBILITÀ ELETTRICA.

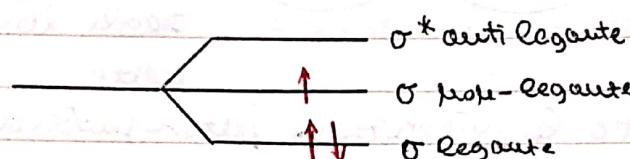
Se poi passiamo ad una analisi delle BANDE DI VALENZA possiamo notare che maggiore è il numero di atomi di un elemento metallico coinvolti, maggiore è il numero di ORBITALI e di LIVELLI DI ENERGIA.

e.g.

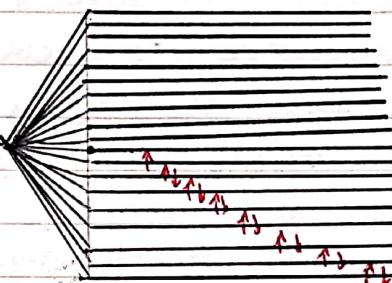
Na_2



Na_3



Molti atomi →



(enon)

Molto specifico i reticolari tendono ad avere gruppi di bande per orbitali (livelli energetici), la cui disposizione determina proprietà del materiale.

Molto specifico le BANDE possono essere:

- A) SOPRAPOSTE
- B) ADIACENTI
- C) SEPARATE (da ΔE) → ISOLANTI (se $50 < \Delta E < 150 \text{ kJ/mole}$)

→ Dato che le LEGANE RETICOLARI sono originate dagli elettroni di valenza degli atomi, quanto è minore l'ENERGIA di IONIZZAZIONE di un METALLO tanto più è favorita la formazione del CRISTALLO METALLICO.

→ La CONDUZIONE TERMICA ottima è data al fatto che le VIBRAZIONI sono trasmesse a tutta la struttura.

MALEABILITÀ e DUREZZA poiché praticano LEGHE FORTE ed è possibile muovere le PARTICOLE. RESISTENZA, resistenza opposta dal metallo alla conduzione.

→ è possibile infine creare LEGHE METALLICHE, che consentono di avere proprietà del tutto nuovo. Le leghe possono essere di due tipi:

I) SOSTITUZIONALI: atomi sostituiscono nel vero e proprio reticolo.

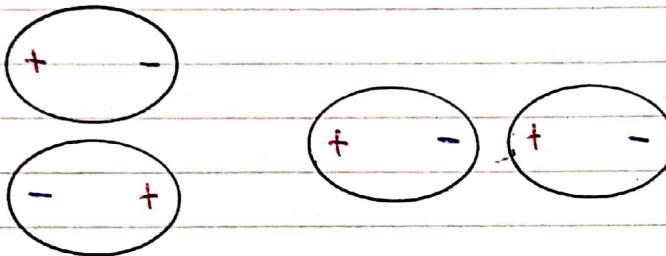
II) LEGHE INTERSTITIZIALI: atomi vanno nei "buchi", "riempiono" il reticolo.

*NOTA: gli elettroni saltano e scendono per ΔE piccoli. riescono dunque (i reticolari) ad assorbire MOLTA RADIAZIONE ELETTRONEGATIVA.

→ RELAZIONI INTER-MOLECOLARI

i legami, le interazioni eletrostatiche, etc... non interagiscono solo all'interno delle molecole, tra gli atomi, ma anche e soprattutto tra le molecole stesse.

Ad esempio:



→ molecole dotate di MOMENTO DIPOLARE interagiscono tra di loro, anche in catene infinite, muovendo fortemente degli ioni dotati di carica netta.

ne consegue che tutte le interazioni inter-molecolari sono di natura ELETROSTATICA.

→ perfino le molecole neutre, se a contatto con molecole dotate di momento dipolare, sono "POLARIZZABILI", ovvero soggette ad una RIDISTRIBUZIONE Istantanea della DENSITÀ DI CARICA, con la formazione di un DIPOLO ISTANTANEO (indotto).

(istantaneo quando si auto-polarizza)

Le molecole sono anche in grado di AUTO-POLARIZZARSI, ottenendo un momento dipolare e generandone altri simili nelle molecole vicine, dando così origine alle FORZE DI DISPERSIONE LONDON.

di seguito la lista dei legami in ordine decrescente per forza di legame:

	INTERAZIONE PIÙ FORTE	INTERAZIONE PIÙ DEBOLLE
IONE - IONE	PUNTO EBBLIZIONE ALTO	STATO SOLIDO
IONE - DIPOLO		
DIPOLO - DIPOLO		MEDIO
DIPOLO - DIPOLO INDOTTO (IST.)		LIQUIDO
[Liquido] DIPOLO INDOTTO (IST) - DIPOLO INDOTTO (IST)		BASSO GAS

→ dalle forze intermolecolari è possibile anche dedurre altre proprietà come punto di ebollizione e stato della materia.

→ aggiungere vi siamo dei cambiamenti, ad esempio nelle reazioni o dissoluzione in soluzione, il NUOVO LEGAME deve essere più CONVENIENTE.

OSS: più un legame è "FORTÉ", maggiore sarà l'energia richiesta per dissociazione.

e la forza di legame è sempre strettamente correlata al punto di ebollizione/fusione, in quanto energia somministrata per via termica.

→ esistono poi particolari tipi di interazioni intermolecolari:

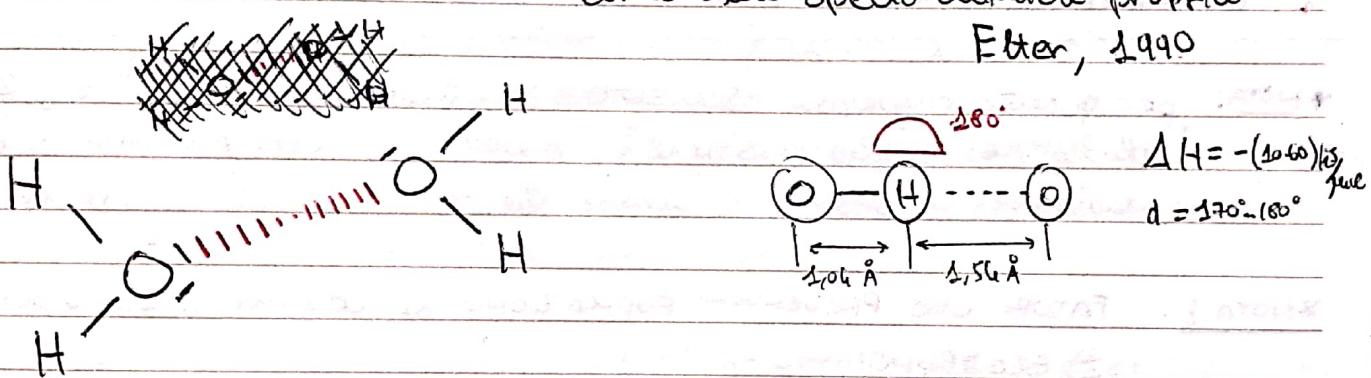
→ LEGAME A IDROGENO

è una INTERAZIONE che si realizza tra un atomo di idrogeno legato ad un elemento particolarmente ELETTRONEGATIVO (O, N, F) e un'altro ATOMO dello stesso tipo.

È un tipo di legame medio-forte, caratterizzato da una sovrapposizione di orbitali che determina la netta DIREZIONALITÀ del legame.

E inoltre costituito da una COMPONENTE ELETROSTATICA e una COERCUTENTE, che determinano assieme la particolare forza della interazione.

def Il legame a idrogeno è una interazione che dirige l'associazione di un atomo di idrogeno legato covalentemente verso uno o più atomi, gruppi di atomi o molecole in un aggregato che è suff. stabile da essere considerato come una specie chimica propria.



NOTA: il doppietto elettronico va in σ^ di antilegame.

*NOTA: il legame è il più utilizzato in natura, ad esempio dell'acqua, e non è il più forte per favorire ad esempio le mutazioni.

→ LEGAME AD ALOGENO (scoperto da POLITECNICO di MILANO, prof. Metrangolo)

OSSERViamo, per raggi X, come si legano molecole di I₂

possiamo notare come ci sia interazione tra i vari

Atomi alogenii, con legami con notevole componente COERCUTENTE (40 kcal/mole).



90°



180°

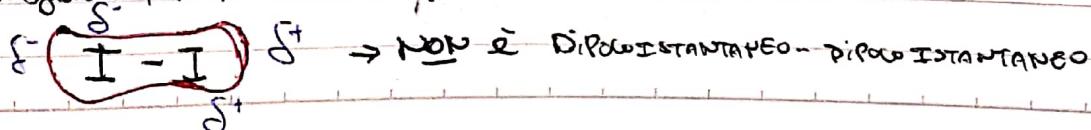


Gli ORBITALI non hanno DENSITÀ ELETTRONICA SFERICA,

ma sussiste un MOMENTO QUADRU-POLARE, con

geometria orbitolare piatta frontalemente ed

ellittica ~~disegnata~~ disegnata equatorialmente.



come interagisce clorione I^- nella formazione di legame ad alogeno?
il doppietto elettronico di I^- va nell'anti legame σ^* di $\text{I}-\text{I}$ disponendosi $\text{I}-\text{I} \text{---} \text{I}^-$
con angolo di 180°

def (IUPAC) 2013

"A halogen bond occurs when there is evidence of a net attractive interaction between an electrophilic region associated with a halogen atom in a molecular entity and a nucleophilic region in another, or the same, molecular entity".

→ applicazioni del legame ad alogeni sono ad esempio nella TIROPECTINA che genera il METABOLISMO ed è utilizzato al posto di quello a idrogeno per distinguersi, dato il importante funzionale.
è inoltre strettamente correlata con lo STRESS, dato che in tali condizioni le molecole-proteine tendono ad ALCENARSI.

*NOTA: per quanto riguarda SOLVENTE e SOLUBILITÀ vale la "regola"
"il SILESCOGLIE IL SILE", ovvero solventi APOLARI sciogliono
molecole apolari, e accade lo stesso per soluzioni-mol. polari.

*NOTA 2: FATTORE CHE PREVENTONO FORMAZIONE DI LEGAME A IDROGENO:

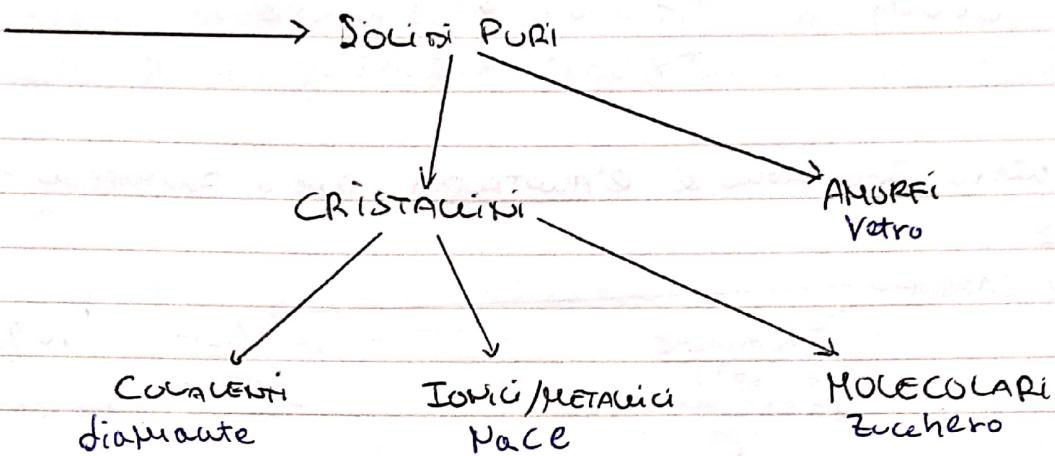
I) ELETTRONEGATIVITÀ

- A) Se ΔE tra idrogeno e atomo a cui è legato è basso.
- B) Quando è assente momento DIPOLE.

II) GRANDEZZA ATOMO (es: Ce)

i Solidi

MISCELE DI SOLIDI



all'interno dei solidi le particelle possono essere più o meno ORGANIZZATE (con disposizioni atomicche e molecolari simmetriche e ripetitive).

→ In base all'ORDINE è possibile classificare i solidi:

I) AMORFO: disposizione casuale di atomi

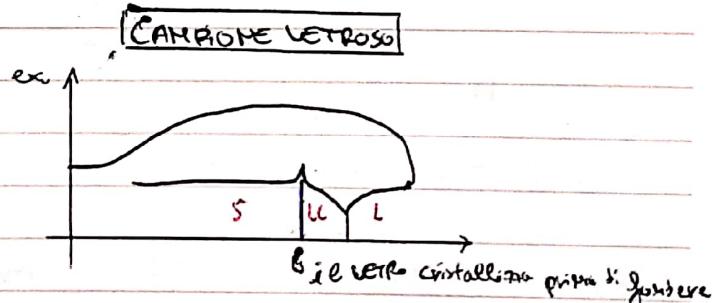
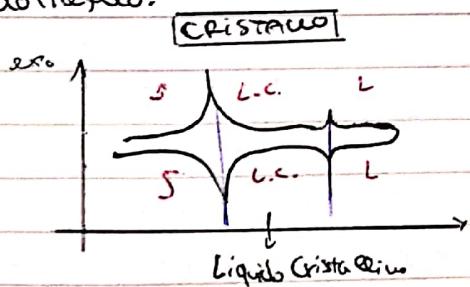
II) CRISTALLO SINGOLARE: l'ordine si ripete nell'intero blocco di materiale

III) POLICRISTALLINO: materiale composto da molti cristalli singoli

IV) VETROSO: ordine a breve distanza.

→ dall'organizzazione derivano anche proprietà del materiale, come il punto di fusione.

Ad esempio, tramite DSC (Differential Scanning Calorimetry), osserviamo come reagisce il materiale ad una esposizione costante di calore notiamo:

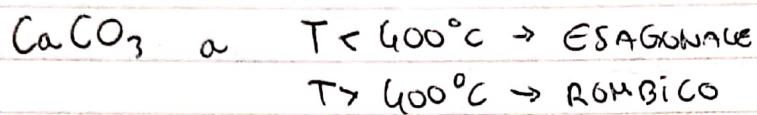


i solidi tendono a occupare più spazio possibile in modo COMPATTO, ovvero tendono a **CRISTALLIZZARE**.

le STRUTTURE GEOMETRICHE che i cristalli possono assumere prendono il nome di CELLE PRIMITIVE, che possono variare anche per ORIENTAMENTO, NUMERO DI FACCE, etc... (es. CUBICO, TETRAEDRICO, TRIGONALE, MONOCLINO, etc...)

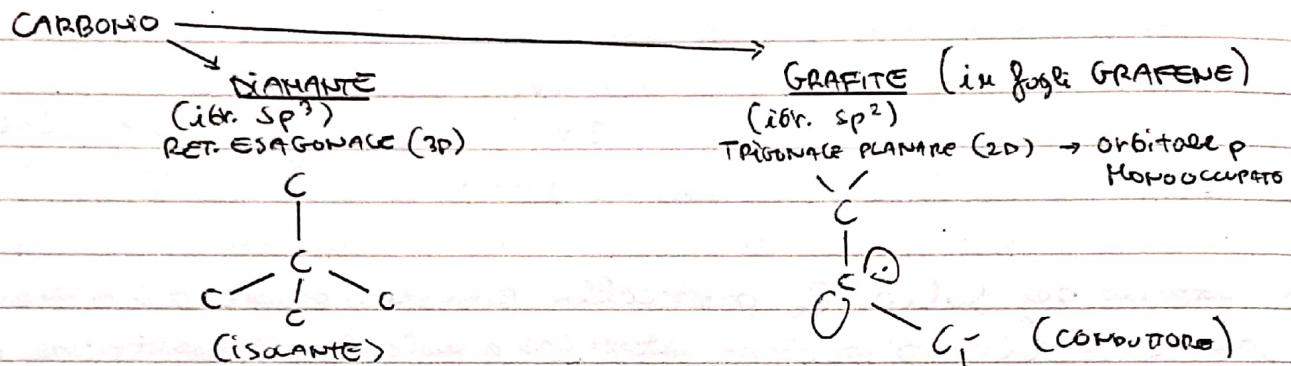
ne consegue quindi anche il POLIMORFISMO, ovvero l'esistenza di un cristallo in diverse forme di celle primitive.

es.



→ un altro fenomeno è l'ALLOTRUPIA, ovvero polimorfismo di sostante elementare.

es



→ ISOMORFISMO: analogia strutturale tra sostanze diverse.

→ Nonostante l'ORDINE, esiste sempre un minimo grado di DISORDINE, da cui derivano le IMPUREZZE e DISLOCAZIONI IRANNESE.

Ci possono essere DIFETTI RETICOLARI come quelli di Schottke (vacanze nel reticolo) o di Frenkele (ioni piccoli occupano buchi struttura).

→ Si possono dunque formare LEGHE METALLICHE (vedi pag. precedenti)

*NOTA: lo studio dei cristalli avviene per CRYSTALLOGRAFIA a RAGGI X (per DIFFRAZIONE)

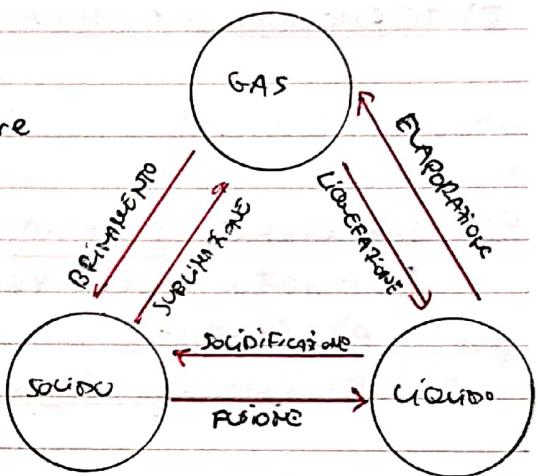
i Liquidi

oltre allo stato solido e a quello gassoso, occorre considerare anche questo liquido, vale a dire uno stato intermedio in cui le molecole sono ancora (debolmente) legate, ma maggiormente libere di muoversi rispetto allo stato solido.

→ TRANSIZIONI DI FASE

nella maggior parte dei casi una sostanza può esistere in tutte e tre le fasi, in funzione di T, P, V .

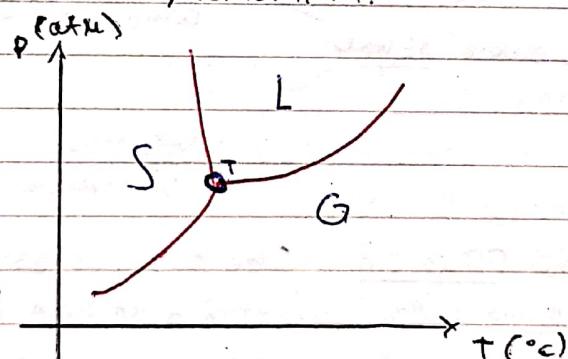
→ Si tende a raggiungere un equilibrio dinamico tra le fasi, con situazione macroscopicamente statica, microscopicamente dinamica.



es. TENSIONE DI VAPORE di un liquido:

La pressione esercitata da un vapore quando è in equilibrio dinamico con il suo liquido.

è possibile delineare per ogni composto un diagramma di fase, che mette in relazione la FASE a PRESSESSONE/TEMPERATURA.



def definisco PUNTO CRITICO, un punto per cui aumentando la pressione, non abbiamo alcuna TRANSIZIONE DI FASE.

dopo questo punto è impossibile distinguere fase liquida e gassosa, ottenendo così un FLUIDO SUPERCRITICO, vale a dire un nuovo stato con caratteristiche intermedie. (gas con proprietà liquide) [lavandaie o caffè]

def definisco PUNTO TRIFLE un punto a determinate P e T in cui le tre fasi coesistono.

TERMODINAMICA

è possibile approfondire ulteriormente lo studio della chimica secondo due ulteriori punti di vista:

I) CINETICA CHIMICA: studia la velocità delle reazioni e la modifica di questa tramite sostante terze.

II) TERMODINAMICA CHIMICA: studio delle leggi che governano lo scambio di energia nei processi di trasformazione della materia.

def definiamo SISTEMA una porzione dell'universo, REALE o IMMAGINARIA, separata dalla restante parte dell'universo:

per A) CONFINI FISICI → sist. REALE

B) CONDIZIONI MATEMATICHE → sist. IMMAGINARIO

UN SISTEMA può essere:

I) ISOLATO: non scambia né MATERIA né ENERGIA

II) CHIUSO: scambia ENERGIA, non MATERIA

III) APERTO: scambia ENTRAMBI.

RELAZIONI
CON
AMBIENTE

reazione

e' ENERGIA SCAMBIATA può avere SEGN

POSITIVO
ambiente → sistema

(ENDOTERMICA)

NEGATIVO
sistema → ambiente (ESOTERMICA)

il SISTEMA viene descritto da PROPRIETÀ, che possono essere:

1) ESTENSIVE: se DIPENDONO dalla QUANTITÀ di MATERIA (es. MASSA, VOLUME,...)

2) INTENSIVE: NON DIPENDONO da QUANTITÀ MATERIA (es. PRESSIONE, TEMPERATURA,...)

def definiamo STATO TERMODINAMICO una CONDIZIONE MACROSCOPICA DI UN SISTEMA per cui le PROPRIETÀ che lo descrivono, NON VARIANO NEL TEMPO e sono determinate in modo univoco.

(è determinato in modo univoco da P e V)

def definiamo PROCESSO TERMODINAMICO una MODIFICAZIONE dello STATO TERMODINAMICO di un SISTEMA per cui il SISTEMA passa da UNO STATO all'altro.

→ è UNA FUNZIONE DI STATO, ovvero una proprietà che NON dipende dal PERCORSO. Tra A e B vi sono INFINITI PROCESSI TERMODINAMICI.

un PROCESSO TERMODINAMICO può essere:

- IRREVERSIBILE: passaggio per CAMBIMENTO REPENTINO
- REVERSIBILE: passaggio per CAMBIMENTI INFINTESIMI

def degliusco FUNZIONI DI STATO quelle proprietà determinate univocamente dallo stato termodinamico del sistema.
(es. VOLUME, TEMPERATURE, PRESSIONE, ENERGIA, MASSA)

def c'È ENERGIA INTERNA di una sostanza è data dai Momenti e posizioni relative delle PARTICELLE che costituiscono il sistema e che possiedono ENERGIA CINETICA, VIBRAZIONALE e ROTAZIONALE.



ENERGIA CHIMICA: associata ad una REAZIONE CHIMICA, è legata alla TORTA DEI LEGANTI CHIMICI ROTTI e FORMATI.

il CALORE è uno dei modi attraverso cui è possibile trasferire l'ENERGIA da un oggetto ad un altro.

è possibile misurarlo tramite CALORIMETRO (dotato di termometro e liquido che minimizza "perdite" durante le trasferimenti).

def CAPACITÀ TERMICA di un corpo: calore necessario per innalzare di un grado ($^{\circ}\text{C}$ o K) la temperatura di un corpo.
calcolata a pressione costante: $Q_V = M C_V \Delta T$ $Q_P = M C_P \Delta T$

def CALORE SPECIFICO SOSTANZA: calore necessario per innalzare di un grado ($^{\circ}\text{C}$ o K) l'UNITÀ DI MASSA di una sostanza.
~~può essere calcolato a pressione costante~~

$$\boxed{Q_V = M C_V \Delta T} \quad \boxed{Q_P = M C_P \Delta T} \quad \boxed{q = M c_s \Delta T}$$

NOTA: gli esperimenti sull'ENERGIA furono svolti ad opera di Joule.

→ PRINCIPI TERMODINAMICA

analizziamo dunque i principi sperimentali della TERMODINAMICA:

I) 1^o PRINCIPIO TERMODINAMICO

L'ENERGIA si CONSERVA: non si CREA, non si DISTRUGGE, ma si TRASFORMA da una FORMA all'ALTRA, mantenendo costante la SOMMA TOTALE.

$$\boxed{\Delta E_{\text{TOT}} = \Delta E_{\text{amb}} + \Delta E_{\text{sis}} + W = 0}$$

deg

LAURO di ESPANSIONE

$$W = P \Delta V$$

*RICORDA: ENERGIA \Rightarrow ENTRA \rightarrow SEGNO POSITIVO
ESCE \rightarrow SEGNO NEGATIVO

\rightarrow VARIAZIONE ENERGIA INTERNA
(funtz. di STATO)

$$\Delta E = q - w$$

$$\Delta E = q_v \quad (V = \text{cost.})$$

- a PRESSIONE COSTANTE \rightarrow

deg ENTALPIA

$$H = PV + E$$

$$dH = d(PV) + dE = PdV + VdP + dE = PdV + dE$$

integrazione

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

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{amb}} + \Delta E_{\text{sis}} + w = 0; \Delta E_{\text{sis}} + w = \Delta H_{\text{sis}}$$

$$\hookrightarrow -\Delta E_{\text{amb}} = \Delta H_{\text{sis}}$$

*NOTA: LAVORO e CALORE non sono funzioni di stato

$$H \uparrow \qquad \qquad \Delta H = H_f - H_i$$

H_{reag.}

H_{prod.}

$\Delta H < 0 \rightarrow \text{EXO}$

$\Delta H > 0 \rightarrow \text{ENDO}$

\rightarrow Non è possibile calcolare il CONTENUTO ENTALPICO ASSOLUTO degli elementi, si può sapere solo quello relativo alle reazioni. (ENTALPIA di FORMAZIONE)

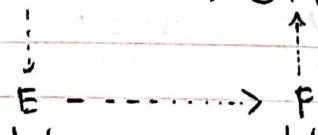
\rightarrow in CONDIZIONI STANDARD di EQUILIBRIO il CONTENUTO ENTALPICO degli elementi è ZERO.

\rightarrow LEGGE di HESS:

$$\Delta H_{\text{reazione}} = \sum_{\text{prodotti}} c \Delta H_f - \sum_{\text{reagenti}} c \Delta H_i$$

essendo l'ENTALPIA una FUNZIONE di STATO, per sapere il ΔH di reazione possiamo riferirci esclusivamente a TABULATI che contengono i valori di INIZIO e FINE, escludendo dalla nostra analisi "il percorso", ad esempio gli INTERMEDI di REAZIONE, anche di reazioni che non

$A + B \longrightarrow C + D$ POSSONO avere



INTERMEDI DI REAZIONE

\hookrightarrow possiamo evitare iter SPERIMENTALE ogni volta che dobbiamo analizzare una reazione

Le REAZIONI CHIMICHE vengono trattate dunque come vere e proprie EQUAZIONI MATEMATICHE.

II) 2° PRINCIPIO TERMODYNAMICO

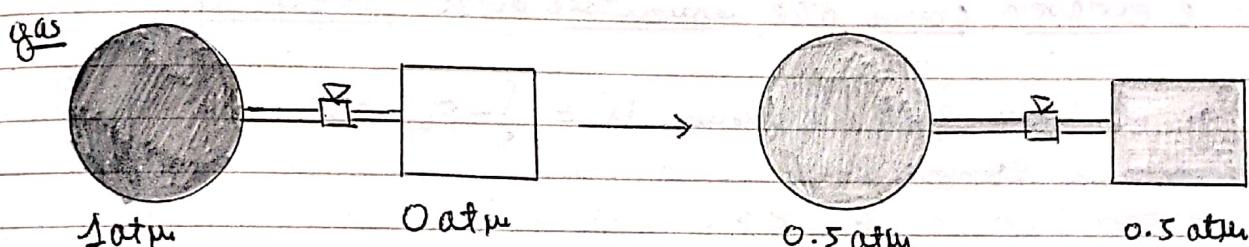
Tutti i processi sembrano andare verso un'unica direzione preferenziale quella del DISORDINE.

il processo inverso "richiede lavoro".

(es. è più facile che un tappo di champagne esca dalla bottiglia, piuttosto che entrare)

(es. un nero tende nel tempo a SGRETOLARSI, ma non si forma)

→ TENDENZA DI OGNI SISTEMA a PORTARSI NELLO STATO DI MINIMA ENERGIA



*NOTA: in modo spontaneo il gas si distribuisce in modo omogeneo occupando tutto il volume a disposizione.

NON è impossibile, ma è estremamente improbabile che le particelle restino sbilanciate tutte da una sola parte ($1/10^{23}$)

→ SPONTANEITÀ REAZIONE

i fattori che favoriscono una reazione sono

A) MINIMIZZAZIONE ENERGIA (ESOTERMISMO)

B) DISORDINE

↳ Le conseguenze che reazioni ESOTERMICHE e DISORDINANTI sono più o meno SPONTANEE.
ESENTE a ENDOTERMICHE e ORDINANTI sono NON SPONTANEE.

⇒ reazioni ENDOTERMICHE e ORDINANTI → NON SPONTANEE

→ funzione di stato del DISORDINE è:

ENTROPIA (S)

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$$

Quantità di calore fornita al SISTEMA / Temperatura

$$\Delta S = S_f - S_i$$

dipende solo da CONDIZIONI INIZIALE, FINALE

(funz. STATO)

$$q_{rev} = MRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (\text{espansione/compressione ISOTERMA } V_1 \rightarrow V_2) \quad [\text{J/K}]$$

$$q_{rev} = \Delta H_{fus} \quad (\text{fusione, solidificazione})$$

ereditata da TEMPERATURA

ancora una volta i processi possono essere:

- I) REVERSIBILI (procedere a un infinitesimo attraverso una serie di stati di equilibrio)
- II) IRREVERSIBILI (processi che si svolgono spontaneamente in un verso, non svolgono spontaneamente nel verso opposto)

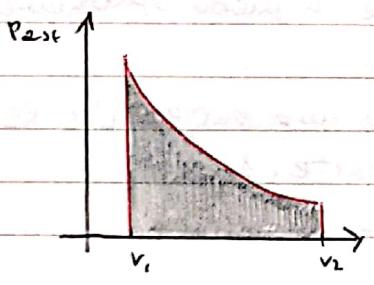
*NOTA: CRISTALLIZZAZIONE e DISORDINE sembrerebbero essere in disaccordo, ma NON è così perché bisogna considerare l'ambiente dunque nello studio non bisogna limitarsi al SISTEMA
~~verso disordine~~

$$\rightarrow S_{\text{ambiente}} - S_{\text{sistema}} > 0 \rightarrow \text{UNIVERSO VERSO DISORDINE}$$

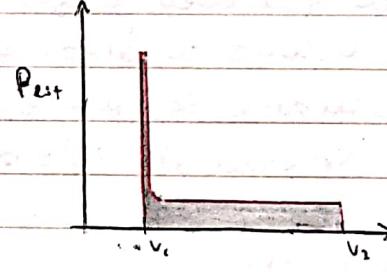
*NOTA 2: L'ENTROPIA cresce all'aumentare della TEMPERATURA.

\rightarrow Sia W il lavoro fatto sul sistema $W = \int -P_{\text{est}} dV$ durante una ESPANSIONE:

$$P_{\text{est}} < P \quad \begin{matrix} \text{infinitesima} \\ \text{misurabile} \end{matrix}$$



esp. REVERSIBILE



esp. IRREVERSIBILE

$$[-W_{\text{rev}} = -W_{\text{irrev}}]$$

$$[Q_{\text{irrev}} < Q_{\text{rev}}]$$

\rightarrow CALORE ASSORBITO È MASSIMO se il processo è REVERSIBILE

\rightarrow in un SISTEMA ISOLATO $q=0$ $\Delta S > 0$ (UNIVERSO È SIST. ISOLATO)

• PROC. REVERSIBILE $\Delta S = 0$

• PROC. IRREVERSIBILE $\Delta S > 0$

$\rightarrow \Delta S < 0$ impossibile

entropia universo aumenta

$\rightarrow \boxed{\Delta S \rightarrow 0 \text{ per } T \rightarrow 0 \text{ K}}$

\rightarrow entropia qualunque sostanza (stato di EQUILIBRIO)
(cristallo perfetto)

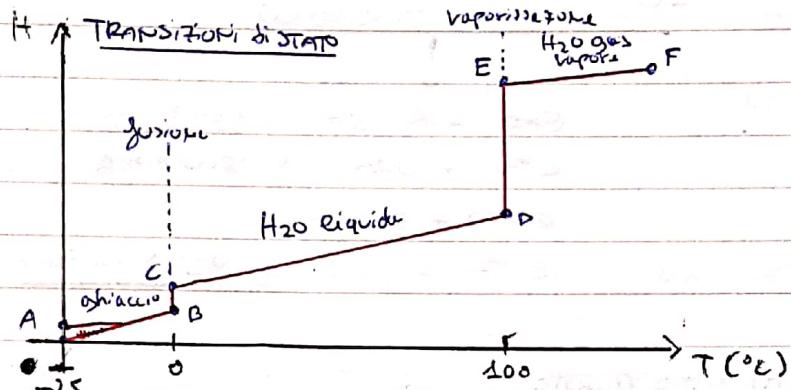
def definisco **NICROSTATO** una distribuzione particolare delle molecole tra posizioni e istanti ad esse accessibili

$$\rightarrow S = k_B \ln \Omega$$

k_B : cost Boltzmann

III) 3° PRINCIPIO TERMODINAMICO

- ogni SPECIE CHIMICA ha ENTROPIA FINITA e POSITIVA, funzione CRESCENTE con la TEMPERATURA e a 0K presenta ENTROPIA COSTANTE, indipendentemente da pressione, STATO DI AGGREGAZIONE, FORMA ALLORIGICA o STRUTURA CRYSTALLINA.
- solo SOSTANZE PURI aggregate come CRISTALLO PERTETTO hanno ENTROPIA NULA a 0K.



→ ENERGIA LIBERA di GIBBS

l'ENERGIA LIBERA di GIBBS permette di valutare la SPONTANEITÀ di una REAzione limitandoci esclusivamente alle proprietà del SISTEMA di INTERESSE ed relativa a P e T COSTANTI.

$$G = H - TS$$

- $\Delta G_{\text{sys}} \rightarrow <0 \Rightarrow \text{SPONTANEO}$
- $\downarrow = 0 \Rightarrow \text{REVERSIBILE}$
- $\rightarrow >0 \Rightarrow \text{NON SPONTANEO}$

$$\Delta G = \sum_{\text{prodotti}} \Delta G_f^\circ - \sum_{\text{reagenti}} c \Delta G_f^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{e} \quad \Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T}$$

*NOTA: essendo una COMBINAZIONE LINEARE di FUNZIONI DI STATO, è anche essa una funzione di stato (prima e dopo).

→ RICAPITOLATO

Ⓐ ENTHALPIA: misura quantità di ENERGIA che un SISTEMA SCAMBIA con l'AMBIENTE.

$$H = PV + E$$

gode della Legge di Hess. se $\Delta H < 0$ REAZ. ESOTERICA (P cost.)
 $\Delta H > 0$ REAZ. ENDOTERICA

Ⓑ ENTROPIA: misura grado di DISORDINE del SISTEMA.

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$

→ quantità calore
- trasferita al sistema
- processo

$\left. \begin{array}{l} \Delta S > 0 \text{ spontaneo} \\ \Delta S = 0 \text{ reversibile } (T \rightarrow +\infty) \\ \Delta S < 0 \text{ impossibile} \end{array} \right\}$

$$S = k_B \ln \Omega \quad \begin{matrix} \text{definizione} \\ \text{Graf. Boltzmann} \end{matrix}$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{amb}}$$

inoltre:

I) Entropia aumenta da soliti \rightarrow GAS

cresce all'aumentare di T

II) i sistemi tendono a

- MINIMIZZARE ENERGIA INTERNA

- MASIMIZZARE DISORDINE

EXO + DISORD	Reazione
EXO + ORD	
ENDO + DISORD	SPONTANEA
ENDO + ORD	NON SPONTANEA

tenendo conto di tutto questo:

C) ENERGIA LIBERA DI GIBBS, per valutare SPONTANEITÀ REAZIONE ($T \& P$ cost.)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta G < 0$ SPONTANEO

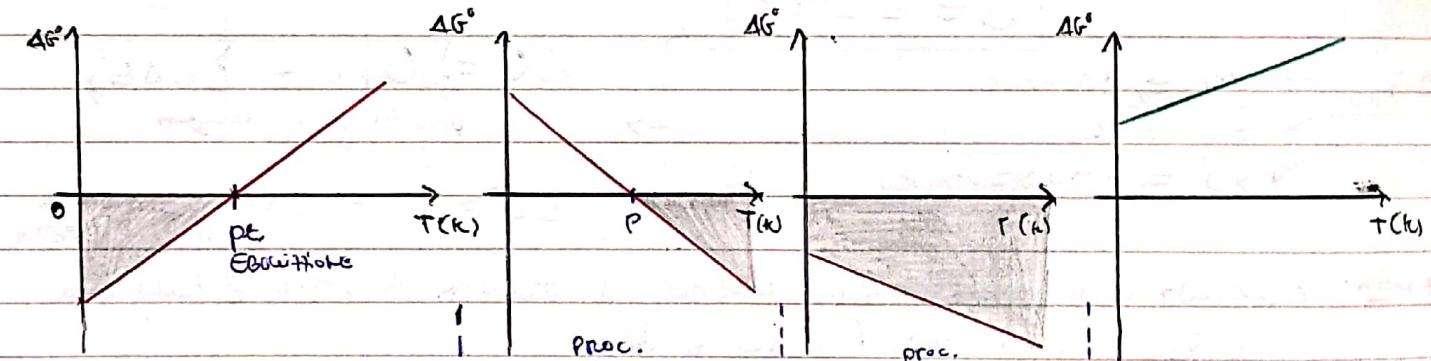
se processo $A \rightarrow B$ è $\Delta G > 0$

$\Delta G = 0$ REVERSIBILE

allora $B \rightarrow A$ è $\Delta G < 0$

$\Delta G > 0$ NON SPONTANEO

rappresentato da una retta:



PROC.	ORDINANTE e ESOTERICO / ENDOTERICO e DISORDINANTE	ESOTERICO e DISORDINANTE	ENDOTERICO e ORDINANTE
$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2O(l)$	$\Delta H^\circ > 0$ (endot.) $\Delta S^\circ > 0$ (disord.)	$\Delta H^\circ < 0$ (esot.) $\Delta S^\circ > 0$ (disord.)	$\Delta H^\circ > 0$ (endo) $\Delta S^\circ < 0$ (ord.)
$\Delta H^\circ < 0$ (esot.) $\Delta S^\circ < 0$ (ordinante)		$\Delta G^\circ < 0$ SEMPRE	$\Delta G^\circ > 0$
SPONTANEO (da 0 a P.E.)	SPONTANEO (da P.E. a ∞)	SPONTANEO	NON SPONTANEO

STANDARD: TUTTI REAGENTI e PRODOTTI a $25^\circ C$ e 1 atm

es

ΔH°

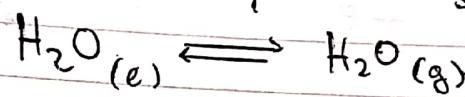
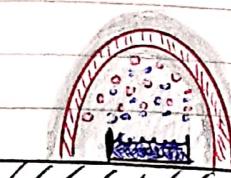
CONDIZIONI

STANDARD di: relativa a reazione che produce COMPOSTO (nucl.) FORMATION quando elementi costituenti sono STABILI a $25^\circ C$ e 1 atm. es

ΔH_f°

→ EQUILIBRIO CHIMICO

prendiamo ad esempio un contenitore con acqua, e metti un vaso sotto una campana di vetro. Dopo del tempo noteremo del vapore sull'acqua (la superficie si è appannata).



NOTA: le due fasi possono essere di lunghezza diversa
SBILANCIANDO A FAVORE di PRODOTTI o REAENTI.

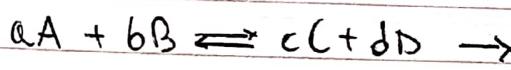
Ciò avviene perché si raggiunge progressivamente una situazione di EQUILIBRIO DINAMICO tra FASE VAPORE e FASE LIQUIDA.

(situazione macroscopicamente statica, microscopicamente dinamica)

→ i SISTEMI in EQUILIBRIO:

- A) non mostrano a livello macroscopico alcuna VARIAZIONE MISURABILE
- B) sono raggiunti per REAZIONI SPONTANEE
- C) SBILANCIAMENTO DIRETTO TRA PROCESSO DIRETTO E INVERSO (stessa Velocità)
- D) Equilibrio raggiunto da partendo dai REAENTI, che dai PRODOTTI

→ LEGGE DELL'AZIONE di MASSA



$$k(T) = \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b}$$

COSTANTE di EQUILIBRIO
funz. di T

REAZIONE

$k > 1$ sbilanciata a dx (prodotti)

$k < 1$ sbilanciata a sx (reagenti)

NOTA: pressioni elevate ed

loro coepp. stochiometrico.

PRESSIONE DEI COMPONENTI all'EQUILIBRIO

→ Le LEGGI dell'EQUILIBRIO non sono INFLUENZATE dalla PRESENTA nel SISTEMA di altre SPECIE e EQUILIBRI SIMULATI

deg

definisco QUOTIENTE di REAzione la MESMIMA FORMULA della LEGGI dell'AZIONE di MASSA però con le PRESSIONI dei COMPONENTI Istantanee

$Q \neq k$ se sistema non è in equilibrio $(Q \rightarrow k \text{ per } t \rightarrow +\infty)$

\Rightarrow Se $Q > k$ REAzione PROCEDe VERSO REAENTI (sbilanciata da PRODOTTI)

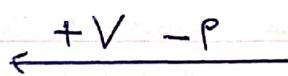
$Q < k$ REAzione PROCEDe VERSO PRODOTTI (sbilanciata da REAGENTI)

fino a quando non si verifica $Q = k$

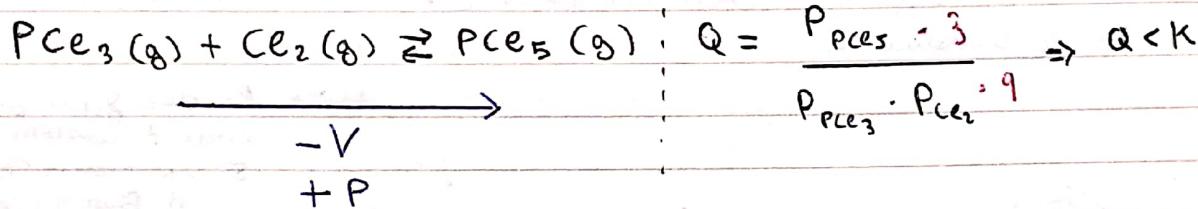
→ PRINCIPIO di LE CHATELIER: quando un SISTEMA IN EQUILIBRIO è soggetto a una MODIFICA dall'esterno, REALISCE PER RIPRISTINARE l'EQUILIBRIO

$$Q = \frac{P_{\text{Pc}_3}}{P_{\text{Pc}_3} P_{\text{Pc}_2}} = K$$

I) PERTURBAZIONE di VOLUME



se $V \rightarrow V/3$



II) PERTURBAZIONE di TEMPERATURA

reazione

ESOTERMICA $+T \rightarrow$ equilibrio a sx (reag.) [PRODOTTO]

reazione

TRATTARE il CALORE come se fosse PRODOTTO/REAGENTE

ENDOTERMICA $+T \rightarrow$ equilibrio a dx (prodotti) [REAGENTE]

EQUILIBRI ETEROFENI

Se in una REAzione le FASI dei componenti sono DIFFERENTI, allora nel calcolo di K , alcune PRESSIONI sono TRASCURABILI ovvero vi sono GERARCHIE:

Le Pressioni dei GAS PREVALGONO SU TUTTO.

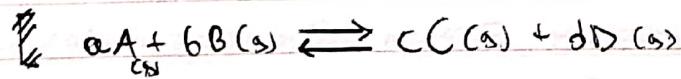
tra solido puro e solido dissolto, prevale solido dissolto

il solvente non compare

Se k_1 è la cost. di Equilibrio di una data reazione, allora risulta che k_2 , relativa a REAzione INVERSA è

$$k_2 = \frac{1}{k_1}$$

è possibile esprimere la COST. di EQUILIBRIO in funzione delle CONCENTRAZIONI.



$$[A] = \frac{m_a}{V} = \frac{P_A}{RT} \Rightarrow P_A = RT[A]$$

$$k_p (RT)^{\Delta n} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Delta n = a+b-c-d$$

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

$$k_c = k_p (RT)^{\Delta n}$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{(P_C)^C \cdot (P_D)^D}{(P_A)^A \cdot (P_B)^B} \right) = -RT \ln K \quad \text{equilibrio}$$

$$\boxed{\Delta G^\circ = RT \ln \left(\frac{Q}{K} \right)} \quad \begin{array}{l} Q < K \quad \Delta G < 0 \quad \text{da } Sx \rightarrow dx \\ \text{no equilibrio} \quad \rightarrow \quad Q > K \quad \Delta G > 0 \quad \text{da } dx \rightarrow Sx \end{array}$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

K GRANDE FAVRISCE SPONTANEITÀ $\rightarrow K \text{ è grande se } \Delta S^\circ > 0 \text{ e grande}$

$\Delta H^\circ < 0 \text{ e grande}$

\rightarrow relazione con TEMPERATURA:

sia k_1 a T_1 e k_2 a T_2

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

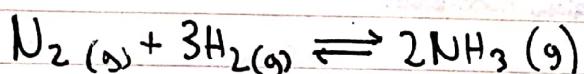
Reat.

\uparrow
tensione di
vapore

$\Delta H^\circ < 0$ EXO $\rightarrow +T - k$

$\Delta H^\circ > 0$ ENDO $\rightarrow +T + k$

es. PROCESSO HABER (produzione ammonica)



si tratta del procedimento maggiormente usato, nonostante la resa di appena il 20%, per la produzione di NH_3 .

è una reazione ~~ESOTERICA~~ ESOTERICA ORDINANTE, dunque spontanea.

Si modifica di proposito l'equilibrio, sbilanciandolo sempre a destra.

\rightarrow finito infatti un ciclo di produzione, si variano le condizioni di P , in modo da mettere l'ammonia in una fase diversa estraiibile meccanicamente.

Acidi e Basi

Sono tre le definizioni date di acido e base nel corso del tempo:

I) ARRHENIUS: un ACIDO è una sostanza che in soluzione acquosa rilascia ioni H^+ (protone nudo)

analogoamente, una BASE libera ioni OH^-

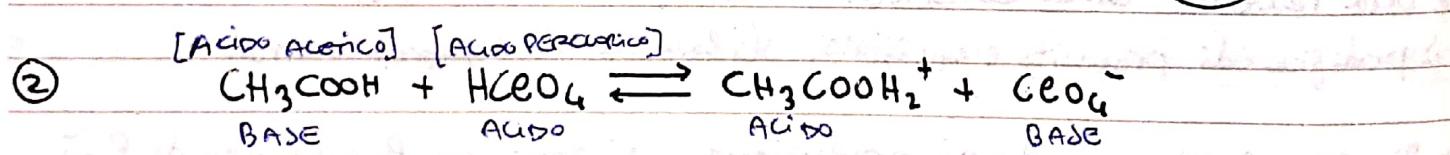
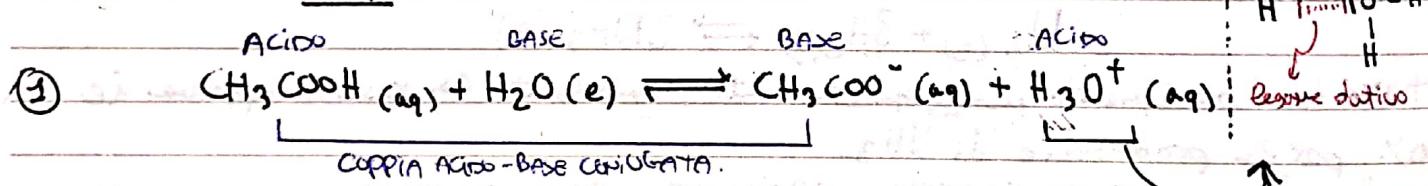
II) BRONSTED - LOWRY: si definisce ACIDO una sostanza che TRANSFERISCE UN PROTONE AL SOLVENTE, e BASE una sostanza che è Capace di accettare un protone H^+ .

III) LEWIS: si definisce ACIDO una sostanza che ACCETTA UNA o PIÙ COPPIE DI ELETTRONI LIBERI. Al contrario, si definisce BASE una sostanza che DONA UNA o PIÙ COPPIE DI ELETTRONI LIBERI.

→ Tra le definizioni, la più generale è quella di Lewis, in quanto ad esempio la teoria di Arrhenius funziona solo in acqua, e non spiega ad esempio il comportamento da base di NH_3 (ammoniaca).

def COPPIA ACIDO-BASE CONIUGATA: secondo la teoria di Brønsted - Lowry ogni acido, ^{donsante} _{concedente} H^+ si trasforma in una BASE, e analogamente una BASE, accettando un protone si trasforma in ACIDO CONIUGATO.

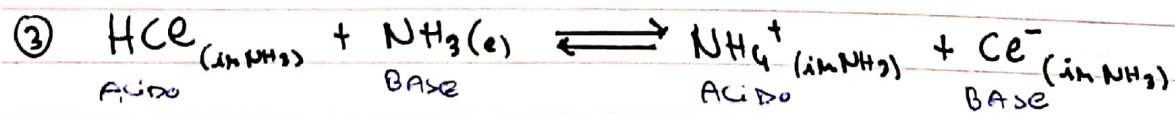
di seguito, alcuni esempi di reazioni Acido-Base:



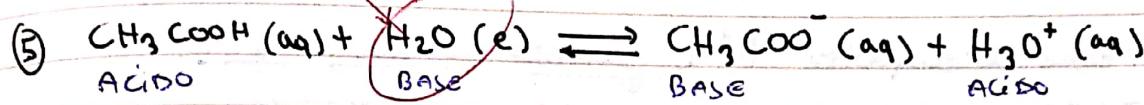
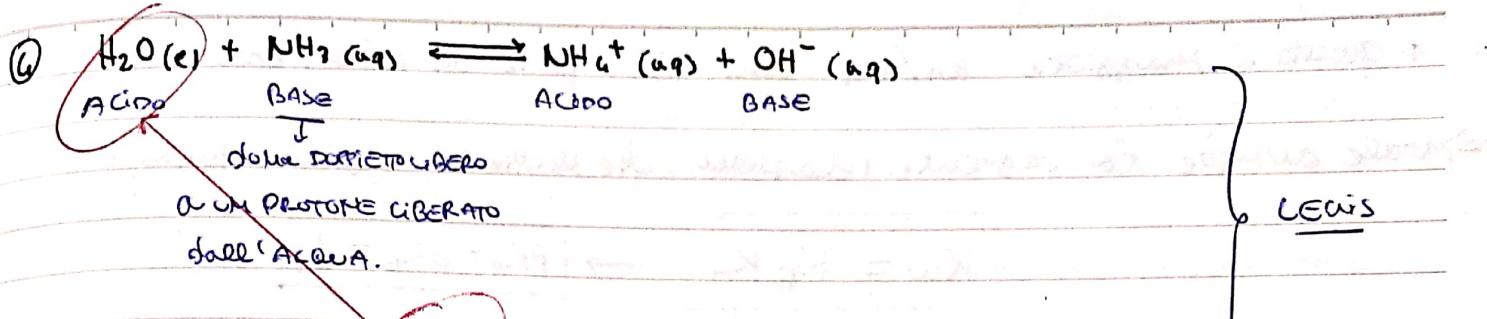
*NOTA: UN COMPOSTO è ACIDO o BASICO in FUNZIONE DEL PARTNER CON CUI INTERAGISCE

deg ANFOTERE:

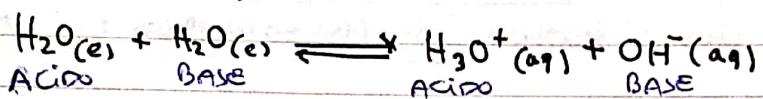
specie che funzionano sia da ACIDI che da BASI, a seconda delle condizioni della reazione.



→ def. applicabile in qualsiasi solvente.



⇒ l'acqua può comportarsi sia da acido che da base
inoltre può anche interagire in questa maniera con altre molecole d'acqua:



mentrante c'è equilibrio sia spostato a SINISTRA, ovvero pochissime molecole si comportano come acidi.

Calcolando infatti la costante di equilibrio:

$$K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-14}$$

+ nota:

trascurabili
(liquidi, prende bisogno)

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \boxed{\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \boxed{\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-]} \\ \downarrow \\ \boxed{\text{pH} + \text{pOH} = 14} \end{array}$$

neutra $\text{pH} = 7$

acida $\text{pH} < 7$

basica $\text{pH} > 7$

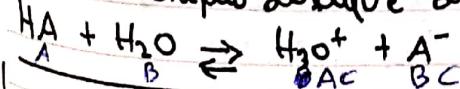
→ in base al valore pH diremo che una sostanza è

⇒ si parla inoltre di:

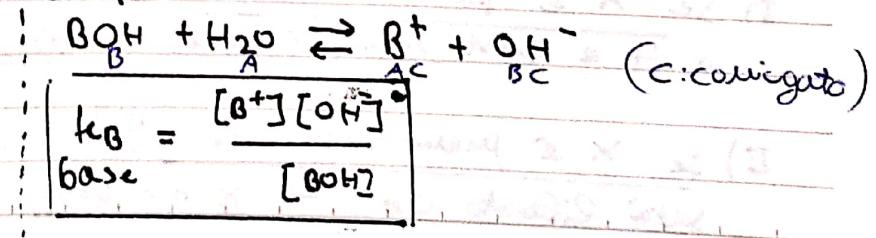
A) acido forte = se in sol. aquosa si ionizza completamente
equilibrio fortemente spostato a destra.

B) base forte = in sol. aquosa si disocchia completamente.

→ Introduciamo subito due costanti di equilibrio:



$$k_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



* quanto è maggiore k_A/k_B tanto più è forte un Acido/Base.

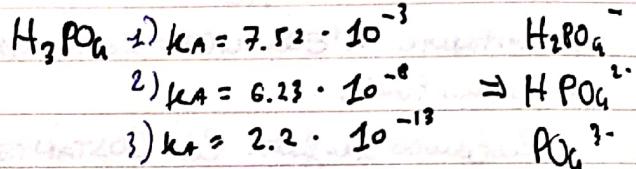
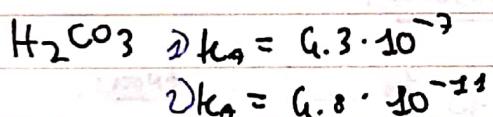
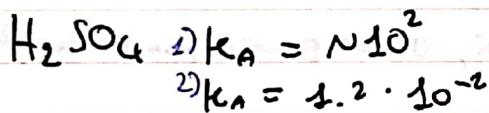
⇒ vale dunque la seguente relazione, che mette in relazione k_A, k_B, K_w :

$$K_w = k_B k_A \rightarrow pK_A + pK_B = 14$$

→ Nella competizione per acquisire H^+ è favorita la base più forte.

→ è possibile dunque distinguere Acidi monoprotici (che rilasciano solo un protone) e Acidi poliprotici (che ne rilasciano di più).
Tuttavia il valore della costante di dissociazione acida K_A va decrescendo, ovvero le Basi coniugate che si formano sono progressivamente più forti.

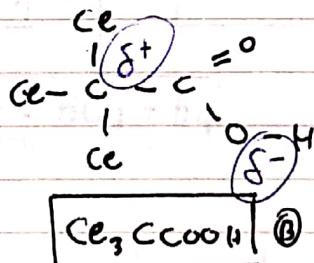
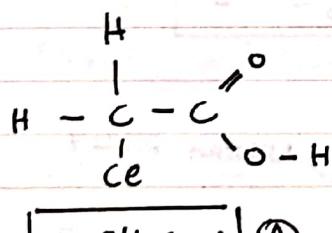
es.



→ Confronto tra acidi:

per decidere quale tra i due acidi è più forte bisogna analizzare come è globalmente distribuita la carica.

Confrontiamo ad esempio: CH_3CH_2COOH e CH_3CCOOH



* Nota: il Ce essendo più elettronegativo e presente in maggior numero in (B), attira maggiormente a sé gli elettroni.

facendo ciò la Mascia è più polarizzata verso O rispetto ad A e la perdita di H sarà più facile, dunque Acido più forte.

→ sia ipotetico un composto $X-O-H$:

I) se X è più elettronegativo di H, O attira gli elettroni che lo legano a H e questo sarà più libero → XOH è Acido (liberato H^+)

II) se X è meno elettronegativo → O attira elettroni che lo legano a X sarà liberato OH^- → XOH è Base

Dissoluzione di SALI

Molte sostanze dissolte in acqua / soluzione si dividono in ioni e cationi, che possono comportarsi più o meno differentemente.

bisogna dunque considerare alcuni fattori:

- gli Anioni che sono Basi CONIUGATE di ACIDI FORTI sono Basi DEBOLE tanto quasi da non avere effetto su PH
- tutti gli Anioni BASICI sono Basi CONIUGATE di ACIDI DEBOLE
- negli ACIDI PACIFORI:

UN ACIDO TOTALMENTE DEPROTONATO si comporterà come BASE.

UNO PARZIALMENTE DEPROTONATO si comporterà sia come ACIDO che come BASE (ANFIPROTICO)

IV) CATIONI di METALLI ALCALINI / ALC. TERRESI: può hanno effetto su PH soluzione

V) CATIONI BASICI sono BASI CONIUGATE di CATIONI ACIDI

VI) tutti i CATIONI METALLICI sono IONI IDRATI IN AQUEA e formano IONI $[M(H_2O)_n]^{M+}$. Tuttavia solo quando M è uno ione $2+$ o $3+$, ed è uno ione di un METALLO di TRANSIZIONE, allora agisce come ACIDO.

→ decidere se SALT è ACIDO/BASICO/NEUTRO:

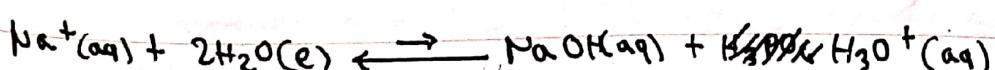
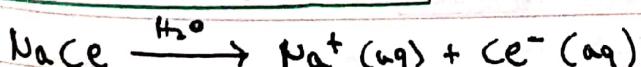
FORMULA → DISTINGUE CATIONE/ANIONE → IDENTIFICO NATURA CATIONE → DECIDE IN BASE A PROPRIETÀ

di seguito TABELLA di PROPRIETÀ di Alcuni IONI:

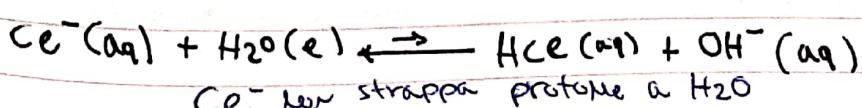
<u>ANIONI</u>	Cl^- NO_3^- Br^- CO_3^{2-} I^-	$CH_3CO_2^-$ F^- NO_2^- HCO_3^- CN^- SO_4^{2-} CO_3^{2-} PO_4^{3-} HO_2C^- S^{2-} HCO_3^- SO_3^{2-} HS^- O^-	H_5O^- $H_2PO_4^-$ $H_3O_2^-$
<u>CATIONI</u>	Li^+ Ca^{2+} Nd^+ Ba^{2+} K^+	$[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ (esempio)	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$ e cationi IONICI di METALLI TRANSIZIONE
<u>NEUTRI</u>		<u>BASICHE</u>	<u>ACIDE</u>

→ SOLUZIONI ACIDOSE di SALI

③ CATIONE - ANIONE
da BASE FORTE da ACIDO FORTE → pH SOLUZIONE: NEUTRO = 7
(Na^+) (Cl^-)



Na⁺ non strappa OH⁻ a H₂O

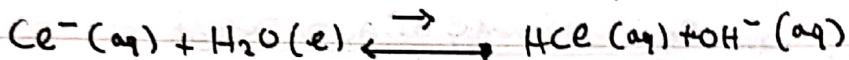
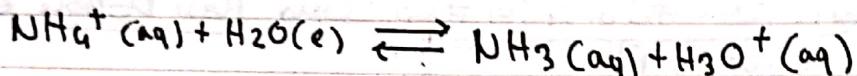
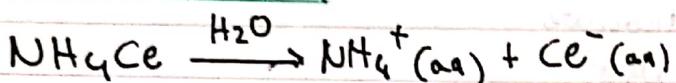


(2)

CATIONE - ANIONE	
da BASE DEBOLE (NH ₄ ⁺)	da ACIDO FORTE (e ⁻)

pH Soluzione: ACIDA (Ionizzazione Acida)

< 7

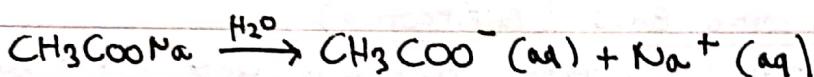


(3)

CATIONE - ANIONE	
da BASE FORTE (Na ⁺)	da ACIDO DEBOLE (CH ₃ COO ⁻)

pH Soluzione: BASICA (Ionizzazione Basica)

> 7



(4)

CATIONE - ANIONE	
da BASE DEBOLE (BH ⁺)	da ACIDO DEBOLE (A ⁻)

pH Soluzione: dipende da FORZA RELATIVA ACIDA di BH⁺ e FORZA BASICA di A⁻deg FORZA RELATIVA ACIDA

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

→ ACIDO/BASE, FORTE o DEBOLE?

La via più facile è ricordare che i pochi acidi che sono forti, tutti gli altri sono probabilmente deboli.

ACIDI FORTI→ ACIGENICRICI HCl, HBr, HI (NO HF!)→ NITRICO HNO₃→ SOLFORICO H₂SO₄ (solo per PERDITA PRIMO H⁺)→ PERCLORICO HClO₄Analogamente si dice RICOPRIRE anche le BASI FORTI:→ Idrossio Gruppo 1A LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH→ Idrossio Gruppo 2A Sr(OH)₂, Ba(OH)₂ [NO Mg(OH)₂, Ca(OH)₂]non si scioglie
apprezzabilmenteper alcuni testi si
riportano.

def

SOLUZIONI TAMPONE: soluzione che mantiene il suo pH INVARIATO anche quando vengono aggiunte piccole quantità di un acido o una base.

→ SOLUBILITÀ e REATTIVITÀ di molti composti in acqua dipende dal pH

→ La SOLUZIONE TAMPONE si ottiene da:

I) ACIDO DEBOLE e da un SALO che quest'acido forma con una BASE FORTE.

II) BASE DEBOLE e SALO formato con ACIDO FORTE.



$$k_1 = k_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = k_a \frac{c_a}{c_s} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}k_a + \log \frac{c_s}{c_a}}$$

CORREZIONE

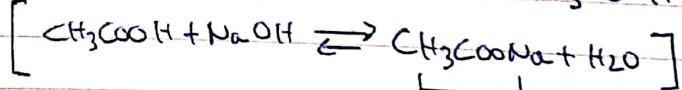
es1 aggiungo HCl → formazione Cl^-

CH_3COO^- più forte di Cl^- → protonazione CH_3COO^-

$$\text{pH} = \text{p}k_a + \log \frac{c_s \text{ diminuisce}}{c_a \text{ aumenta}}$$

es2 aggiungo NaOH → formazione Na^+

aumenta CH_3COO^- diminuisce CH_3COOH



$$\text{pH} = \text{p}k_a + \log \frac{c_s \text{ aumenta}}{c_a \text{ diminuisce}}$$

cattura
 CH_3COO^-
e sposta
equilibrio
a DESTRA

I) a determinare il pH di un TAMPONE sono MENO INFLUENTI le CONCENTRAZIONI ASSOLUTE dell'ACIDO e della BASE CONIUGATA, che i loro RAPPORTI.

II) le CONCENTRAZIONI ASSOLUTE INFISCONO SU CAPACITÀ REAzione di RESISTERE a VARIAZIONI pH

III) un TAMPONE è più EFFICACE quanto MAGGIORE è il VALORE DELLA CONCENTRAZIONE dell'ACIDO e del SALO (possibilmente UGUALI)

*Nota:

→ TITOLAZIONE ACIDO-BASE

def

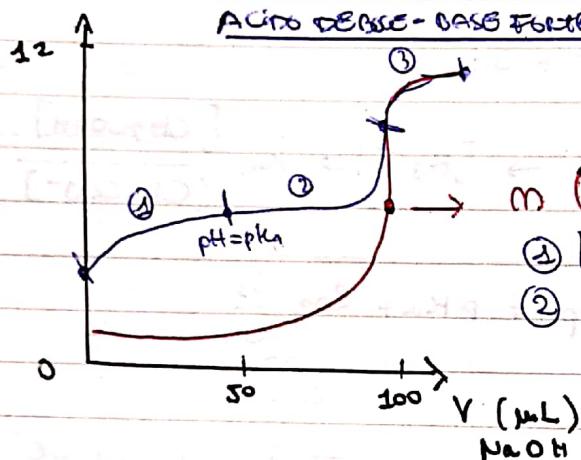
è una ADDITIONE di VOLUMI accuratamente MISURATI di una SOLUZIONE BASICA a TITOLO NOTO ad una SOLUZIONE ACIDA di CONCENTRAZIONE INCERTA fino al raggiungimento di un PUNTO FINALE

↪ Segnalato da VARIAZIONE COLORE (Indicatore)
o NETTO AUMENTO pH

↪ CURVA di TITOLAZIONE (pH/volume)

es. TITOLAZIONE ACIDO FORTE - BASE FORTE (aggiunta NaOH a HCl)

ACIDO DEBBE - BASE FORTE



$$m(\text{NaOH}) = m(\text{HCl}) \text{ [moli]}$$

$$\textcircled{1} [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{k_a C_a} \quad \textcircled{3} [\text{OH}^-] \approx C_{base}$$

$$\textcircled{2} [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a}{C_s}$$

per conoscere pH

↪ METODO ELETROCHIMICO (preciso)

↪ INDICATORI (comuni)

↪ cambiano colore (vibrante)

in base a CONCENTRAZIONE H^+

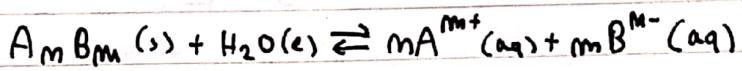
es. BW TITRIO (ampio spettro pH)

SOLUBILITÀ

Sia k_{ps} il PRODOTTO di SOLUBILITÀ

es. AgCl

$$k_{ps} = [Ag^{m+}]^m [Cl^{-}]^m \quad \sim \text{Vale per sistemi di equilibrio}$$



$$k_{ps} = S^2 \rightarrow S = \sqrt{k_{ps}} \quad (g L^{-1})$$

$\hookrightarrow S$	$> 10 \text{ g L}^{-1}$	SOLUBILE
	$0.1 < S < 10 \text{ g L}^{-1}$	PARTIAMENTE SOLUBILI
	$< 0.1 \text{ g L}^{-1}$	INSOLUBILI

* il prodotto di solubilità è valido anche quando il rapporto del numero di mole di anioni e cationi in soluzione è diverso da quello esistente allo stato solido.

def QUOTIENTE di REAZIONE

$$Q_o = [Ag^+]_o [Ce^-]_o$$

O: COND. INIZIALE ALLA FINE DEL MISURAMENTO

$$Q_o = k_{ps} \quad \text{SISTEMA EQUILIBRIO}$$

$Q_o > k_{ps}$ PRECIPITA AgCe per abbassare concentrazioni Ag^+ e Ce^-

$Q_o < k_{ps}$ NO PRECIPITAZIONE

\rightarrow SISTEMA TENDE A RIPRISTINARE EQUILIBRIO

o qualche ion che com
~ Ce⁻

\Rightarrow la quantità di AgCe che può essere dissolta in NaCe(aq) è MINORE di quella che può essere dissolta in H_2O .

\hookrightarrow effetto IONE COMUNE

Se la soluzione contiene CATIONI o ANIONI presenti anche nel sale DA INTRODURRE diminuisce la solubilità.

def

COMPLESSI di COORDINAZIONE: molti METALLI, soprattutto di TRANSIZIONE formano tali complessi
il CATIONE METALLICO è CIRCONDATO da un certo numero di anioni o molecole neutre (LEGANTI) con cui si forma legame PARTIALMENTE COVALENTE

$$\hookrightarrow k_g = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_i \quad (\text{varie combinazioni})$$

CINETICA e VELOCITÀ REAZIONI

La VELOCITÀ REAGENTI → PRODOTTI è uguale a velocità PRODOTTI - REAGENTI.
Certe reazioni (e.g. carbonato → diaacetato) sono SPONTANEE, ma molto lenti.

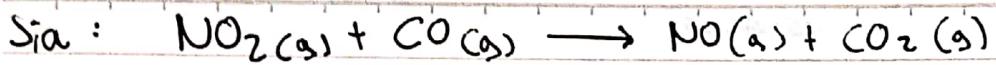
I) CONCENTRAZIONI REAGENTI

La VELOCITÀ di una REAZIONE CHIMICA dipende da:

II) TEMPERATURA REAZIONE

III) SUPERFICIE di REAERMI

più sono maggiori, maggiore è la VELOCITÀ.



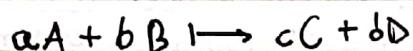
allora la Velocità media è: $\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{[\text{NO}]_f - [\text{NO}]_i}{t_f - t_i}$

sperimentalmente si osserva che:

la Velocità diminuisce con la diminuzione della concentrazione dei REAGENTI.

definisco Velocità Istantanea $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{[\text{NO}]_{t+\Delta t} - [\text{NO}]_t}{\Delta t} = \frac{d[\text{NO}]}{dt}$

in generale, sia:



$$v_{\text{reazione}} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Velocità = $k[A]^{\mu}$

dipende da T

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^{\mu} [B]^h$$

$\mu + h = \text{ORDINE TOTALE}$ nec.

inoltre:

$$\text{Se } [A] = C \rightarrow \frac{dc}{dt} = -kc \rightarrow \frac{1}{C} dc = -kdt$$

(ottenibile sperimentalmente)

$$\Rightarrow \ln C - \ln C_0 = -kt \Rightarrow \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = -kt$$

VITA MEDIA DEL REAGENTE = tempo necessario per cui la concentrazione del reagente si dimezzi.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,6931}{k}$$

Sostituendo
 $C_0/2 = C$

MECANISMO DI REAZIONE = molte reazioni non avvengono in un singolo stadio.

Ogni stadio è una REAZIONE ELEMENTARE, le Mec. di Reazione sono una SERIE di REAZIONI ELEMENTARI.

INTERMEDIO di REAZIONE = specie chimica che si forma senza accumularsi, perché reagisce ulteriormente.

→ REAZIONE A CATENA

① INIZIO di CATENA (si formano 1 o più intermedi di reaz.)

② POLARIZZAZIONE di CATENA (si formano prodotti e rispettivi intermedi)

③ TERMINAZIONE di CATENA (gli intermedi si combinano per formare prodotto stabile)

anche

RAMIFICATA.

TEMPERATURA e VELOCITÀ di UNA REAZIONE

→ affinché due atomi o molecole dei reagenti si trasformino in molecole di prodotti deve verificarsi una collisione.
tuttavia anche gli URTI devono essere **EFFICACI**.

OSS: sperimentalmente si verifica che la velocità di molte reazioni aumenta all'aumentare della temperatura.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

energia di attivazione

Velocità di reazione

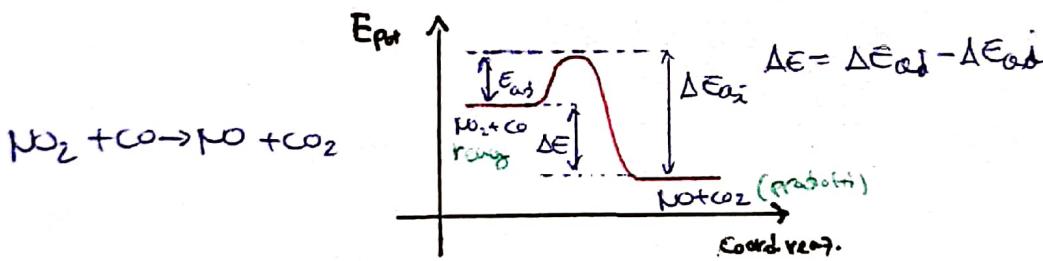
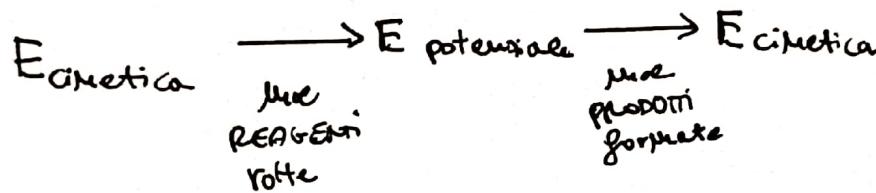
$$\ln k_2 = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

⇒ per avere urti efficaci questi devono possedere una ENERGIA di COGLISONE che superi un certo VALORE CRITICO. (energia di attivazione). (non tutti raggiungono) se T è bassa, solo poche molecole provocheranno urti efficaci.

*NOTA:

$E_{pot\ max}$ è instabile
(COMPLESSO ATTIVATO o STATO di TRANSIZIONE)



CATALISI

dei sostanza che consente alla reazione un decorso diverso caratterizzato da ENERGIA di ATTIVAZIONE MINORE.
partecipa alla reazione senza subire cambiamenti (non compare nell'EQ. CHIMICA)
→ accelerata formazione dei prodotti.

possono essere ETEROGENEI (gase diverse da quelle dei reag. e prodotti)
OMOGENEI (gase uguali n)

REAGENTI GASSEI in SOLUZIONE
vengono attivati sulla SUPERFICIE
del CATALIZZATORE
(ADSORBIMENTO)

(DISTRIBUZIONE)
dei reagenti assorbiti
sul catalizzatore

REAZIONE

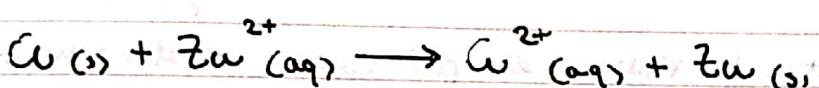
(DESORBIMENTO)
dei prodotti
FORMATI

LE Reazioni di Ossido-Riduzione

L'ELETROCHIMICA è quella branca della chimica che si occupa dei processi che coinvolgono il TRASFERIMENTO DI ELETTRONI tramite un circuito elettrico esterno (e NON passaggio diretto di elettroni come nelle red-ox).

Alla base dei processi elettrochimici, nonché delle pile o delle celle, vi sono le reazioni di ossido-riduzione:

es.



analizzando i numeri di ossidazione:

il RAME Cu	$0 \rightarrow 2$	\Rightarrow	si ossida
lo ZINCO Zn	$2 \rightarrow 0$	\Rightarrow	si riduce

dunque diremo che una specie si ossida se aumenta il no di ossidazione.
 si riduce se diminuisce il no di ossidazione.
 si ossida se aumenta il no di ossidazione.
 si riduce se diminuisce il no di ossidazione.

→ BILANCIMENTO:

- 1) individuare la specie che si ossida e quella che si riduce.
- 2) scrivere in forma ionica le due SEMI-REAZIONI (specie che partecipano attivamente)
- 3) fare il bilancio di massa per tutti gli atomi eccetto idrogeno e ossigeno
- 4) calcolare nella SEMI-REAZIONE la differenza di no di ossidazione e scriverla espresso come numero di elettroni
- 5) bilanciare le cariche mettendo H^+ (ambiente acido). OH^- (ambiente basico)
- 6) bilanciare atomi con H_2O
- 7) moltiplicare le semireazioni per rendere uguali elettroni ceduti / acquistati
- 8) sommare le semireaz. e semplificare.

Inoltre ogni specie possiede un POTERE OSSIDANTE
 dato che $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} > \text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

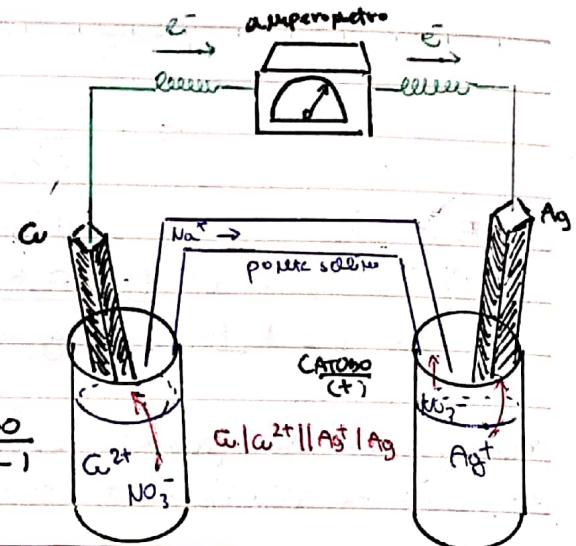


La CELLA GALVANICA

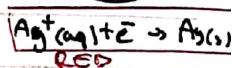
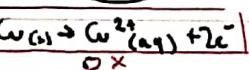
gli ELETTRONI passano direttamente dagli atomi di Cu agli ioni Ag^+ passando dal circuito esterno e generando CORRENTE.

alcuni atomi di rame, vallo in soluzione (Cu^{2+}) lasciando gli elettroni sulla barretta.

Lo stesso accade per Ag^+ .



ANODO
(-)



→ dato che la barretta di rame è più carica negativamente, ci saranno molti più Cu^{2+} che Ag^+

$\Delta\epsilon$ (POTENZIALE DI CELLA) $\Delta\epsilon^\circ$

permette alla corrente di fluire attraverso una Cella galvanica.

per misurarla si inserisce una corrente esterna $\Delta\epsilon_{\text{ext}}$ tale da opporsi perfettamente e non consentire passaggio di corrente.

$$\Delta\epsilon^\circ = \epsilon^\circ(\text{cattivo}) - \epsilon^\circ(\text{causato})$$

Se $\Delta\epsilon_{\text{ext}} > \Delta\epsilon$ gli elettroni si muovono in senso opposto a quello della reazione spontanea (CELLA ELETTROLITICA) → trasforma energia elettrica in energia chimica

CELLA	POLO NEGATIVO	POLO POSITIVO	$\Delta\epsilon$	ΔG
GALVANICA	ANODO (ossidazione)	CATODO (riduzione)	> 0	< 0
ELETROLITICA	CATODO (riduzione)	ANODO (ossidazione)	< 0	> 0

La QUANTITÀ delle specie formate agli elettrodi è proporzionale:

I) alla quantità di carica elettrica che è passata

II) ai pesi equivalenti delle specie interessate

$$\text{peso equivalente} = \frac{\text{peso atomico, moleolare}}{\text{mole di nuclei di e- scambiati per atomo}}$$

$$\text{Carica elctr. } e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Cost. di Faraday ~~1000 - 96486~~

$$F = 96'485,31 \text{ C/mole}$$

→ Leggi di FARADAY

$$I = \frac{Q}{t}$$

Corrente (ampere A) = carica (coulomb) per secondo

$$It = mF$$

Cost. Faraday

↳ m° muovi
di elettroni

→ LAVORO ELETTRICO

$$W_{elettr} = -Q \Delta \epsilon$$

↳ carica totale

$$W_{elettr} = -It \Delta \epsilon$$

Lavoro compiuto

S. ex/coerens (vdc)

< 0

GALVANICA

> 0

cella

ELETRODINAMICA

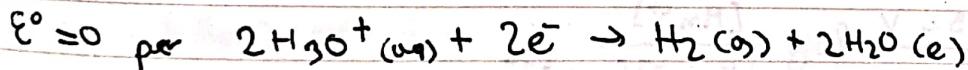
il ΔG di una reazione spontanea (T, p cost) è il massimo lavoro elettrico che la reazione è in grado di produrre

$$\Delta G = W_{elettr, rev}$$

$$\Delta G = W_{elettr, rev} = -Q \Delta \epsilon = -mF \Delta \epsilon$$

→ perché si abbia circolazione di elettroni si devono accoppiare due metà celle. e calcolare potenziale globale.

$$\Delta \epsilon^\circ = \epsilon^\circ_{\text{cat.}} - \epsilon^\circ_{\text{anod.}}$$



→ EQUAZIONE di NEUST (effetti concentrazioni e pressioni) [su pot. elettrici]

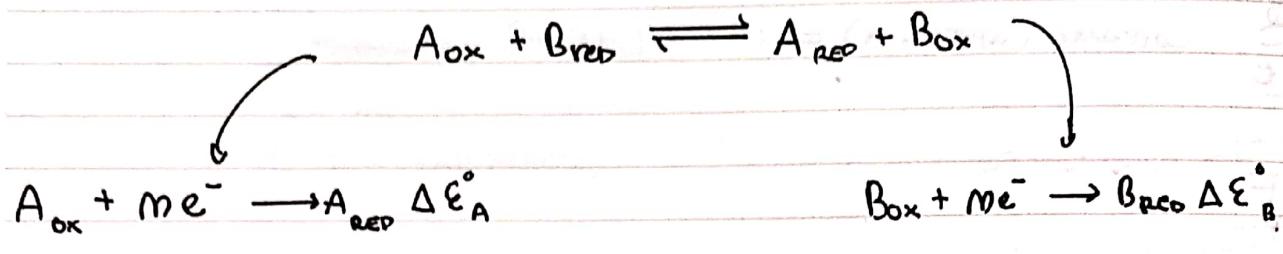
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G = -mF \Delta \epsilon \\ \Delta G^\circ = -mF \Delta \epsilon^\circ \end{array} \right\} \rightarrow -mF \Delta \epsilon = -mF \Delta \epsilon^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta \epsilon = \Delta \epsilon^\circ - \frac{RT}{mF} \ln Q$$

$$\Delta \epsilon = \Delta \epsilon^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{M} \log_{10} Q$$

per una generica pila:



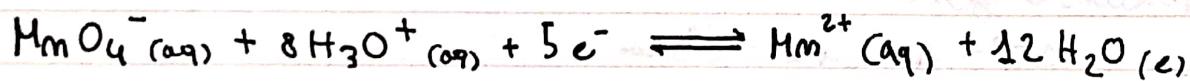
$$\Delta \epsilon = \Delta \epsilon^\circ_A - \Delta \epsilon^\circ_B - \frac{0,0592 \text{ V}}{m} \log_{10} \frac{[A_{\text{red}}][B_{\text{ox}}]}{[A_{\text{ox}}][B_{\text{red}}]}$$

$$\rightarrow \log_{10} K = \frac{m}{0,0592 \text{ V}} \Delta \epsilon^\circ$$

$$\Delta \epsilon^\circ_{\text{cat}} - \Delta \epsilon^\circ_{\text{anod.}} = \Delta \epsilon^\circ_{\text{specie anod.}} - \Delta \epsilon^\circ_{\text{specie cat.}} \xrightarrow{\text{si riduce}}$$

NOTA: dai POTENZIALI di celle elettrochimiche si possono calcolare i VALORI delle costanti di equilibrio.

→ ad esempio, per calcolare il POTENZIALE di Riduzione di $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$



$$\Delta \epsilon = \Delta \epsilon^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}$$

dunque è fortemente dipendente dal pH.

Ricapitolando:

- il POTENZIALE di Riduzione è una misura della TENDENZA di una specie chimica ad acquisire elettroni, cioè a essere ridotta.
più è positivo tale valore, maggiore è l'affinità elettronica della specie e maggiore sarà la TENDENZA a essere RIDOTTA.

POTENZIALE di Riduzione STANDARD a 25°C (298K), 1 atm, per una concentrazione 1M di ogni ione partecipante.
questo viene definito in base ad un elettrodo Standard a idrogeno a cui viene assegnato arbitrariamente il valore 0,00 V.

\rightarrow Be Pile

la pila, detta anche CELLA GALVANICA o ELETROCHIMICA è un dispositivo che consente la conversione diretta tra energia chimica ed energia elettrica per mezzo di una reazione di ossido-riduzione.

PRIMARIA (non ricaricabile)

può essere

a $\Delta G = 0$ ea pien è scarica.

SECONDAIA (e' Ricaricabile)

in una pila:

I) il CATODO è l'ELETTRODO dove avviene la SEMIREAZ di RIDUZIONE

Se avviene — SPONTANEAEMENTE → polo positivo (cella galvanica)

NON SPONTANAMENTE \rightarrow POLO NEGATIVO (cella elettrolitica)

II) e' ANODO dove avviene OSSIDAZIONE

se aviene → STOP AND → PON NEGATIVO (galerowica)

NON SPONTANEO → POU positivo (elettrolitica)

→ le pile seguono una SCHEMATIZZAZIONE:

*107A

~~I COMPILE FAX~~

|| posse salire

: contatto liquido

$$2\text{Ox}_1 + 6\text{Red}_2 \rightleftharpoons c\text{Red}_2 + d\text{Ox}_2$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{mF} \ln Q = E^{\circ} - \frac{RT}{mF} \ln \frac{[Ox_2]^d [Red_2]^c}{[Ox_1]^a [Reo_2]^b}$$

$$F = 96485 \text{ C/mole}$$

$$R = 8,314 \frac{J}{\mu\text{ole k}}$$

POTENZIALE SEMICERCA



$$E = E^\circ - \frac{RT}{MF} \ln \frac{[Red]^b}{[Ox]^a} = E^\circ - \frac{0.059}{M} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a}$$

a tutte le temperature

a. 75°C

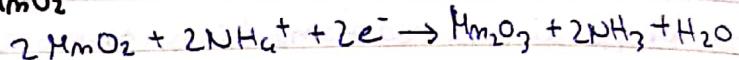
EQ. NERNST

alcuni tipi di pile:

(1) CELLA LECLANCHÉ

ANODO ossidazione Zn $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

CATODO riduzione MnO_2



Si tratta di ZINCO-CARBONE

ECONOMICHE, ma soggette a AUTOSCARICA

[impatto di $ZnCl_2$ e NH_4Cl e poli di carbonio]

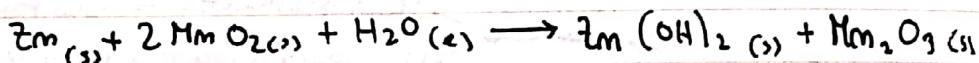
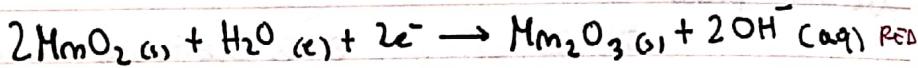
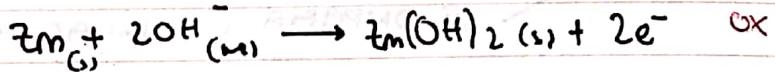
(2) PILE ALCALINE

sono concetto di base

però impianto con

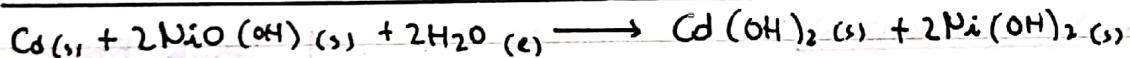
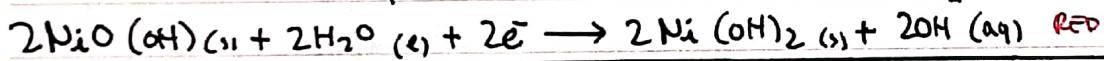
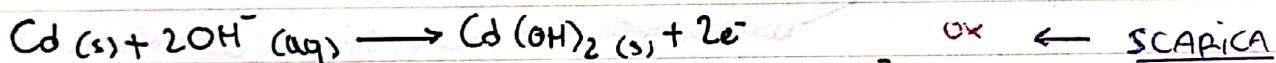
KOH al posto di

NH_4Cl



(HIDROFICA ha perimissione di TRIPPLICARE la durata di scarica rispetto a ZINCO-CARBONE)

(3) Celle di NICKEL-CADMIUM



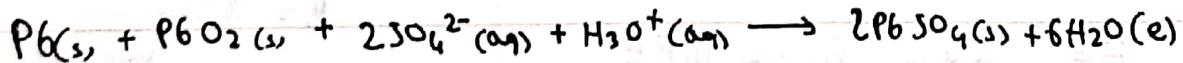
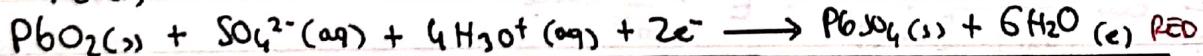
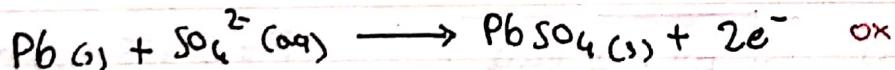
RICARICA → Collegando la batteria ad un generatore inverso le reazioni si invertono.

(4) ACCUATORI di PIOMBO

ANODO di Pb

CATODO di PbO_2

in sol. di H_2O e H_2SO_4

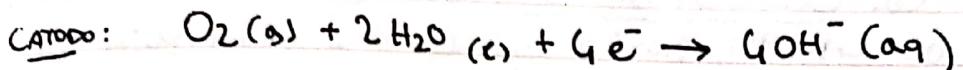
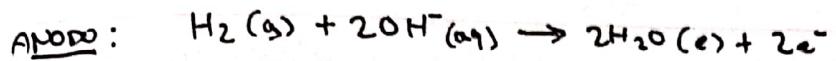


RICARICA → Le reazioni si invertono.

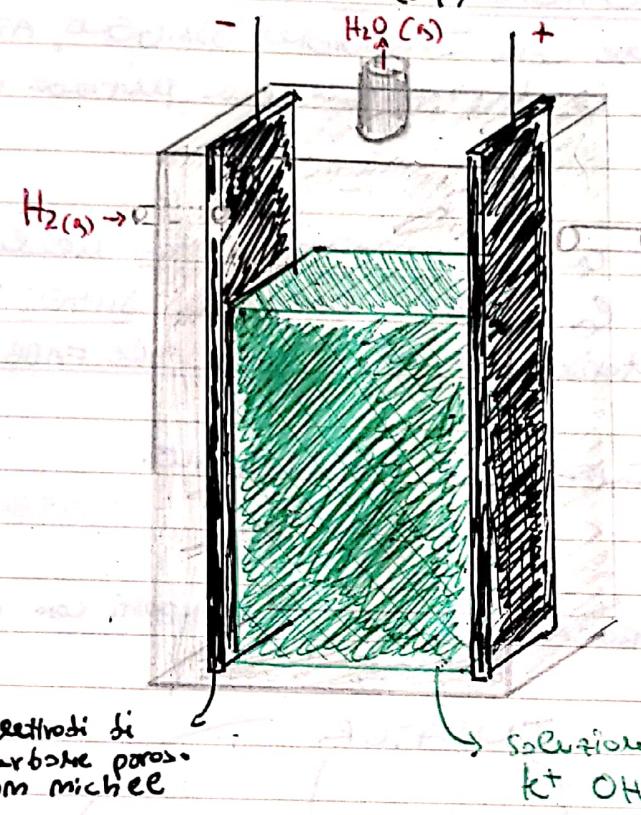
(5) PILE a LITIO o SODIO-ZOLFO

Li, Na, S devono essere tenuti allo stato liquido affinché avvenga RED-OX.
dunque le celle ad alta temperatura.

6) CELLA A COMBUSTIONE IDROGENO-OSSIGENO



Elettrodi di carbonio poroso contenenti nichel, soluzione calda con $K^+(aq)$ e $OH^-(aq)$



*NOTA: pericolo nello stocaggio dell'idrogeno, altamente esplosivo.

CHIMICA ORGANICA

La CHIMICA ORGANICA è la CHIMICA dei COMPOSTI contenenti il CARBONIO (a eccezione di carbotti, biossido di carbonio e cianuri metallici)

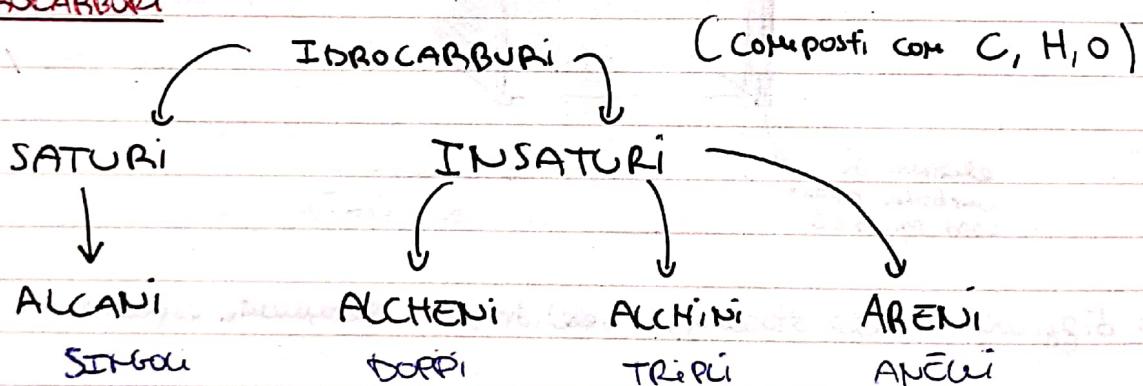
il CARBONIO è l'unico elemento capace di legarsi fortemente con se stesso e FORMARE LUNGHE CATENE o ANELLI.

Inoltre si lega fortemente con IDROGENO, OSSIGENO, AZOTO e gli ALLOGENI.
Una diretta conseguenza è che ci sono una miriade di composti (moltissimi).

La CHIMICA ORGANICA svolge un ruolo FONDAMENTALE nella COMPRENSIONE dei SISTEMI VIVENTI, sempre la SINTESI di FARMACI; SINTESI MATERIALI POLIMERICI (molecole organiche → materie plastiche); PRODURRE FABBISOGNO ENERGETICO.

per la NOMENCLATURA sia IUPAC che TRADIZIONALE.

→ gli IDROCARBURI



→ **ALCANI**

Ogni atomo di CARBONIO HA IBRIDAZIONE sp^3 ($109,5^\circ$)

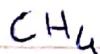
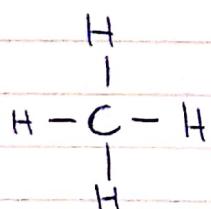
LEGATO a 4 ATOMI mediante Legami σ

FORMULA GENERALE

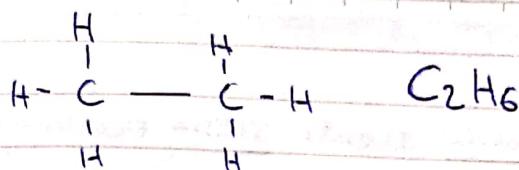
$$C_m H_{2m+2}$$

⇒ Ogni elemento differisce dal successivo di un TERMINE COSTANTE CH_2 detto Gruppo METILENE

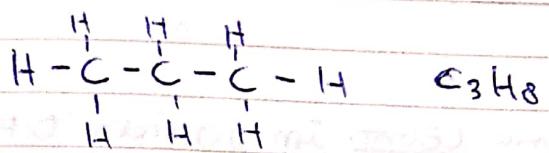
METANO



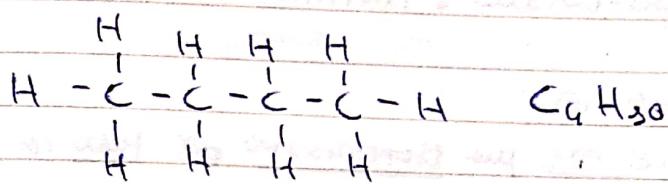
ETANO



PROPANO



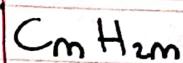
BUTANO



PENTANO, ESANO, EPTANO, OCTANO, etc... etc...

CICLOALCANI

FORMULA GENERALE



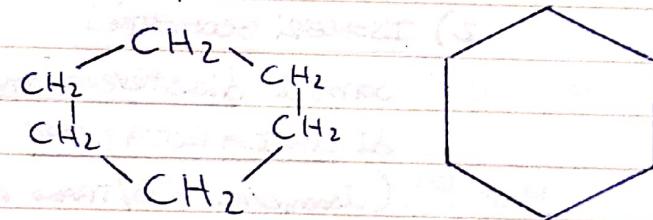
CICLOBUTANO, CICLOPENTANO, CICLOESANO, CICLOEPTANO, etc...

*NOTA:

Solo il Cicloesano è flexe

a rispettare gli angoli dei

carburi IBRIDATI SP^3



NON HA TENSIONE. gli altri si.

*NOTA²: Sono ABBONDANTI IN NATURA.

è possibile la ROTAZIONE intorno al LEGAME σ su ASSE C-C; ma non INFUENZATA la sovrapposizione dei due orbitali SP^3 .

(interazioni deboli)

Sono in genere SOSTANZE ALTAMENTE APOLARI, dunque con BASSI PUNTI DI EBOLIZIONE e NON SOLUBILI IN ACQUA.

→ Le PROPRIETÀ tettoniche variano anche a seconda del COMPOSTO e dei suoi ISOMERI (per PARAMETRI come: AREA SUPERFICIALE, FORZA di DISPERSIONE)

I SOMERIA

def

si definiscono ISOMERI due o più molecole avendo STESMA FORMULA MOLECOLARE ma DIFERENTE FORMULA DI STRUTTURA.

STRUTTURALE

I SOMERIA

ATOMI di CARBONIO LEGATI in maniera DIFFERENTE.
(es. iso-butano e normal-butano)

STEREOISOMERIA

STESSI LEGATI ma DIFFERISCONO per MODO in cui gli ATOMI SONO ORIENTATI nello SPAZIO.

per TRASFORMARE uno STEREOISOMERO è NECESSARIO ROMPERE e RIFORMARE almeno un LEGAME.



1) DIASTEREOISOMERI

stereoisomeri che NON sono una l'IMMAGINE SPECULARE dell'altro.

2) ISOMERI GEOMETRICI

sono i diastereoisomeri che esistono per la MANCAZIONE di LIBERA ROTAZIONE intorno ai doppi legati.
(isomeria Cis/Trans nel 2-BUTENE)

3) ISOMERI OTICI o ENANTIOMERI

isomeri NON SOVRAPPONIBILI alla loro IMMAGINE SPECULARE ottici perché hanno STESSE PROPRIETÀ CHIMICHE ma ruotano LA POLARITÀ in senso DESTROGA o LEVOGA.

4) ISOMERI CONFORMATIVI

isomeri che POSSENO TRANSFORMARSI e' uno nell'altro SENZA LA ROTURA DI LEGATI.

(conformazioni ANTI e GAUCHE nel M-butano)

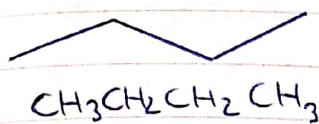
in base al tipo di ISOMERO possono CAMBIARE, anche NOTEVOLMENTE le PROPRIETÀ FISICHE - CHIMICHE del COMPOSTO.

ad esempio: 2,2-DIMETIL BUTANO: + AREA SUPERFICIALE, + FORTE DISPERSIONE, + PUNTO EBOILITONE
- AREA SUR, - FORTE DISPERSIONE, - PUNTO EBOILITONE

→ ISOMERIA NEGLI ALCANI

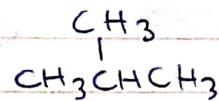
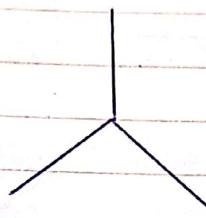
isomeria strutturale

BUTANO



P.TO EBOILITONE -0,5°C

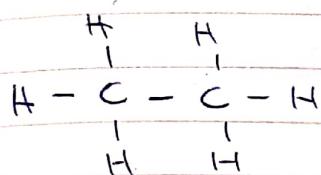
2-METILPROPANO



P.TO EBOILITONE -31,6°C

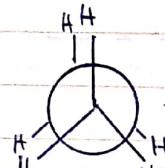
isomeri conformationali alcani

ETANO



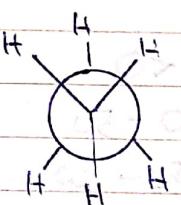
CONFORMAZIONE CICLICA

PROIEZIONE DI NEWTON (visione frontale)



CONFORMAZIONE ECCLISATA

(rotazione così veloci che i due posti sono isolabili)



CONFORMAZIONE SFASATA

ENERGIA POTENZIALE MASSIMA a CONFORMAZIONE ECCLISATA (bassa, anche a temperatura ambiente).

NECESSARIA per passare da una CONFORMAZIONE all'ALTRA.

isomeri conformationali cicloalcani

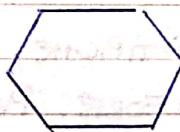
CICLOPENTANO



CONFORMAZIONE PLANARE

⇒ CONFORMAZIONE RIPIEGATA o BUSTA (più stabile)
Ripiegamento elimina tensione torsionale

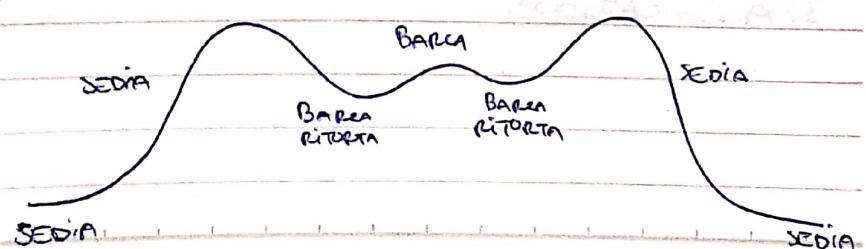
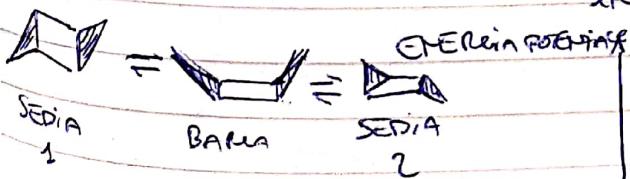
CICLOESANO



⇒ CONFORMAZIONE a SEDIA ⇒ IDROGENI disposti
INTERCONVERSIONE tra due CONF. a SEDIA 6 ASSIALMENTE e
6 EQUATORIALMENTE in modo ALTERNATO
(IDROGENI si SCAMBIANO)

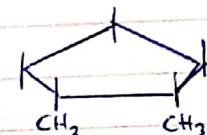
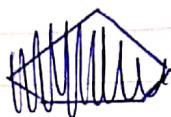
INTERMETTIDA da:
in modo circolare.

- 1) CONFORMAZIONE a BARCA
- 2) CONFORMAZIONE a BARCA RIPIEGATA



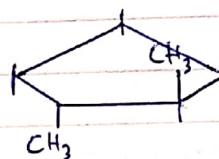
isomeria Cis / trans nei CICLOALCANI

CIS - 1,2-dimethyl-CYCLOPENTANO



Cis → STESSA PIANO

TRANS - 1,2-dimethyl - CYCLOPENTANO



Trans → PARTI OPPoste

più STABILE quella dove
CH₃ EQUATORIALE (no ASIATICO)

→ UTILIZZI degli ALCANI

<u>COMPOSIZIONE</u>	<u>P.T. EBOLIZIONE (°C)</u>	<u>Tipi</u>	<u>Usi</u>
C ₁ - C ₄	< 0	gas	combustibili Gassosi
C ₅ - C ₇	0 - 50	etero di petrolio	SOLVENTI
C ₆ - C ₈	50 - 100	Ligrama	SOLVENTI
C ₆ - C ₉	70 - 150	benzina	CARBURANTE
C ₁₀ - C ₁₆	150 - 300	Kerosene	combustibile
C ₁₆ - C ₂₀	300 +	gasolio	combustibile, cracking
C ₁₈ - C ₂₀	\	Cere	CANDELLE
C ₂₁ - C ₄₀	\	cera paraffinica	CATrame, MATER. STRADAI
C ₆₀₊	\	residuo	

es. PETROLO: composto di IDROCARBURI di LUNGHEZZA VARIABILE

*NOTA: gli Alcani non si caratterizzano da REAZIONI TIPICHE, hanno BASSA REATITÀ perché le LEGAME C-H è MOLTO FORTE. Per questo sono chiamati PARAFFINE.

PROCESSI TIPICI riguardanti gli ALCANI sono:

- 1) ISOMERIZZAZIONE
- 2) CRACKING
- 3) ALCHILAZIONE

→ ISOMERIZZAZIONE: Più un alcano è RAMIFICATO più è alta la COMPRESSIONE alla quale può essere sottoposto senza IGNIZIONE SPONTANEA
→ è dunque un processo per AUMENTARE la % di ALCANI RAMIFICATI
→ si utilizzano CATALIZZATORI

→ CRACKING: è la FRAMMENTAZIONE degli ALCANI LINEARI in ALCANI ed ALCHENI più piccoli e raffinificati.
→ si effettua per via termica ad alta temperatura in assenza di ossigeno per produrre benzina.
→ si effettua per via catalitica.

→ ALCHILAZIONE: piccoli alcani e alcheni che sono COMBINATI in alcani più GROSSI e RAMIFICATI.
→ processo a catena in eccesso di iso-butano, ad alto T e con catalizzatore.

→ ALCHENI

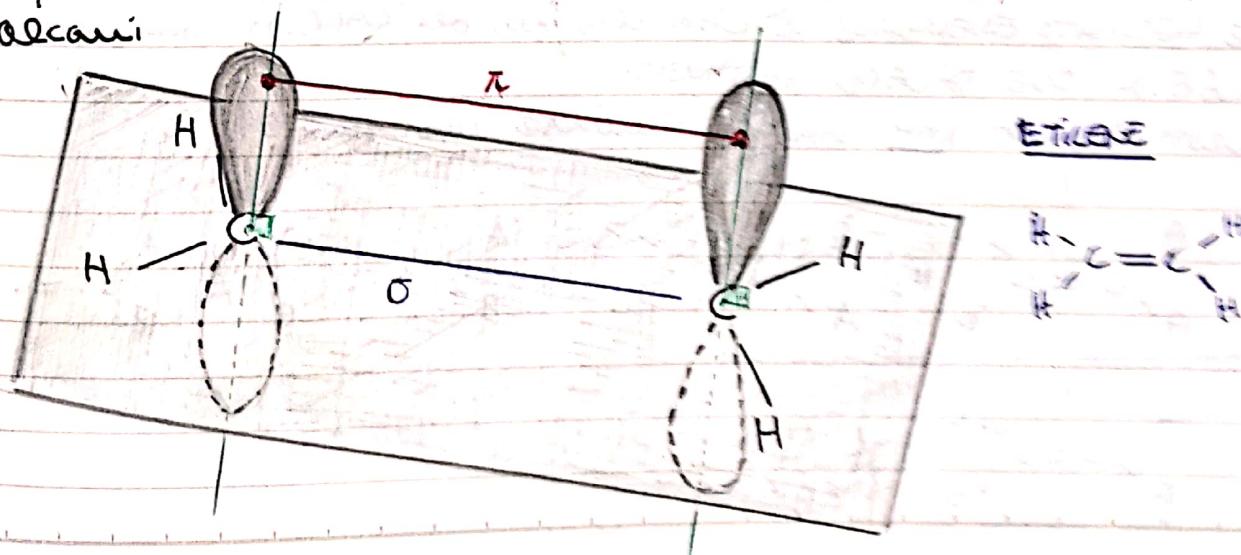
gli ALCHENI sono IDROCARBURI con un LEGAME DOPPIO $C=C$, dovuto a IGPIDAZIONE sp^2 .

FORMULA GENERALE: $C_m H_{2m}$ con $m \geq 2$

il doppio legame $C=C$ è caratterizzato da:

- LEGAME σ , formato per ACCOCCIAMENTO di DUE ELETTRONI presenti negli orbitali sp^2
- LEGAME π , formato per ACCOCCIAMENTO di DUE ELETTRONI p

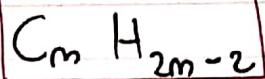
⇒ i DUE ORBITALI p sui due atomi di carbonio dell'etilene devono essere allineati (PARALLELI), per POTER FORMARE LEGAME π
è dunque IMPEDITA la ROTAZIONE dei due gruppi CH_2 , contrariamente agli alcani



→ ALCHINI

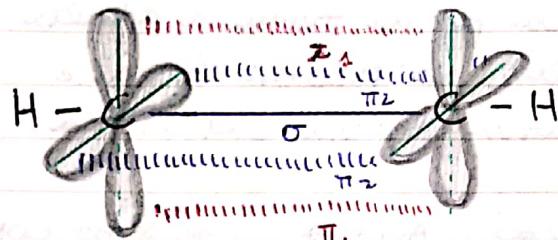
gli Alchini sono Idrocarburi con un LEGAME TRIPLO CARBONIO CARBONIO
 $C \equiv C$, dovuto a IBRIDAZIONE SP.

FORMULA GENERALE:



con $m > 2$

a differenza degli alcheni presentano 2 LEGAMI π e 1 LEGAME σ



⇒ anche negli Alchini è impedita la ROTAZIONE attorno all'asse CC

→ PROPRIETÀ FISICHE ALCHENI e ALCHINI

→ si tratta di composti NON POLARI, insolubili in H_2O .

→ i.e. DOPPIO e i.e. TRIPLO LEGAME sono SITI AD ALTA DENSITÀ ELETTRONICA.
 Sono dunque SITI DI REATTIVITÀ CHIMICA.

inoltre:

(120°)

ALCHENI → GEOMETRIA TRIGONALE PLANARE intorno a ciascun carbonio.

ALCHINI → GEOMETRIA LINEARE intorno a ciascun carbonio.

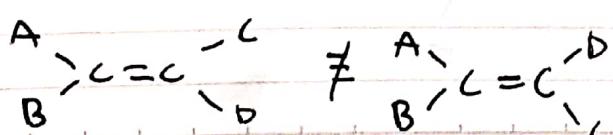
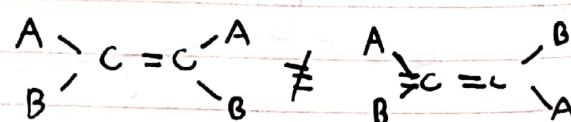
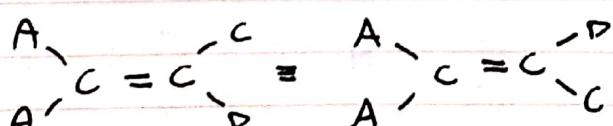
(180°)

→ ISOMERIA CIS-TRANS degli ALCHENI

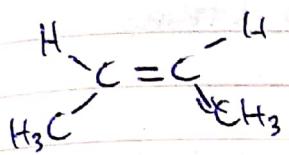
dal momento che intorno ai doppi legami la ROTAZIONE è IMPEDITA, la ISOMERIA GEOMETRICA cis-trans diventa possibile.

il REQUISITO ESSENZIALE è che ciascuno dei CARBONI del DOPPIO LEGAME abbia DUE DIVERSI SOSTENENTI

questi isomeri non sono facilmente interconvertibili

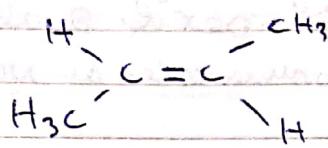


CIS-2-BUTENE



P.T.O. EBOL. 4°C
P.T.O. FUS -135°C

TRANS-2-BUTENE



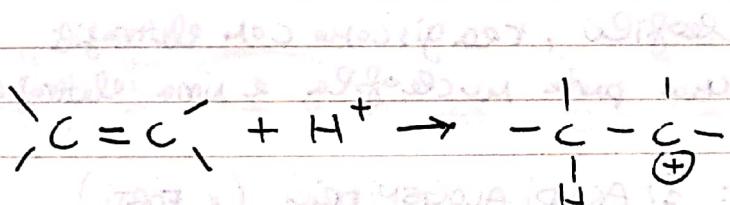
1°C
 -206°C

→ è possibile ottenere ISOMERIA CIS/TRANS anche nei CICLOALCHENI
la CONFIG. TRANS non è possibile in CICLOALCHENI CON MENO DI 8 CARBONI
→ HANNO UNA CONSIDERABILE TENSIONE INTRAMOLECOLARE.

→ DIENI: ALCHENI CON DUE DOCCI LEGAMI \Rightarrow } COMUNI
Dieni ISOLATI
Dieni CONIUGATI

Molti ALCHENI, il LEGAME TI è un SITO ELETTRON-DONATORE, che si rompe facilmente mettendo a disposizione due elettroni.
(ADDITIONI RADICALICHE)

è MODERATAMENTE NUCLEOFILO (ADDITIONI ELETROFILE)



↳ si aggiunge sostituente che necessita di elettrone

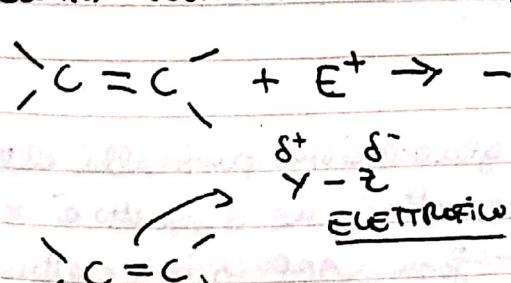
*NOTA: si forma un CARBOCATIONE, altamente REATIVO.

REAGENDO CON HCl, ie c'è si ATTACCHERA' AL CARBONIO CON VACANZA ELETTRONICA

nel Reagente TI elettroni trattengono debolmente

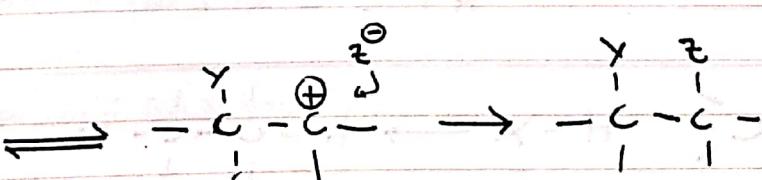
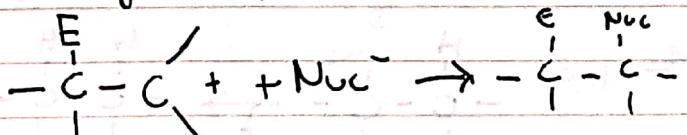
ADDITIONE ELETROFILA

1) elettroni attraggono eletrofilo



NUCLEOFILO

2) Nucleofilo attacca il carbocatione

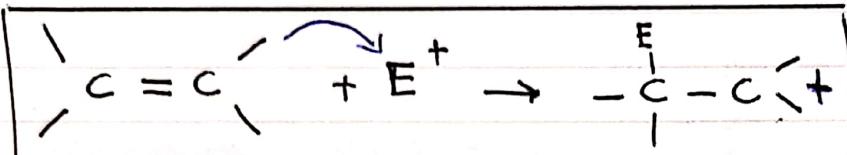


gli ELETTRONI TI SONO MOBILI e NUCLEOFILI, reagiscono con ELETROFILI!

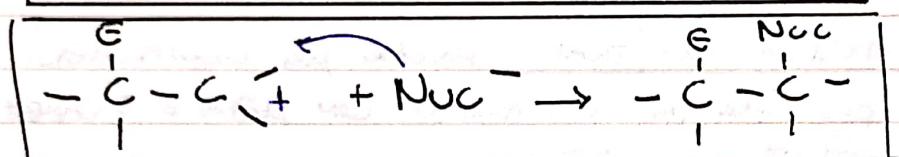
Y-Z formato da una parte ELETROFILA e una NUCLEOFILA; Alogeno-nucleo
⇒ con gli ALCHENI e gli ALGENI si crea prima un LEGAME AD ALGOENO
che intercalisce i legami ALCENO-ALGENO e che si rompe in maniera eterolitica.

che intercalisce i legami ALCENO-ALGENO e che si rompe in maniera eterolitica.

ricapito quando, e' l'ADDITIONE ELETROFILA e' un processo riguardante gli ALCHENI e gli ALCHINI per il quale il doppio (triplo) LEGAME e' sciolto con la formazione di un ALCANO.



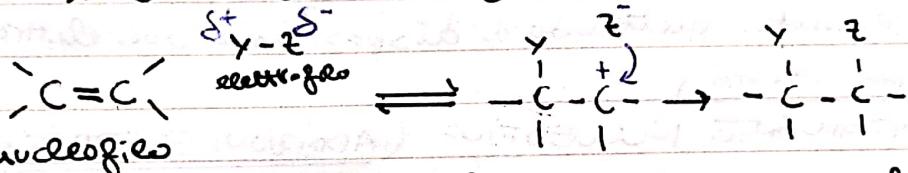
1- ELETTRONI π ATTACCATO
ELETROFILICO



2- NUCLEOFILO ATTRADE
CARBOCATIONE

avviene che gli ELETROFILI sono attratti dagli elettroni π e ciò comporta la ROTTURA del LEGAME. Si forma un CARBOCATIONE (intermedio di reazione), cui si ADDIZIONA un NUCLEOFILO.

→ il LEGAME π e' convertito in due nuovi legami σ



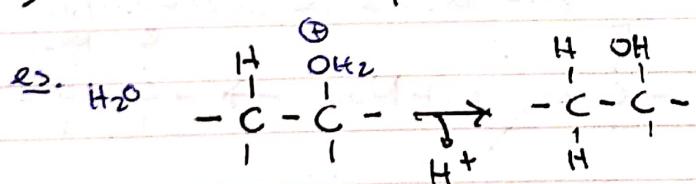
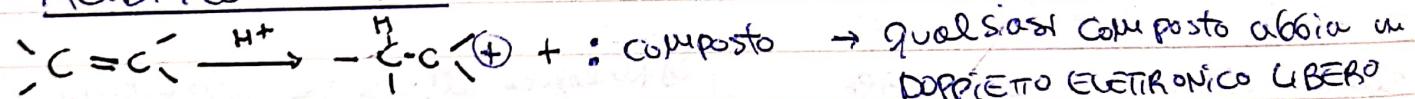
gli elettroni π sono mobili e nucleofili, reagiscono con elettrofili. L'elettrofilo $Y-Z$ e' formato da una parte nucleofila e una elettrofila.

→ l'ADDITIONE ELETROFILA avviene con:

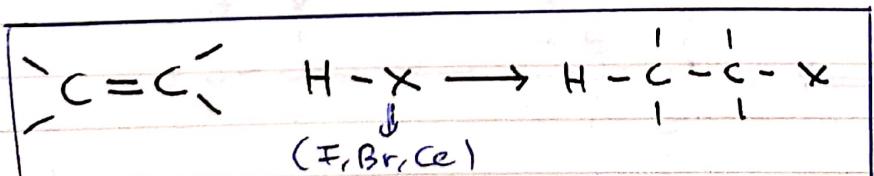
- 1) ACIDI ALOGENIDRICI (e FORTI)
- 2) ACIDO SOLFORICO
- 3) ALOGENI
- 4) ACQUA SU CATALISI ACIDA

analizziamo alcuni casi:

→ ACIDI ALOGENIDRICI



- generazione particella elettrofila e attacco al doppetto π
- form. CARBOCATIONE e attacco particella nucleofila
- prodotto



inoltre più FORTE ACIDO = peggior ELETROFILICO $(H_I > HBr > HCl > HF)$

CARBOCATIONI

i CARBOCATIONI si formano, come abbiamo detto, NELL'ADDITIONE NUCLEOFILA.

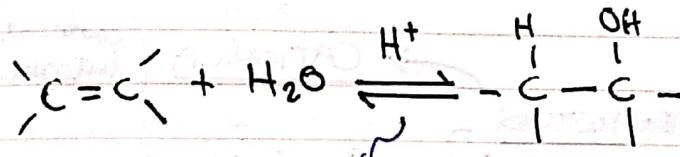
TUTTI i CARBOCATIONI sono ACIDI DI LEWIS e sono ELETTROFILI, in quanto non hanno orbitali completi; dunque reagiscono rapidamente con nucleofili.

Alternativamente, possono perdere un H^+ e generare un LEGANTE π .

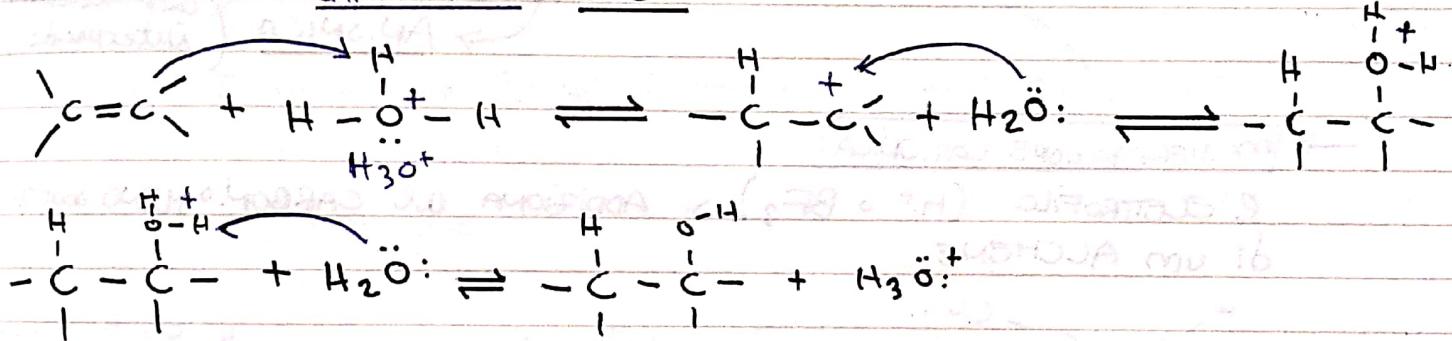
per STABILITÀ sono favoriti i CARBOCATIONI più RADIFICATI.

→ i GRUPPI ALCHILICI Sono ELETTRONODATORI, e per EFFETTO INDUTTIVO tendono a STABILIZZARE la CARICA POSITIVA del carbocatione.

→ IDRATAZIONE (addizione H_2O)



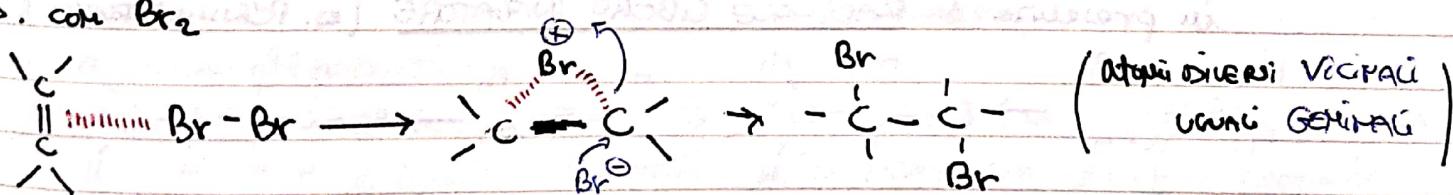
*NOTA: NECESSITA di SOLUZIONI
DI CUILE DI ACIDI FORTI



*ATTENZIONE: negli esercizi di idratazione, va riportata la soluzione acida (es. SO_4^{2-} nucleofilo scarso), altrimenti può succedere questo!

→ ADDIZIONE di ALOGENI

es. con Br_2

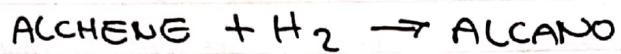


*NOTA: gli elettroni π attaccano la molecola di bromo.

si separa uno ione bromuro

si crea un intermedio chiamato IONIO BRONONIO CIClico

→ IPROGENAZIONE (addizione di idrogeno)



è richiesto un CATALIZZATORE (es. Pt, Pd, Ni) a cui si legano sia l'ALCHENE che l'IDROGENO (si legano alla SUPERFICIE METALLICA
→ si rompe legame π , si ottiene legame σ (più stabile))

→ POLIMERIZZAZIONE

un ALCHENE (MONOMERO) può ADDIZIONARSI ad una molecola simile per formare una catena (**POLIMERO**).

è possibile realizzare polimeri con TRE METODI

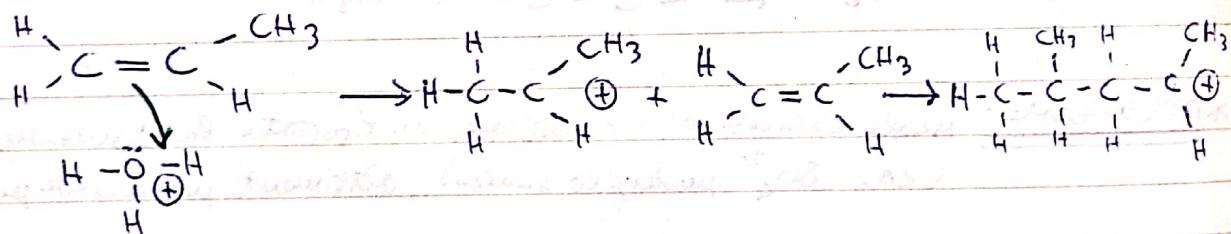
→ CATIONICA (carbocatione intermedio)

→ RADICALICA

→ ANIONICA (carbocatione intermedio)

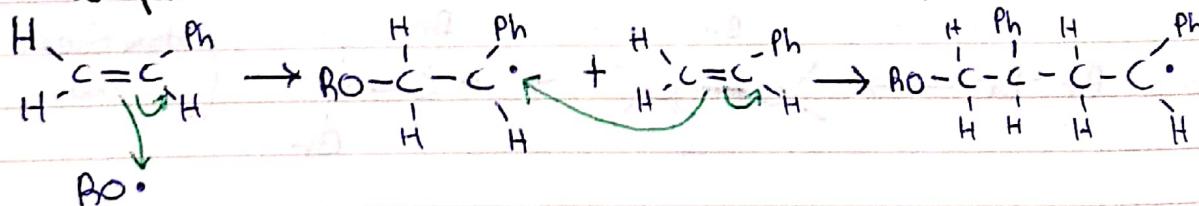
→ POLIMERIZZAZIONE CATIONICA

l'ELETROFILE (H^+ o BF_3) si ADDIZIONA al CARBONIO MENO SOSTITUITO di un ALCHENE



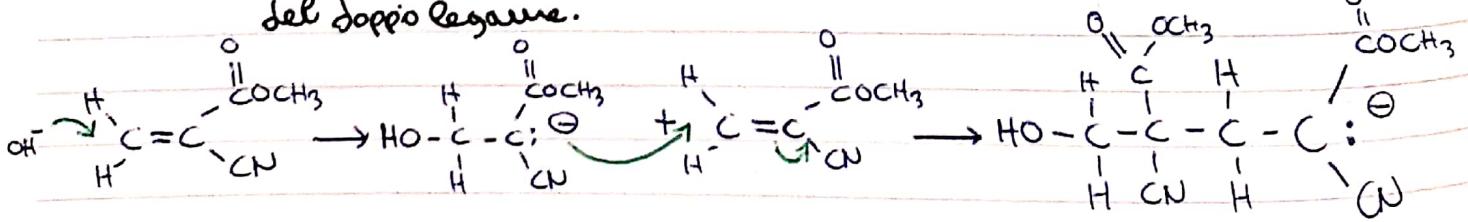
→ POLIMERIZZAZIONE RADICALICA

in presenza di RADICALE LIBERO INIZIATORE (es. PEROSSIDO ORGANICO R-O-O-R)



→ POLIMERIZZAZIONE ANIONICA

affinché un alchene possa guadagnare elettroni, gruppi con alta capacità di attrazione di elettroni (nitro, ciano, carbosile) devono essere attaccati al carbonio del doppio legame.



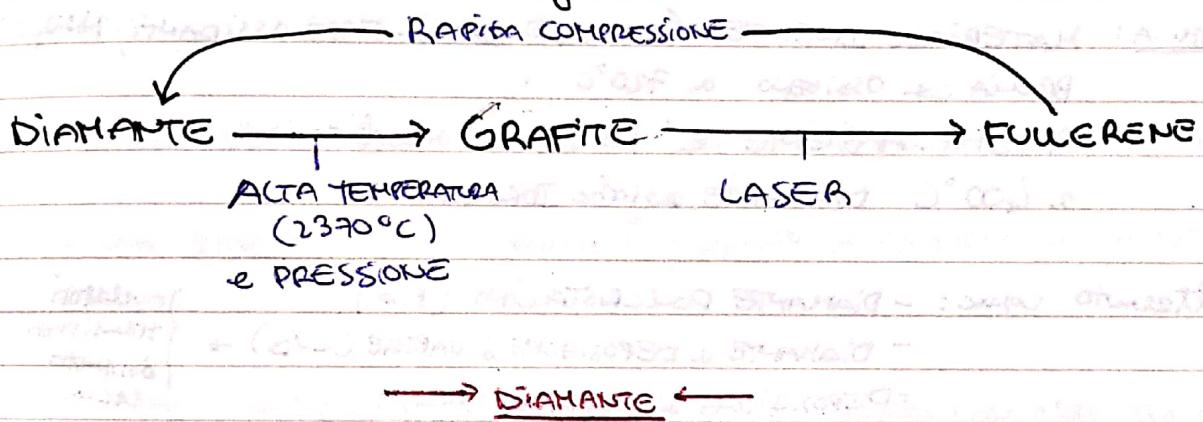
LE FORME DEL CARBONIO

caratteristiche:

- 2 PERIODO, ~~VII~~ GRUPPO
- NUMERO ATOMICO $N_A = 6$
- MASSA MOLARE $12,011 \text{ g/mol}$
- 7 ISOTOPI ^{12}C (98,89%), ^{13}C (1,10%), ^{10}C , ^{14}C , ^{16}C , ^{17}C , ^{18}C , decadomo (radioattivi) emettendo particelle β

in natura è PRESENTE in 3 FORME ALLOTOPICHE → GRAFITE (oglio GRAFENE)
com diverse proprietà. → DIAMANTE
→ FULERENE

→ è POSSIBILE PASSARE da una forma ALLOTOPICA all'altra:



→ possiede ATOMI di CARBONIO IBRIDATI sp^3 (struttura TEARAEDRICA costante, compatta)
→ ogni ATOMO di CARBONIO forma 4 FORTI LEGAMI COVALENTI ($r=0,156 \text{ nm}$)

→ ha TRE FORME CRYSTALLINE PRINCIPALI → CUBO → OTTAEDRO → DODECAEDRO

→ presenta alcune PROPRIETÀ:

MECCANICHE: 1) **DUREZZA** (dipende dalla COESIONE o FORZA d'ATTRITO fra gli ATOMI)

è dovuta alla FORZA di LEGAME COVALENTE che unisce COPPIE di ATOMI di carbonio adiacenti.

è il materiale più duro (può essere scalpito solo da altri diamanti)

2) **TENACIA** (CAPACITÀ di RESISTERE alla ROTURA e allo SFALDAMENTO
in condizioni di STRESS)

$3.4 \text{ MN/m}^{3/2}$ (buono rispetto ad altre gemme, non a materiali da costruzione)

CONDUTTIVITÀ TERMICA: è l'ATTINUITÀ di una SOSTANZA a CONDURRE CALORE
dipende dall'incremento di T e del PESO MOLARE,
aumenta debolmente all'incremento della pressione.

DIAMANTE
→ PIÙ ALTA conduttività termica.

PROPRIETÀ OTICHE: - colore TRASPARENTE / INCOLORE -
altre colorazioni o INTENSITÀ diversa è dovuta a
IMPURITÀ (interstiziali)
→ ELEVATO INDICE RIFRAZIONE, forte potere dispersivo (scomponibile
BIANCA)

PROPRIETÀ ELETTRICHE: non è un buon conduttore (perde rapidamente carica)

REATTIVITÀ CHIMICA: MATERIALE INERTE (attaccato solo da FORTI OSSIDANTI; HNO_3 , IO_3^-)
Brucia con Ossigeno a $720^\circ C$
A TEMP. AMBIENTE l'ossigeno è assorbito:
a $400^\circ C$ diamante assorbe IDROGENO

può essere ottenuto come:

- DIAMANTE POLICRISTALLINO (PCP)
- DIAMANTE A DEPOSIZIONE DI VAPORE (CVD) →
- DEPOSIZIONE DI DIAMANTE (DLC)
- REATTORE CON SERIE DI DIAMANTI

rievolti
transistori
displastri
etc...

→ GRAFITE ←

- atomi ibridati sp^2 (parziali)
- forma allotropica con livelli sovrapposti di ANELLI ESAGONALI di ATOMI di CARBONIO.
- legami C-C ($\pm \pi, \pm \sigma$) a 120° ; elettronni π delocalizzati (struttura a Ciambella)
- polietiленo (come si sovrappongono i livelli)
- ci possono essere errori nella struttura (buchi, o mancato parallelismo)

La GRAFITE è la FORMA più STABILE del CARBONIO, con DENSITÀ MINORE
del DIAMANTE

PROPRIETÀ MECCANICHE

PROPRIETÀ TERMICHE: (anisotropa, dipende dalla direzione)

PARALELAMENTE ai piani Buon Conduttore
ORTOGONALMENTE ISOLANTE

PROPRIETÀ ELETTRICHE: ottima in direzione basale (\parallel) (per la struttura estesa)
pessima in direzione perpendicolare
elettroni si muovono paralleamente al piano (ai piani).

RESISTIVITÀ: varia

la GRAFITE è utilizzata in/ per : - MATITE / COLORI

- RAFFREDDAMENTO CENTRALI NUCLEARI
- ANTI RUGGINE (ind. elettrica)
- LEGHE (ind. siderurgica)
- EDILIZIA
- INDUSTRIA BELICA

IBM nel 2008 ha affermato che le GRAFENE ridurrà in modo significativo il rumore dei dispositivi semiconduttori (due fogli)

→ FULLERENE ←

Scoperto nel 1985, laser (3000°C) colpisce disco di GRAFITE con gas

hanno una struttura di un "pauroso" formato da ESAGONI e PENTAGONI più diffuso è C_{60} .

La struttura: → ogni atomo di CARBONIO è legato con altri tre atomi da un doppio legame covalente e due legami singoli.

→ carbonio ibridato sp^2

→ angoli di 120° tra orbitali, che formano 3 legami con 0 e 3 legami π (angolo $\pi-\sigma = 101,6^{\circ}$)

→ concordanza tra atomi ⇒ TENSIONE sulla molecola (distribuita per simmetria)

FORMULA GENERALE



(più piccolo C_{20})

12 pentagoni e $\left(\frac{1}{2}m - 10\right)$ esagoni

→ si formano LEGAMI di VAN DER WAALS (per momento di doppolo)

→ molecole di $A_3 C_{60}$ (A : petrolio olio) [inserito in sfera concava] da SUPERCONDUTTIVITÀ

→ utilizzati anche in medicina.

→ altre forme ↵

NANOTUBI: "arrotolando" foglio di grafite
possono essere a PARETE SINGOLA o MULTIPLO
realizzati con metodo "ARC-DISCHARGE"
Carb. sbr. sp²

→ MAGGIORE REATTIVITÀ all'esterno

→ diversa CHIRALITÀ ⇒ diverso COMPORTAMENTO ELETTRICO
metallico / semimetallico
semi conduttore

→ POSSONO avere tipi

altre: anelli, paraboloidi, nanofibre

→ si comportano da CONDUTTORI TERMICI: non c'è scattering elettronico, la conduzione avviene senza che CRT si scaldisca

→ Realizzati per: - SCARICA ad ARCO ELETTRICO
- ABLAZIONE LASER
- CVD CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION

→ Purificazione: ossidazione, trattamento in acido, temperaggio, ultrasuoni, microfiltraggio, funzionalizzazione

→ Proprietà: più leggeri acciaio e più duri (per sp²)
resistenti a trazioni elastiche

→ variazioni CONDUTTIVITÀ ELETTRICA

cond. termica paragonabile a quella del diamante

STABILITÀ TERMICA

MAGGIORE REATTIVITÀ alle estremità

Alcuni sono IDROFobi.

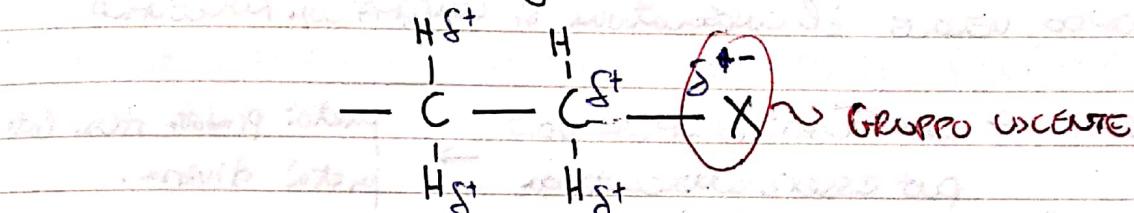
-GRUPPI SOSTITUENTI-

→ ALOGENURI ALCHIICI ←

R-X dove X è un ALOGENO

- presentano:
- PUNTI di EBOLIZIONE SUPERIORI a quelli degli alcani a parità di atomi di carbonio.
 - INSOLUBILI in H_2O , più densi
 - FORZE di VANDER WAALS o DÉBATE ATTR. DI POLO - PIPOLO

L'ELETTRONEGATIVITÀ di X fa sì che il LEGAME C-X sia polarizzato:



Anche i legami C-H sono polarizzati a favore dei rispettivi carboni.

REATTIVITÀ: A) SOSTITUZIONE NUCLEOFILA (di X)

B) ELIMINAZIONE (di un H^+ da carbico. β , furto. Doppio LEGAME e uscita ione alogenuro)

queste due reazioni possono avvenire secondo meccanismi differenti determinati da:

I) TIPO di ALOGENURI per R (primario, secondario, terz...) e per X

II) FORZA DEL NUCLEOFILO e PROPRI. BASICHE

III) NATURA del SOLENTE

IV) TEMPERATURA

SOSTITUZIONE NUCLEOFILA

Se il nucleofilo è CARICO NEGATIVAMENTE, l'atomo che dona la coppia di elettroni nella reazione di sostituzione diventa NEUTRO nel PRODOTTO.

Se invece è NEUTRO, l'atomo che dona la coppia di elettroni diventa carico positivamente.

la SOSTITUZIONE NUCLEOFILA può essere di DUE TIPI → S_N2
→ S_N1

→ SOSTITUZIONE NUCLEOFILA BIHOUSCOLARE SN_2

Un ALLOGENIPIO redigisce con questo meccanismo in un unico
stadio, al quale partecipa assieme al nucleofilo

durante l'attacco i tre sostituenti vengono rovesciati nel senso opposto a quello di entrata del nucleofilo
(CONFIG. CARBONIO INVERTITA)

→ SOSTITUZIONE MUSOFILA UNIPOLARE COLORG Sp1

l'ALOGENURO reagisce in due stadi:

- il PRIMO, LENTO che consiste nella dissociazione dell' alogenuro stesso con formazione del CARBONILO.
 - il SECONDO, VELOCE il carboniolo si COMBINA con NUCLEOFICO

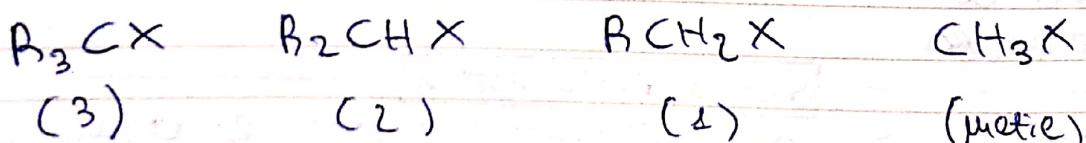
CONFIG STERICA → CARBONATONE INTERNESCO

può essere attaccato da
solo i lati

metà prodotto stes. lati
metà diverse.

→ SN₁ ⇒ fattori ELETTRICI (stabilità dei carbocationi)
 terziario → metilico | reaz. più veloce quanto più lo potrà
 più stabile → meno stabile | portare la car. negativa e gruppo vicino
 → SN₂ ⇒ fattori STERICI (ingombro sterico attorno al sito di
 il nucleofilo deve farsi strada tra i sostituenti
 sul carbonio.
 gli alogenuri terziari reagiscono più difficilmente
 mentre i primari sono più favoriti.

Sp^2 \leftarrow stabilità carbocatione



Accesso al sito di reazione → Spz

→ gli ALLOGENI ALCHILICI SECONDARI possono reagire sia con un meccanismo Sp₃ che Sp₂.

Ciò dipende da: A) solvente

3) MUCLEOFIL

i solventi si dividono in protici e approtici.

- SOLVENTI PROTICI contengono gruppi -OH e formano LEGAMI AD IDROGENO.
Sono in grado di solvatare sia i componenti anionici, che quelli cationici di composti ionici
solventi per reazioni S_N1 .

- SOLVENTI APROTICI non contengono gruppi -OH (non possono formare legami a idrogeno)
sono solventi per effettuare reazioni S_N2 .

*NOTA: Un NUCLEOFILO FORTE favorisce S_N2

- IL RUOLO DEL GRUPPO USCENTE: il LEGAME tra Gruppo Attivo e Gruppo USCENTE deve essere rotto sia in S_N1 che S_N2 .
Si deve rompere facilmente!

fundamentali:

- REATITÀ
- STABILITÀ dell'ANIONE
- FORZA ACIDO CONIGUATO

Alcoli

formula generale $\text{R}-\text{OH}$ con Gruppo ossidrico; (-o)

- possono dare e ricevere legami idrogeno

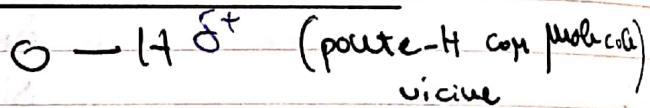
Se sostituente è → Gruppo Aromatico → Fenoli



- può essere primario, secondario, terziario.

- Proprietà Fisiche: 1) p.t. di elevazione/fusione molto più alti degli idrocarburi corrispondenti,

2) legame O-H fortemente polarizzato



↳ miscibilità alcoli leggeri con acqua.

- 3) Alta densità elettronica in corrispondenza di atomo di ossigeno (doppietti elettr. solitari)

↳ Atomi di ossigeno acciuffati sono basi di Lewis
dunque

gli alcoli possono comportarsi sia da basi che da nucleofili

- 4) Atomo di idrogeno, Bassa densità elettr.
dunque acido.

- 5) Dissociazione protone → Alcoolato

- 6) Gruppo -OH cativo gruppo uscente
(per sostituzione/eliminazione deve essere prima convertito)

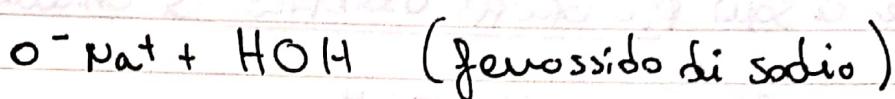
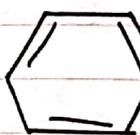
- 7) Alcoli acidi molto deboli

BBB

→ i FENOLI hanno un comportamento molto più acido, perché l'ANELLO BENZICO DELocalizza la carica negativa.
 (SOSTITUENTI ELETTRON-ATTRATTORI del Fenile aumentano Acidità)

Inoltre, se messo con NaOH (base forte):

dato che Alcoossidi sono basi più forti, si trasforma in Ioni FENOSSIDO



→ Sia Alcoli che Fenoli reagiscono con METALI ALCALINI, dando ALCOLATI e FENATI (REAZIONE REDOX)

→ REATTIVITÀ

- IDRATAZIONE di ACCHENI IN AMBIENTE ACIDO (sintesi accoli)
- SOSTITUZIONE NUCLEOFICA (H_2O o HO^-) (sintesi accoli)
- REAzioni di DISIDRATAZIONE (per ottenere ACCHENI)
avviene con meccanismo $E_1 + E_2$.

PROTOLISI

OH
che agisce come
base

→ Fenoli NON Danno ELIMINAZIONE e SOSTITUZIONE

→ ELIMINAZIONE 1 (E_1) \Rightarrow I) ATTACCO ELETROFILICO
II) DISIDRATAZIONE

III) RIARRANGIAMENTO e PERDITA DI UN PROTORE (H^+)
 (Si possono formare anche più alcheni, perché il protone che abbandona può venire da qualsiasi atomo di carbonio adiacente a quello legato al Gruppo OSSIDRILE)

→ ELIMINAZIONE 2 (E_2)

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{O}}\text{H} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{O}}} \text{-H} \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$$

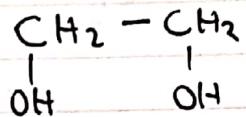
- OSSIDAZIONE \Rightarrow Alcoli primari danno ALDEIDI e ACIDI, capelli -ci
Alcoli secondari danno CHETONI

• OSSIDAZIONE dei FENoli

si ossidano con facilità
(es. se esposti all'aria diventano molto scuri)

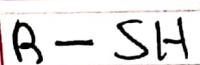
\rightarrow Se ci sono più GRUPPI OSSIDRILE si chiamano GLICOLI

es.



Tiou

formula generale

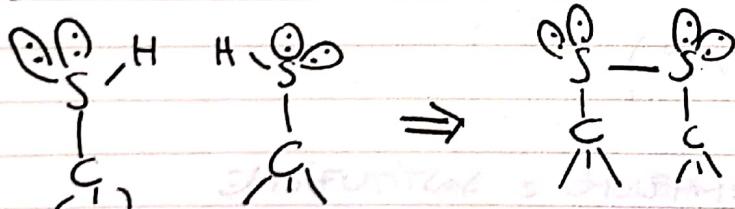


\Rightarrow 1) NON formano LEGAMI D'IDROGENO

2) POLARITÀ MINORE

\Rightarrow formula disolfuri
buon legante dei metalli

\rightarrow REAZIONI REDOX (grup. parte disolfuro)



ETERI

formula generale



\Rightarrow 1) SOLVENTI POLARI APROTICI
2) ottenibili per condensazione

di due molecole -olo

sono soggetti, in AMBIENTE ACIDO Acaido = in AMBIENTE ACIDO (H_2SO_4)

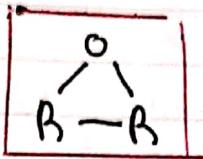
- PROTONAZIONE

- IONOLISI

} separano i due GRUPPI R

EPOSSINI

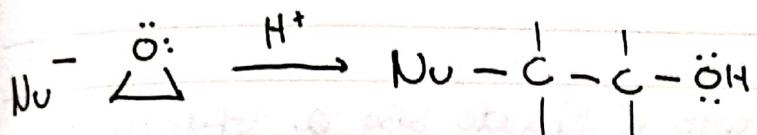
formula generale



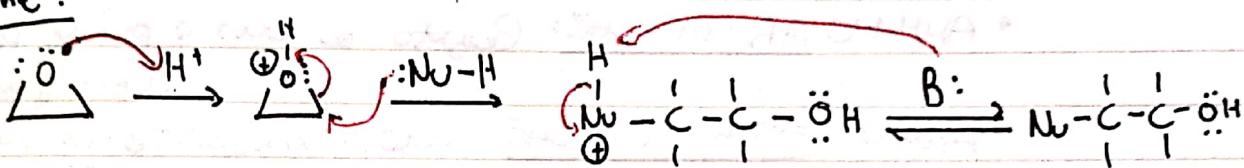
- \Rightarrow 1) FORTE TENSIONE DI LEGAME
2) ALTA REATTIVITÀ

soggetti a:

- SOSTITUZIONE NUCLEOFILA (in ambiente acido H^+)



Perché:



AMMINE

Sono derivati dell'ammoniaca, dove uno o più idrogeni sono sostituiti da un ALCHILE o da un ARILE.

→ Negli organismi viventi sono le basi più FORTE e sono catalizzatori.

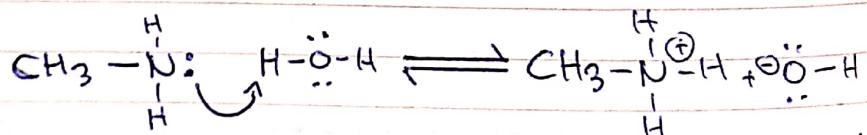
Si dividono in:

- **AMMINE ALIFATICHE**: azoto è legato solo a GRUPPI ALCHILICI (es. metile, etile)
- **AMMINE AROMATICHE**: legato a uno o più GRUPPI ARILICI (es. fenile)
- **AMMINE ETEROCLICICHE**: azoto inserito in un anello aromatico o alifatico.

PROPRIETÀ FISICHE:

- 1) composti moderatamente polari
- 2) formano legami a idrogeno (più debole ossigeno)
- 3) P.T. EBBAZIONE inferiore a Alcoli a ugual peso molecolare
- 4) più solubili in acqua (anche completamente)
- 5) odori caratteristici e sgradevoli
- 6) tossiche
- 7) **BASICITÀ**:

Sono tutte basi deboli e le loro soluzioni acque sono basiche



basicità dovuta a doppietto libero sull'atomo di azoto.

(La DELOCALIZZAZIONE del core PAIRS diminuisce basicità
→ SOSTITUENTI ELETTRONATRATTORI (es. nitro gruppi) diminuiscono ulteriormente la basicità riducendo la disponibilità elettronica

[SOST. ELETTRONDONATORI avranno effetto opposto]

- 8) possiede forme di risonanza.

REATTIVITÀ:

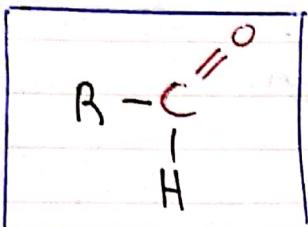
- A) reattività COME BOSSI (SALIFICATIONS)
- B) reatt. come NUCLEOFILI in SOSTITUZIONE NUCLEOPILA.
- C) NUCLEOFILI in REAZIONI di SOST. NUCLEOPILA ACIDA.
- D) REAZIONI di ossidazione
- E) REAZIONI di SOSTITUZIONE ELETROFILA AROMATICA
- F) REAZIONI con ACIDO NITROSO

inoltre: → AMMINE SOLUBILI / INSOLUBILI (in H₂O) reagiscono con ACIDI FORTI formando SALI SOLUBILI in ACQUA.
(AMMINA INSOLUBILE si può solubilizzarsi)

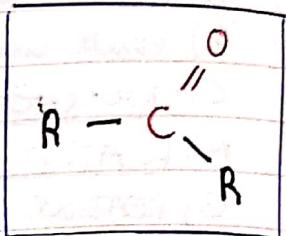
in natura svolgono la funzione di NEUROTRASMETITORI

→ ALCALOIDI: composti basici isolati di origine vegetale, molti dei quali risultano essere fisiologicamente attivi.

ALDEIDI e CHETONI



formule generali



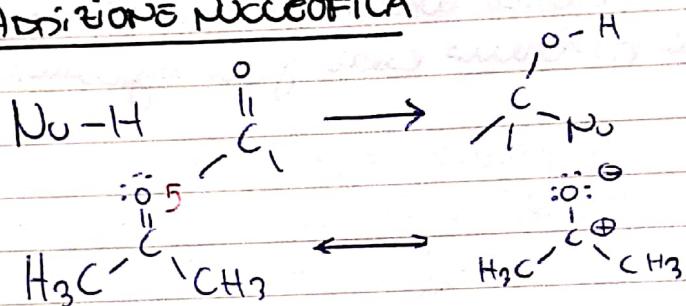
CHETONE
(carb. secondario)

ALDEIDI (carb. primario)

contengono Gruppi CARBONILE $\text{C}=\text{O}$
con DOPPIO LEGAME (elettroni in π) fortemente polarizzato, il quale
diminuisce la VOLATILITÀ rispetto agli ALCANI corrispondenti

→ SOLUBILITÀ e P.T. EDIZIONE variabili.

→ REATTIVITÀ: A) ADDIZIONE NUCLEOFILA

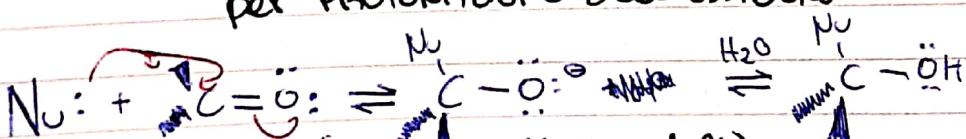


tipicamente le ALDEIDI sono più reattive rispetto ai CHETONI
(perché i sostituenti Alchilici sono Gruppi DONATORI che
diminuiscono la PARZIALE CARICA POSITIVA sul carbonio
carbossilico)

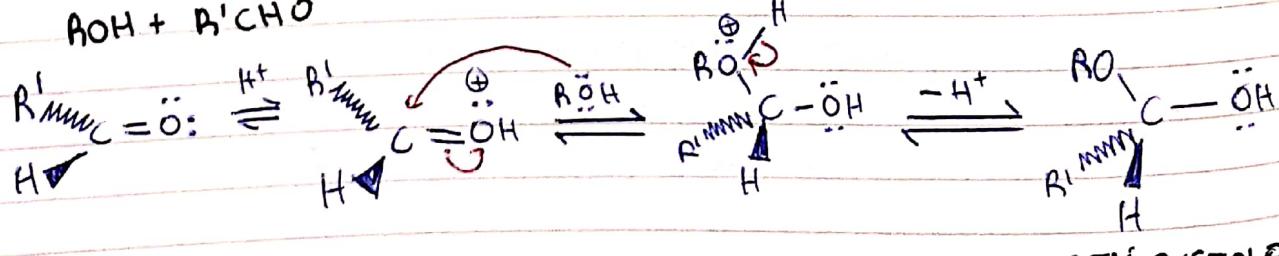
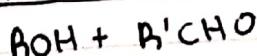
Inoltre, la MINORE REATTIVITÀ dei CHETONI è dovuta a
un MAGGIOR INGOMBO STERICO.



duque, nell'ADDIZIONE NUCLEOFILA, questa è catalizzata
per PROTONAZIONE dell'OSSIGENO



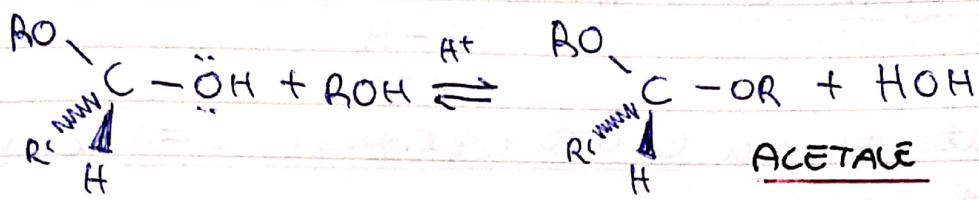
B) ADDIZIONE di ALCOLI (semiacetali ed acetali)



SEMIACETALE

c)

*NOTA: in presenza di un escesso di alcool i SEMIACETALI reagiscono ulteriormente in ACETALI.

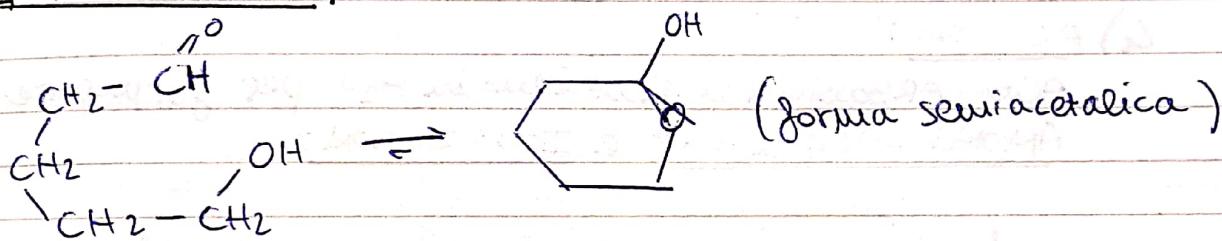


OSSIDRILE sostituito da GRUPPO ALCOSSILE.

DEI FUNZIONI ETEREI sono presenti sullo stesso atomo di carbonio!

d) SEMIACETALI Ciclici

composti con Gruppo Aldeidico e un OSSIDRILE a distanza appropriata all'interno della stessa molecola sono in Equilibrio col SEMIACETALE ciclico che si forma per ADDIZIONE NUCLEOFILA INTRAMOLECOLARE.



ossidrile è in posizione favorevole per poter agire da nucleofilo sul carbonio.

e) IDRATAZIONE

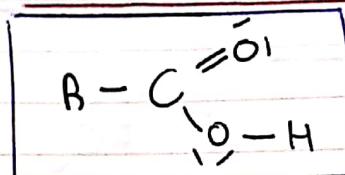
f) ADDIZIONE di Azoto e DERIVATI

g) RIDUZIONE dai CARBOONI

h) OSSIDAZIONE

ACIDI CARBOSSILICI

formula generale



è formato da un GRUPPO CARBONICO $\text{C}=\text{O}$ e un GRUPPO OSSIDRICO $\text{C}-\text{OH}$.

(es. Acidi grassi saturi/insaturi, acidi bicarbossilici)

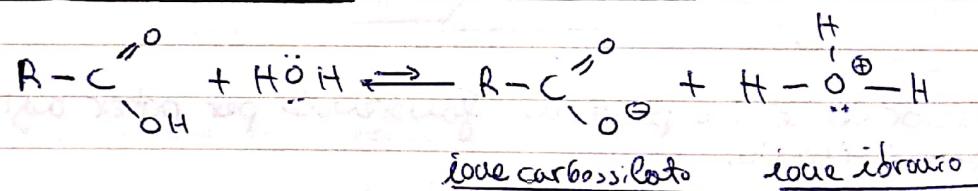
PROPRIETÀ FISICHE: \Rightarrow sull'ossigeno si accumula CARICA NEGATIVA, sull'idrogeno CARICA POSITIVA
il primo basico, secondo acido

2) COMPOSTI POLARI, FORMANO LEGATTI A IDROGENO (^{formano}_{di H-Br})

3) P.T. EBOILIZZAZIONE ELEVATI (più di alcoli)

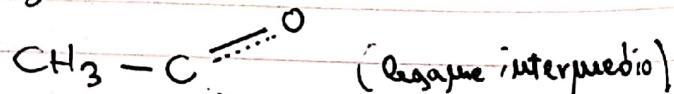
4) ACIDITÀ:

Acidi carbossilici si dissociano in H_2O per formare ANIONE CARBOSSILATO e IONE IDRORIO



più acidi di acoli e fenoli per la possibilità di delocalizzare per risananza la carica negli anioni che si vengono a formare

\Rightarrow CARICA NEGATIVA egualmente dispersa sui due atomi di ossigeno



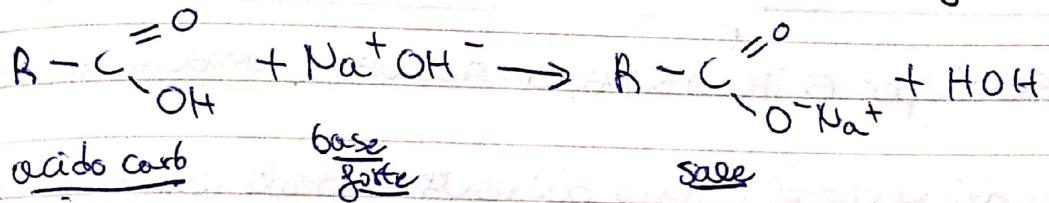
Le acidità possono variare a seconda degli altri gruppi presenti nella molecola (EFFETTO INDUTTIVO DEI GRUPPI VICINI AL CARBOSSILE)

Da valutare anche ELETTRONEGATITÀ e dunque la capacità di un gruppo sostituente di ATTRARRE o SEGLI ELETTRONI.

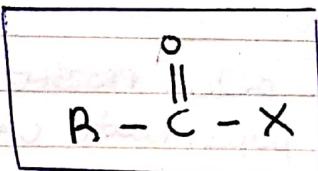
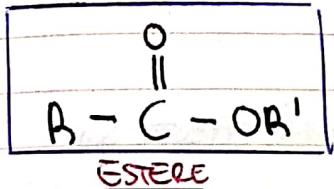
REATTIVITÀ:

A) SACIFICAZIONE

acidi carb. reagiscono con basi forti per formare dei SALI.

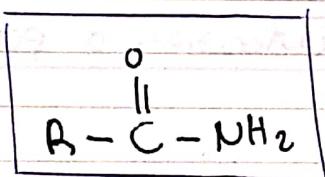
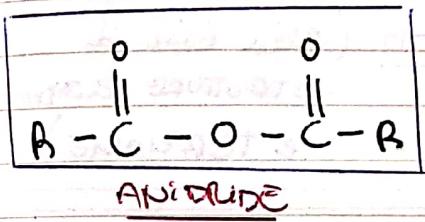


DERIVATI ACIDI CARBOSSILICI



PROGENITORI Acido

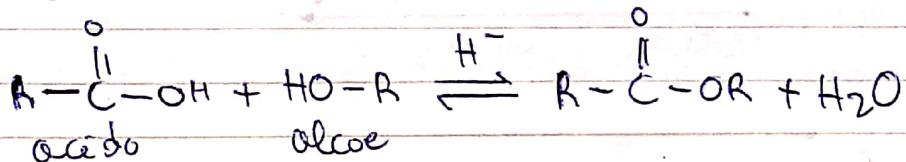
(x: Cl o Br)



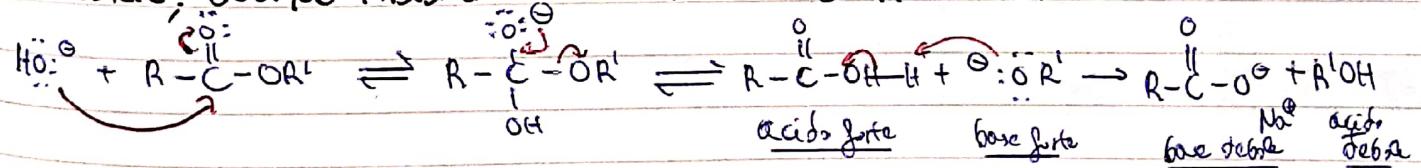
AMIDE
PRIMARIA

ESTERI

derivano dagli ACIDI per sostituzione del gruppo OH con OR



possono essere soggetti a SAPONIFICAZIONE (idrolisi acida) con ATTACCO NUCLEOFILO da parte dello IONE IDROSSIDO (nucleofilo forte), sul carbonio carbonilico dell'estere, dunque ADDIZIONE NUCLEOFILA al gruppo CARBONILICO.



→ gli ESTERI sono meno reattivi di ALDEIDI e CHETONI nei confronti dei NUCLEOFILI perché la CARICA POSITIVA DEL CARBONIO CARBONILICO può essere DELOCALIZZATA sull'atomo di ossigeno.

dunque CARBONIO CARBONILICO ESTERICO, meno positivo di quello delle aldeidi/chetoni, è meno disponibile ad attacco nucleofilo.

ALOGENURI ACIDI

ottenuti per sostituzione di Cloruri/Bromuri (Alogenuri)

ANIDRIDI

derivano da Acidi per ELIMINAZIONE di ACQUA (CONDENSATION) DA DUE GRUPPI.

→ nei confronti dei nucleofili sono più reattive degli esteri, ma meno reattive degli alogenuri acilici

AMMIDI

Sono i più reattivi e alla base delle PROTEINE.

→ hanno GEOMETRIA PIANA e importante CARBONIO-AZOTO SIA legame semplice, la ROTAZIONE è impedita

→ ottamente polari e forti interazioni di POMPE - H (alla base di STRUTTURE SECONDARIE e TERTIARIE)

BASICITÀ CRESCENTE ←

AMMIDE < ESTERE < ANIDRIDE DELL'ACIDO & ALOGENURO ACILICO

GRUPPO USCENTE PIÙ GIOCRE →

REATTIVITÀ CRESCENTE NELLA SOSTITUZIONE NUCLEOFILICA

← SOSTITUZIONE NUCLEOFILICA
SOSTITUZIONE RADICALE

POLIMERI

POLIMERI DI CONDENSAZIONE

POLIMERO: MOLECOLA DI GRANDI DIMENSIONI (macro molecola)

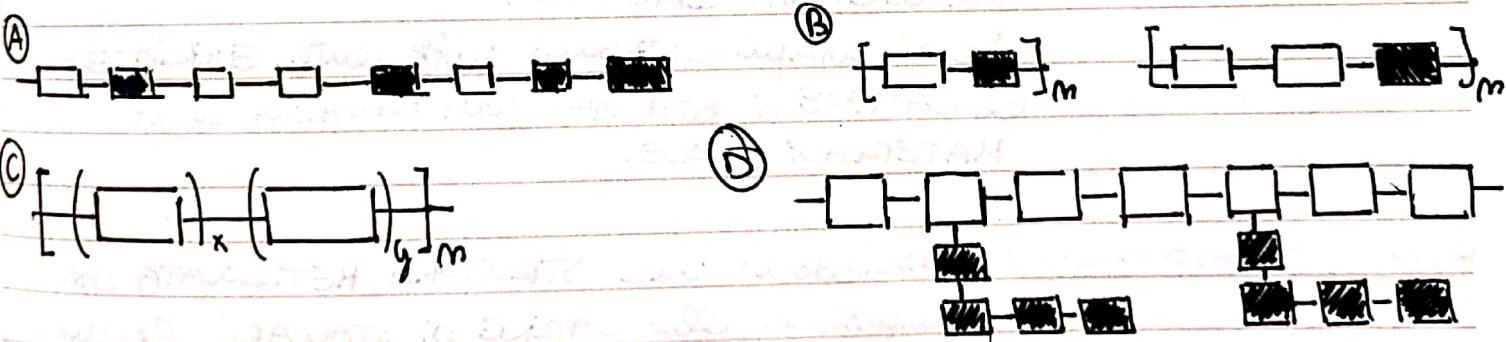
↪ COSTITUITO DA UNITÀ PIÙ PICCOLE SEMPRE UGUALE.
(uite da legami covalenti, ripetendosi un numero elevatissimo di volte)

↓
UNITÀ BASE: MONOMERO (costituito da almeno due gruppi funzionale)

POLIMERI
→ LINEARI
→ RAMIFICATI
→ RETICOLATI

COPOLIMERI: costituiti da due o più monomeri diversi (OTOPOLIMERI)

- ↪ A) STATISTICI (disposizione casuale di MONOMERI)
- B) SEQUENZIALI (sequenze regolari di MONOMERI)
- C) A BLOCCHI (disposizione a blocchi di otopolimeri in sequenza)
- D) A INNESTO (innesto di sequenze polimeriche su polimeri di differente natura)



i polimeri hanno un vasto CAMPO DI APPLICAZIONE come biomateriali, prodotti sotto forma di FIBRE, TESSUTI, liquidi viscosi, etc...

è possibile formare legami tra i polimeri sintetici e i costituenti dei tessuti naturali:

- prevenire la coagulazione del SANGUE.
- fissare protesi ARTIFICIALI al TESSUTO OSSEO.

Ricapitoliamo la CLASSIFICAZIONE DEI POLIMERI:

in BASE a ...

OPI GINE

→ POLIMERI SINTETICI (plastiche, resine, gomme)

→ POLIMERI NATURALI (polisaccaridi, proteine, acidi nucleici)

STRUTTURA

→ OMOPOLIMERI

→ COPOLIMERI (casuali, a segmenti/blocchi, a innesto)

COMPORTAMENTO TERMICO

→ POLIMERI TERMOPLASTICI

→ POLIMERI TERMOINDURENTI

MECCANISMI DI POLIMERIZZAZIONE

→ POLIMERI DI CONDENSAZIONE

→ POLIMERI DI ADDIZIONE

- ADDIZIONE RADICALICA
- ADDIZIONE IONICA

POLIMERI TERMOPLASTICI: polimeri lineari nei quali le CATENE sono tenute insieme da FORZE DI VAN DER WAALS e da LEGAMI A IDROGENO.

Se si somministrano sufficiente ENERGIA TERMICA, le CATENE si STACCANO L'UNA DALL'ALTRA ed il MATERIALE FONDE.

POLIMERI TERMOINDURENTI:

possiedono una STRUTTURA RETICOLATA che impedisce alle CATENE di STACCARSI le une dalle altre anche ad ALTA TEMPERATURA. Dunque, se riscaldati, NON FONDONO MA BRUCIANO.

POLIMERI DI CONDENSAZIONE: REAZIONE TRA MONOMERI AVVIENE CON ELIMINAZIONE DI PICCOLE MOLECULE (H_2O , HCl, $(CH_3)_2OH$)

POLIMERI DI ADDIZIONE: SUCCESSIVE ADDIZIONI DI UNITÀ MOLECOLARI

CARATTERISTICHE DEI POLIMERI DI CONDENSAZIONE:

- 1) tendenza a formare fibre (legami a idrogeno intercatena)
- 2) elevata cristallinità
- 3) distribuzione gruppi ammidici influenza:
 - CARICO DI ROTURA
 - ALLUNGAMENTO A ROTURA
 - ELASTICITÀ
 - TEMPERATURA RAMMOGLIMENTO

1) Biocompatibilità

parametri:

- I) TEMPERATURA
- II) PRESSIONE
- III) STECCHIOMETRIA

tipologie:

- POLIAMMIDI (NYLON)
- PROTEINE (enzimi, emoglobina, etc...)
- POLISACCHARIDI (amido, cellulosa, ...)
- POLIESTERI (DACRON)

SVANTAGGI:

- 1) DIFFICOLTÀ nell'ottenere PRODOTTI di ELEVATO PESO MOLECOLARE
- 2) DISTRIBUZIONE AMPIA DEL PESO MOLECOLARE
(scadenti proprietà fisiche materiali)
[NYLON è un'eccezione]

VALUTAZIONE CARATTERISTICHE e PROPRIETÀ MATERIALI POLIMERICI:

A) GRADO DI POLIMERIZZAZIONE (n)

Multiplo di UNITÀ RIPETITIVE che vanno a COSTITUIRE UNA CATENA.

Oligomeri $2 < n < 10$

Bassi polimeri $10 < n < 100$

Medi polimeri $100 < n < 1000$

Altri polimeri $n > 1000$

B) PESO MOLECOLARE $P_M \Rightarrow$ PESO di una CATENA POLIMERICA (espresso in Dalton)

$$P_M = P_{M_0} \cdot n$$

PROCESSI POLIMERICI governati da EVENTI STATISTICI

diverse medie: MEDIA NUMERICA, MEDIA PONDERALE, MEDIA \bar{z} , MED. Viscosmetrica

P_{M_M}

P_{M_w}

P_{M_z}

P_{M_v}

C) GRADO DI POLIDESPERSITÀ:

al crescere di PD aumenta l'ampiezza della curva di distribuzione dei PM.

Si cerca di ottenere polimeri il più polidispersi possibile.

D) GRADO DI RETICOLAZIONE:

numero medio di legami covalenti intercatena, mediato su tutto il campione.

E) TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA:

temp. alla quale si osserva il cambiamento del comportamento vetro a quello tipo gomma

$T < T_g$ tutti i segmenti delle catene immobilizzati
 $T > T_g$ le catene si muovono, con moto di breve raggio dei brevi settori della propria catena.

F) TEMPERATURA DI FUSIONE:

temp. alla quale scompare l'unico cristallo PRESENTE avvene ad un intervallo di T molto ben definito.

POLIMERI DI ADDIZIONE

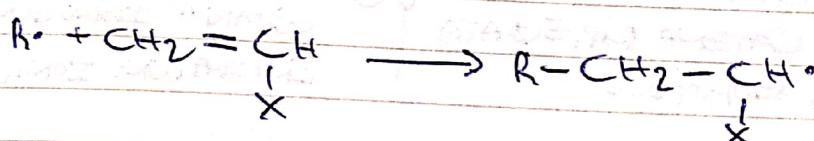
→ ADDIZIONE SUCCESSIVA DI UN MONOMERO SUIA "TESTA" chimicamente attiva della macromolecola in crescita.

MONOMERO: molecola con almeno un doppio legame $C=C$

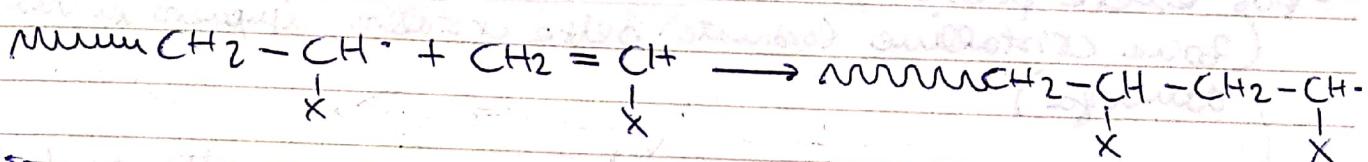
MECCANISMI DI POLIMERIZZAZIONE:

INIZIO → A) ANIONICO (raggi UV, γ)
 stato di... PROPAGAZIONE → B) CATIONICO (acidi forti HCl, HCOOH)
 FINE (TERMINAZIONE) → C) RADICALESCO (raggi UV, γ)

2) STATO D'INIZIO



2) STATO DI PROPAGAZIONE



3) STATO DI TERMINAZIONE

→ POLIMERI DI COORDINAZIONE (CATALIZZATORI Di ZIEGLER-NATTA)

$AlEt_3 - TiCl_4$

il METACRO:

- si coordina sulla testa attiva del polimero che cresce
- influenza la inserzione del monomero
- determina la TIPOLOGIA (ORIENTAMENTO) della catena, cioè la disposizione spaziale dei gruppi funzionali adiacenti al doppio legame.

→ DISPOSIZIONE CASUALE (polistirene) ATATTICO (letti diversi) SOSTITUENTI
DISPOSIZIONE ORDINATA (n-) ISOTATTICO (stesso lato) SImpiotattico (alternati)

CARATTERISTICHE:

- A) CATENE LINEARI CON CONTROLLO STEREOCHIMICO
- B) MATERIALI ATATTICI (non cristallini, soffici, elastici, gommosi)
- C) MAT. ISOTATTICI E SIMIOTATTICI (altamente cristallini, alte temp. di fusione
 maggiore densità e resistenza meccanica)

STATO FISICO DEI POLIMERI

Legato alla POSIZIONE RECIPROCA delle CATENE COSTITUENTI
il POLIMERO e dalla loro MOBILITÀ RECIPROCA

→ determinato da:

- 1) STRUTTURA DEI CATENE POLIMERICHE
- 2) INTERAZIONI CHIMICHE TRA CATENE POLIMERICHE
- 3) DIMENSIONI DELLE MACROMOLECOLE

STRUTTURA CATENE POLIMERICHE:

- A) LINEARE
- B) CATENA RIGIDITA
- C) GOMITOLO

INTERAZIONI TRA CATENE

- DIPOLI/DIPOLO (indotto)
- LEGAMI A IDROGENO
- INTERAZIONI IONICHE

→ può essere presente una STRUTTURA SEMICRISTALLINA

(zona cristalline (ordinate) delle cristalliti, inseriti in una matrice amorfica)

→ GRADO DI CRISTALINITÀ (massa cristallina rispetto a totale)

(\Rightarrow MAGGIORE CRI-
STALINITÀ) → migliore impacchettamento
Catene

Alumento DENSITÀ
RIGIDITÀ
DUREZZA
RESISTENZA A USURA
ATTRITO, DEFORMAZIONE

FAVORITA DA:
CATENE LINEARI
NON DA:
RAMIFICAZIONI

In conclusione:

- nei POLIMERI SEMICRISTALLINI: la TRANSIZIONE VETROSA modifica poco il COMPORTAMENTO MECCANICO che peggiora alla FUSIONE.

- nei POLIMERI RETICOLATI TRIDIMENSIONALI: non hanno più T_g né T_p
NO VARIAZIONI fino al limite della STABILITÀ CHIMICA
(oltre la quale subisce trasformazioni IRREV.)

Alcune note su polim. TERMOPLASTICI:

- lineari o ramificati (interazioni van der waals o legami a idrogeno)
- T_g e T_f ben definite
- modellabili plasticamente tra le due temperature di transizione

Note su polim. TERMOINDURENTI:

- strutture RETICOLARI, vincolate da legami covalenti
- Se riscaldati bruciano
- dopo l'otturamento non sono più modellabili
- RISCALDANDO \rightarrow INDURIMENTO

\rightarrow POLIMERI TERMOPLASTICI AD ELEVATA RESISTENZA

Simili a METALLI LEGGERI

ottime prop. meccaniche, chimiche, termiche

- Poliacetali (es. poliformalipuroide)
- Polisulfoni (es. Udel)
- Policarbonati (es. Lexan)

\rightarrow STRUTTURA DELLE CATENE

PRESENZA STRUTT. CRYSTALLINE
dipende da fattori

FIBRE
(ottima estensione)

INTRINSECTI

(disposizione regolare sostituenti
poche ramificazioni, bassi PM)

AMBIENTALI

(velocità raffreddamento polimero fisso)

\rightarrow POLIMERI CRYSTALLINI a STRUTTURA CAMELEONE (perpendicolare a faccia cristallo) AMORFI (ramificazioni) SEMICRYSTALLINI

\rightarrow ELASTOMERI

Costituiti da macromolecole lunghe e sottili

NON possiedono GRUPP. FORTEMENTE PARI o adatti a formare LEGAMI A IDROGENO
INTERCATENA.

Le CATENE risultano allineate solo quando il MATERIALE È STIRATO.

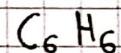
(allungato, fino a due volte la sua lunghezza, ritorna con forza alla posizione iniziale)

dipende da:

- CARATTERISTICHE DELLE CATENE INDIVIDUALI DEL POLIMERO
- PRESENZA DI LEGAMI INTERCATENA (cross-link), il cui numero INFUENZA LA FLESSIBILITÀ DEL MATERIALE.

→ BENZENE: COMPOSTO AROMATICO

La FORMULA generale del BENZENE è:



Si tratta di una MOLECOLA FONDAMENTALE, alla BASE di tutti gli ARENI.
è caratterizzata da:

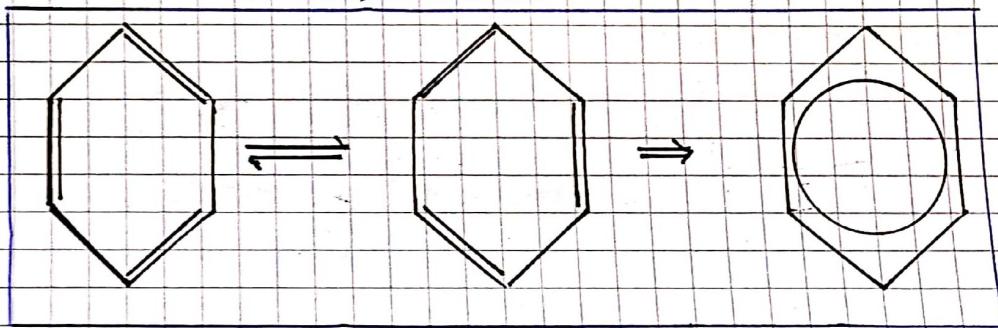
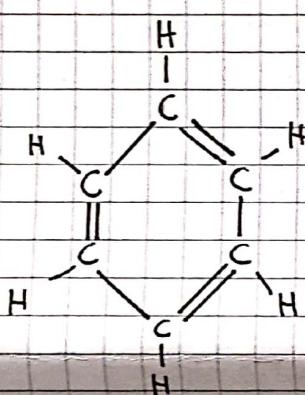
→ ALTO GRADO di INSATURAZIONE

3 LEGAMI DOPPI ALTERNATI (insaturazioni)
i LEGAMI in realtà sono un IPERICO tra LEGAMI doppi e singoli (osservando le lunghezze di legame).

→ STRUTTURA TRIGONALE PLANARE

dovuta a IBBRIDAZIONE sp^2

→ La RAPPRESENTAZIONE ovunque per Modello di KEKULÉ:

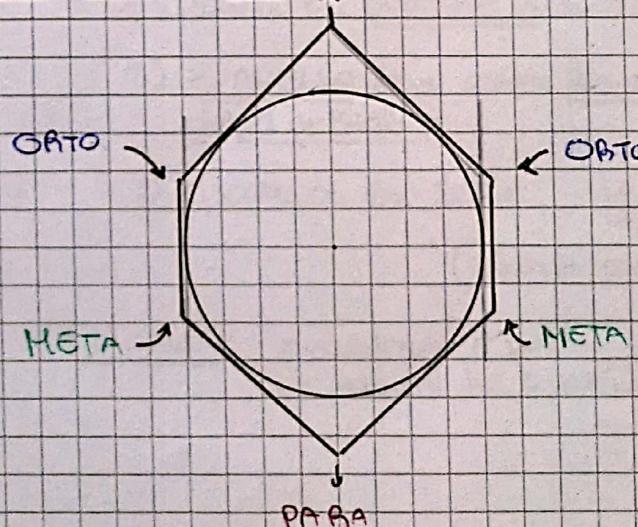


La MOLECOLA ha una struttura PLANARE, per cui i 6 ORBITALI ATOMICI p si fondono in UNICO ORBITALE π a più bassa energia, DELOCALIZZANDO la carica.

→ struttura dell'orbitale: doppia "ciambella", sopra e sotto il piano su cui sono disposti gli atomi.

→ nel BENZENE, una PRIMA sostituzione (es. bromurazione) da sempre lo stesso risultato.

Una SECONDA sostituzione invece da TRE ISOMERI, in quanto il sostituente può legare a legarsi a TRE CARBONI differenti, in posizioni: OTRIO, META o PARA. X



→ attraverso il modello di KETKULÉ abbiamo notato come il BENZENE possiede numerose FORMULE DI RISONANZA.
 In realtà nessuna di queste formule esiste realmente, la VERA STRUTTURA di queste molecole è sempre la stessa, ed è la MEDIA delle FORME CANONICHE PESATE secondo la loro STABILITÀ RELATIVA.

FORMULE DI RISONANZA: → devono rispettare le regole delle STRUTTURE di LEWIS.
 → La POSIZIONE dei NUCLEI deve rimanere FISSA
 (si dispongono elettroni di valenza in modo diverso)
 → tutte le formule devono avere lo stesso numero di elettroni spartiti.

→ COME VALUTARE l'IMPORTANZA?

- 1) Le STRUTTURE con un NUMERO MAGGIORRE di LEGAMI COVALENTI sono più STABILI.
- 2) La STABILITÀ è dipendente dall'AUMENTO della SEPARAZIONE DI CARICA.
- 3) strutture più stabili se CARICHE NEGATIVE sono su ATOMI più ELETTRONEGATIVI.
- 4) ANGOLI O WUGGETTE DISTORTI → minore STABILITÀ.

ANALIZZIAMO ora la molecola dal punto di vista ENERGETICO:

• 3 doppi LEGAMI $\rightarrow \Delta H = -119,5 \text{ kJ/mol}$

(113 x 3)

essendoci sul BENZENE TRE doppi LEGAMI, sarebbe logico aspettarsi $\Delta H_{\text{tot}} = -357,6 \text{ kJ/mol}$
 In realtà, si osserva:

$\Delta H = -208,2 \text{ kJ/mol}$ con una differenza pari a $-149,4 \text{ kJ/mol}$

Questa DIFFERENZA è detta ENERGIA di RISONANZA, ovvero l'energia posseduta dal benzene che ne influenza fortemente la REATTIVITÀ, e che lo separa dall'ipotetico CICLOESATRILE.

→ è possibile ipotizzare PREvedERE l'AROMATICITÀ dei composti ciclici grazie alle REGOLE di HUCKEL:

- 1) avere un ORBITALE p su ciascun atomo dell'anello.
- 2) L'ANELLO deve essere PIATTO per CONSENTIRE la sovrapposizione degli orbitali p.
- 3) Rispettare la SERIE: $e_{\pi}^- = 4m + 2$

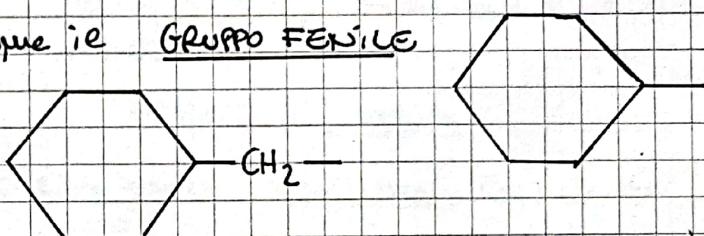
(elettroni perpendicolari al piano)

* RICORDA: possedendo o meno un DOPPIETTO ELETTRONICO LIBERO i Composti del BENZENE possono esser Basi o Fici di LEWIS.

il BENZENE può presentare diverse modifiche alla propria STRUTTURA rispettando dunque:

- MONOSOSTITUITO (eterebenene, toluene, fenolo, Anilina, etc...)

da cui derivano gruppi come ie GRUPPO FENILE
o ie GRUPPO BENZICO



- DISOSTITUITI - POLISOSTITUITI

con ISOMERIA ORTO, META o PARA

→ La REAATTIVITÀ del BENZENE ha caratterizzata da tre reazioni:

1) ADDIZIONE

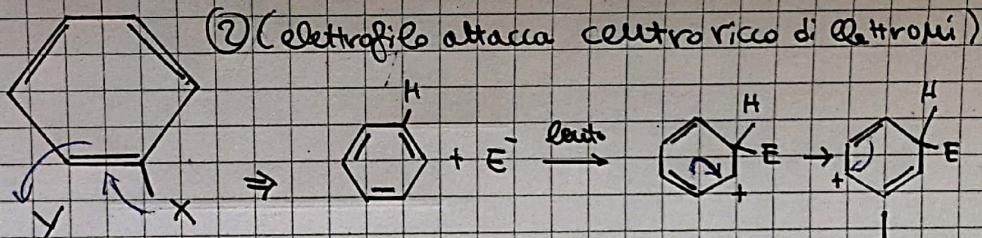
2) β ELIMINAZIONE

3) SOSTITUZIONE

} il benzene agisce PRESERVANDO la sua AROMATICITÀ

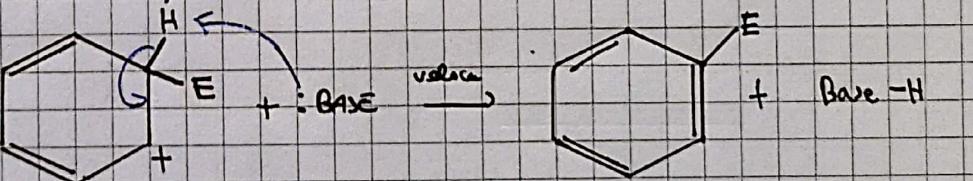
- > I) SOSTITUZIONE NUCLEOFILA
II) SOSTITUZIONE RADICALICA
III) SOSTITUZIONE ELETROFILA

① generazione eletrofilo



(intermedio catiônico
stabilizzato per
risonanza)

② (eletrofilo attacca centro ricco di elettronni)



Alcuni esempi: → CLORURAZIONE, BROMURAZIONE, NITRAZIONE, SULFONAZIONE
ACETILAZIONE, ACILAZIONE

→ ALOGENAZIONE: i CATALIZZATORI POLARIZZANO la MOLECOLA di ALOGENO e la trasformano in ELETROFILO forte, che poi attacca gli elettronii del benzene