



gd

Gabriele Dragotto  
[gabriele.dragotto@studenti.polito.it](mailto:gabriele.dragotto@studenti.polito.it)

# Elementi e composti

## DEFINIZIONI

### ELEMENTO

Sostanza semplice **non ulteriormente decomponibile**.

### COMPOSTO

**Specie chimica** a composizione **definita e costante** formata dall'**unione** di due o più ELEMENTI.

### ATOMO

Particella infinitesima unitaria di dimensioni  $2 - 5 \cdot 10^{-10}$  m.  
2-5 Armstrong

**Z PROTONI**  $m=1$  carica=+1

**N NEUTRONI**  $m=1$  carica=0

**Z ELETTRONI**  $m=1/1837$  carica=-1

### IONE

Atomo o molecola dotato di carica elettrica.

**CATIONE + ANIONE -**

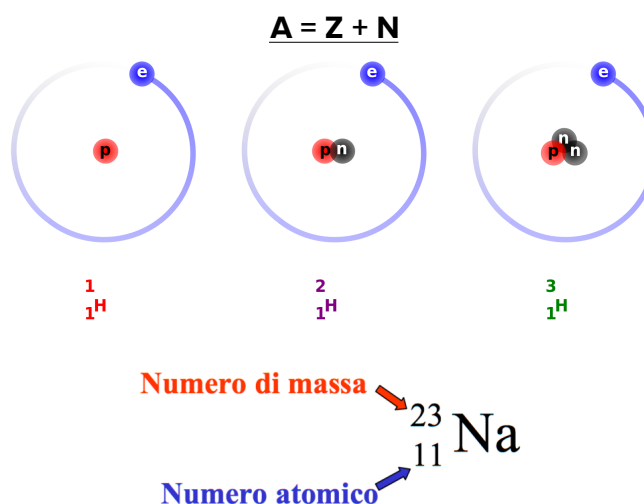
### MOLECOLA

Aggregato di atomi capace di **esistenza fisica autonoma**.

### ISOTOPO

**Nuclide** caratterizzato da un determinato valore di **NUMERO ATOMICO** (Z o protoni) e di **MASSA ATOMICA** (A) .

Stessi protoni, cambia la **massa del nucleo** (neutroni ed elettroni per bilanciamento).



## PESO ATOMICO

Rapporto tra la **massa media di un atomo** e la **dodicesima parte della massa del nuclide 12** del carbonio (per evitare errori di calcolo dovuti agli isotopi).

$$P.A. = \frac{m}{\frac{1}{12} C^{12}}$$

I decimali sono le **percentuali della abbondanze** atomiche degli isotopi.

## PESO MOLECOLARE

Come atomico tra molecola.

$$P.M. = \sum P.A.$$

## PESO FORMULA

Il peso formula di un composto è l'**equivalente del peso molecolare per i composti ionici**, che non hanno una **molecola esattamente definita (reticoli)**. **NaCl**  
È definito come **la somma delle masse atomiche degli atomi** che costituiscono la formula minima del composto.

(NaCl non è una molecola! Solo lo stato gassoso ha solo molecole)

## GRAMMO ATOMO

Quantità in grammi di un elemento pari al suo P.A.  
**Dimensiono il PA**

## GRAMMO MOLE

Quantità in grammi di un elemento e/o composto pari al suo P.M.

1 g atomo e/o 1 g mole di qualsiasi sostanza contiene sempre **6,023 · 10<sup>23</sup> atomi** e/o molecole di quella sostanza

$$N_a = 6,023 \cdot 10^{23}$$

$$\frac{g}{PM} = N\text{-moli}$$

$$\frac{g}{PA} = N\text{-grammatomi}$$

## LEGGE DI CONSERVZIONE DELLA MASSA

“La somma **delle masse** delle sostanze **reagenti** è **uguale** alla somma delle **masse dei prodotti** di reazione”  
*A. Lavoisier (1775)*

## REAZIONE CHIMICA

Equazione in grado di soddisfare la legge di conservazione.

### 1. ASSOCIAZIONE

Reazione di sintesi

### 2. DISSOCIAZIONE

Reazione di decomposizione

### 3. SCAMBIO

Se lo scambio è di elettroni si dice **REDOX**

## Composti inorganici

### OSSIDI

#### OSSIDI $X_mO_n$

##### A. OSSIDI ACIDI = ANIDRIDI

X = Non Metallo

##### B. OSSIDI BASICI = BASE

X = Metallo

OSSIDO BASICO + H<sub>2</sub>O → IDROSSIDO (NaOH)

OSSIDO ACIDO + H<sub>2</sub>O → OSSIACIDO (HNO<sub>3</sub>)

#### IPO

**OSO** Meno

**ICO** Più

#### PER

### PEROSSIDI

#### PEROSSIDI $X_mO_n$ ( - O - O - )

**X = METALLO**

Generalmente **Alcalini e Alcalino-terrosi**

I perossidi sono composti chimici contenenti il gruppo **caratteristico formato da due atomi di ossigeno uniti da un legame covalente semplice** (legame O-O). Essi contengono un atomo di ossigeno in più rispetto agli ossidi corrispondenti. Dato il legame covalente che li unisce, i due atomi di ossigeno hanno **numero di ossidazione -1**, a differenza del -2 tipico dell'ossigeno nella quasi totalità dei suoi composti. Sono composti diamagnetici.



## IDROSSIDI

IDROSSIDI  $X_m(OH)_n$  ( - O - O - )

**X = METALLO**

Generalmente **Alcalini e Alcalino-terrosi**

**OH** Si dice ossidrile

## ACIDI

**A. IDRACIDI  $H_mX_n$**

**B. OSSIACIDI  $H_mX_nO$**

**X = Non metallo**

**ACIDO MONOPROTICO  $m=1$**

**ACIDO POLIPROTICO  $m>1$**

**GLI H SONO SOSTITUIBILI DA METALLI**

## SALI

**$ME_m(X)_n$   $ME_mX_nO_k$**

**A. NEUTRI**

**B. ACIDI H**

**C. BASICI OH**

**D. IDRATI  $H_2O$**

Suffisso ACIDO + Suffisso SALE

Ipoclorito di Potassio (Cl +1)

## OSSIDORIDUZIONI

In chimica, con il termine ossidoriduzione o redox si descrivono tutte quelle reazioni chimiche in cui **cambia il numero di ossidazione degli atomi**, cioè tutte le reazioni in cui si ha uno **scambio di elettroni** da una specie chimica ad un'altra.

### OSSIDAZIONE

si manifesta come **aumento del numero di ossidazione** di una specie chimica (ad esempio molecola, atomo o ione), in genere dovuto ad una **cessione di elettroni** da parte della specie considerata. La specie chimica perde elettroni ed è **detta "riducente"**.

### RIDUZIONE

si manifesta come una **diminuzione del numero di ossidazione** di una specie chimica, in genere dovuta ad un'**acquisizione di elettroni** da parte della specie. La specie chimica acquista elettroni ed è **detta "ossidante"**.

**IL RIDUCENTE SI OSSIDA RIDUCENDO L'OSSIDANTE.**

# Struttura dell'atomo

## ANTICA

Elaborata da **Democrito**.  
Atomos = indivisibile.

## MODERNA

### J.Dalton 1808

Atomi come particelle **intere e indivisibili**.  
Gli elementi sono costituiti da atomi **identici - stessa specie chimica**.

### A.Avogadro 1811

Concetto di **molecola**.  
Perde la cattedra e va ad insegnare in un liceo.

### S.Cannizzaro 1858

Teoria **atomico-molecolare**.  
Ricercato dalla polizia perchè **garibaldino**.

## ESPERIENZA DI THOMPSON

### J.Thomson 1897

Raggi catodici e scoperta degli **elettroni**.  
Esperimenti sui gas rarefatti.

Raggi Canale ++

Raggi Catodici —

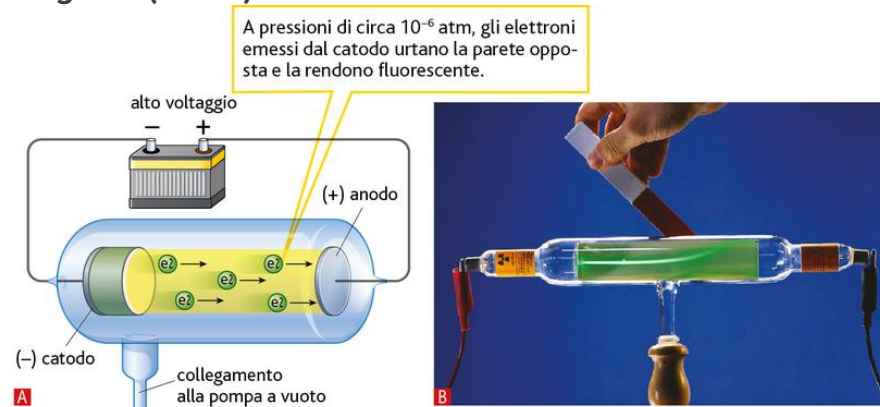
## MODELLO OMOGENEO A PANETTONE

Come un cocomero, distribuzione cariche negative come semi anguria.

Mulino (massa)

Croce di Malta (ombra dritta)

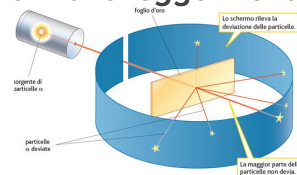
Magnete (carica)



## ESPERIMENTO DI RUTHERFORD

### E. Rutherford 1910

Bombarda con delle **particelle alfa** una lamina d'oro, osservando che alcune particelle non erano deviate, altre rimbalzavano, altre venivano **leggermente deflesse**.

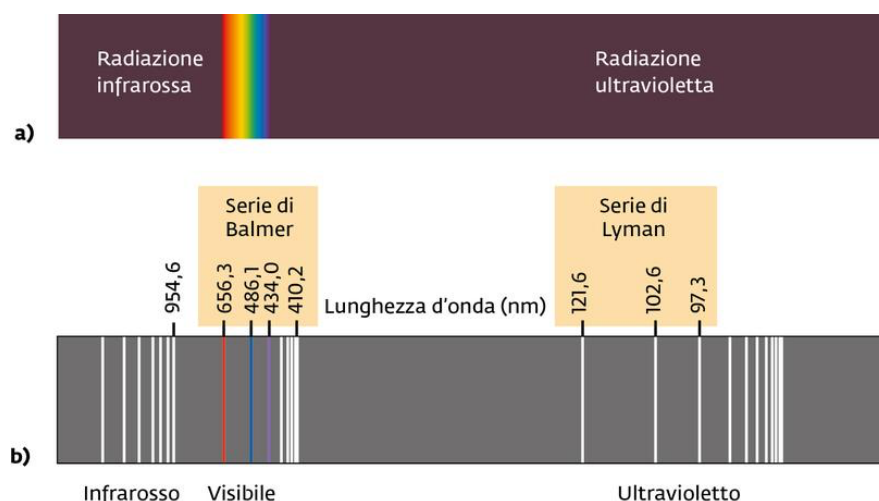


### MODELLO PLANETARIO

Esiste un **nucleo atomico**, sede della **massa** della particella e concentrata in una zona dello spazio.

### COLLASSO ORBITA ELETTRONE!

Facendo passare la luce bianca attraverso un prisma si ottiene uno spettro luminoso continuo, mentre, se il prisma viene attraversato dalla luce emessa dagli atomi di idrogeno eccitati, si constata che la radiazione **è costituita da un certo numero di componenti o righe spettrali**



Le serie sono accomunate dal fatto che sono in **corrispondenza di multipli di una certa lunghezza d'onda**. Bhor scoprì che queste serie non erano altro che diversi **stati d'eccitazione dell'atomo**.

#### A. ENERGIA QUANTIZZATA

#### B. ORBITE STAZIONARE CONCENTRICHE

Con assegnati i rispettivi livelli di energia

$$m v r = n (h/2\pi)$$

## IPOTESI DI SOMMERFELD

- MULTILIVELLO  $n$  CON **SOTTOLIVELLI**  
Ad ogni sottolivello un **numero quantico secondario  $L$**
  - ORBITE **QUANTIZZATE ED ELLITTICHE**  
Sulle quali gli elettroni possono orbitare senza emettere energia.  
**Momento angolare quantizzato**
  - **ECCENTRICITA' ORBITE**  
 $0 \rightarrow (n-1)$
  - **ORBITE ORIENTATE**  
Determinate dal **numero quantico  $m$** .
- A.  **$l$  NUMERO QUANTICO SECONDARIO**  
 **$0 < l < (n-1)$**   
Definisce l'eccentricità dell'orbitale.
- B.  **$m$  NUMERO QUANTICO MAGNETICO**  
 **$-l < m < +l$**   
Una ulteriore modifica del modello di Bohr-Sommerfeld spiegò la comparsa di ulteriori righe degli spettri atomici *in presenza di un **campo magnetico esterno***. Si sapeva infatti che alcune righe spettrali **single si sdoppiavano in più righe sottili (multipletti)** quando l'elemento era sottoposto all'azione di un campo magnetico; il fenomeno si chiama **effetto Zeeman** dal nome dello scienziato danese che lo scoprì nel **1896**. Si introdusse pertanto un *terzo numero quantico  $m$  (numero quantico magnetico)*
- C.  **$m_s$  NUMERO QUANTICO DI SPIN**  
W.Pauli - 1924  
Descrive il moto rotatorio dell'elettrone attorno all'asse.  
 $m_s = \pm 1/2$

### Numeri quantici: $L - M - N$ e lo spin $M_s$

## DUALISMO ONDA PARTICELLA

### **L.De Broglie (1923)**

A seguito degli esperimenti della fine '800 il fisico associa ad ogni **elettrone in movimento** un **equazione d'onda**.

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Ciò definiva dalle figure d'interferenza generate da un **fascio di elettroni**.

### **G.Thompson (1927)**

**Figure d'interferenza** generate da un fascio di elettroni.  
Conferma sperimentale **dualismo onda-particella**.

## EFFETTO FOTOELETTRICO

**H.Hertz 1888**

*Emissione di elettroni a seguito di radiazione elettromagnetica, luminosa.*

**Max Plank 1900**

**Quantizzazione dell'energia.**

Intervalli di energia discreti.

Si accorse del fenomeno durante la spiegazione dell'**emissione di corpo nero**.

$$E=h\nu$$

$$h= 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

I pacchetti discreti trasportano energia, che dipende direttamente dalla **frequenza di trasmissione**.

## SPIEGAZIONE EFFETTO FOTOELETTRICO

**A.Einstein 1905**

**Spiegazione dell'effetto fotoelettrico**

FOTONE = **quanto di luce**.

## PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE

**W.Heisenberg (1925)**

E' impossibile definire con precisione, grazie a misura sperimentale, due grandezze fisiche come esempio **posizione e velocità**, quanto si tratta di una **particella**."

**NON ESISTONO LE ORBITE DI BOHR**

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$



$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H} \Psi(r, t)$$

Ad ogni particella è associata una **funzione d'onda**, da studiare in **termini probabilistici**.

L'equazione differenziale viene risolta con una funzione **(PSI)<sup>2</sup>**, che rappresenta la probabilità di trovare **una particella in una determinata posizione**.

$\psi^2$

Probaiblità di trovare una particella in un intorno di (x,y,z)

Se **ETOT=Quantizzata**

=> funzioni soluzione si dicono **AUTOFUNZIONI** ricavate dalle variabili di **input con energia quantizzata**.

Le soluzioni contengono **3 coefficienti numerici** che corrispondono ai 3 numeri quantici di **Bohr-Sommerfeld (n,l,m)**

n	l	m	orbitale	n° orbitali
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
	1	-1,0,+1	2p	3 (x,y,z)
3	0	0	3s	1
	1	-1,0,+1	3p	3 (x,y,z)
	2	-2,-1,0,+1,+2	3d	5 (xy, xz, yz, z <sup>2</sup> , x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )
4	0	0	4s	1
	1	-1,0,+1	4p	3 (x,y,z)
	2	-2,-1,0,+1,+2	4d	5 (xy, xz, yz, z <sup>2</sup> , x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )
	3	-3,.....+3	4f	7 (.....)
5	0	0	5s	1
	1	-1,0,+1	5p	3 (x,y,z)
	2	-2,-1,0,+1,+2	5d	5 (xy, xz, yz, z <sup>2</sup> , x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> )
	3	-3,.....+3	5f	7 (.....)
...	...	...	...	...

## NUOVO MODELLO

### ORBITALE

**Autofunzione** definita da una determinata **terna di numeri quantici**.

l	0	1	2	3
orbitale	s	p	d	f

**S,P,D,F** sono numeri **associati al livello L**, con un numero definito.

### SHARP, PRINCIPAL, DIFFUSE, FINE.

Derivano dagli spettri d'emissione dei gas rarefatti.

**N** **Energia** dell'orbitale e sue **dimensioni**.

**L** **Forma** ed energia dell'orbitale.

**M** **Orientamento** dell'orbitale nello spazio.

**Ms** Moto di **rotazione dell'elettrone** attorno al proprio asse.

## ORBITALE

Definisce lo **stato quantico** dell'elettrone attraverso un dato valore di **E e di probabilità di distribuzione** dell'elettrone attorno al nucleo

## NUOVO MODELLO

A. **N** definisce **ENERGIA**

B. **LIVELLO ENERGETICO**

Orbitali con uguali numeri quantici **N e L**

*2p per  $n = 2, l = 1$*

C. **STRATO ELETTRONICO (K,L,M)**

Costituiti da orbitali con stesso numero quantico **N**.

*L per  $n = 2$  comprende  $2s + 2p$*

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

# Orbitali atomici

## ORBITALE S

### A. Simmetria Sferica

La densità elettronica **non dipende dalla direzione**

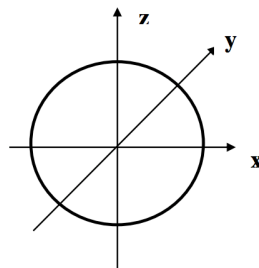
### B. Probabilità $\Psi^2$

Decresce allontanandosi dal nucleo

### C. $(\Psi)^2 = 0$ Piani nodali

Con  $N > 1$ .

Il contorno della circonferenza è un piano nodale.



Serie di sfere concentriche  $\rightarrow$  orbitali S

## ORBITALE P

### A. Simmetria Assiale (x,y,z)

La densità elettronica **dipende dalla direzione.**

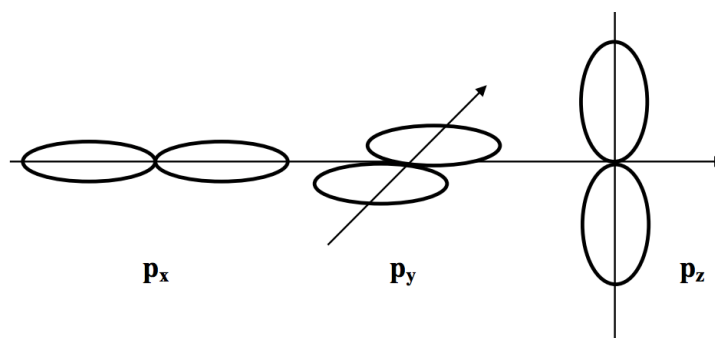
### B. Dimensione orbitali

Crescono con  $N$

### C. 3p sono ISOENERGETICI con $N=$

Hanno lo stesso valore di energia. Sono Degeneri

### D. $(\Psi)^2 = 0$ Piani nodali



## ORBITALE D

## PRINCIPIO DI ESCLUSIONE

### A. Simmetria Planare

La densità elettronica **dipende dalla direzione.**

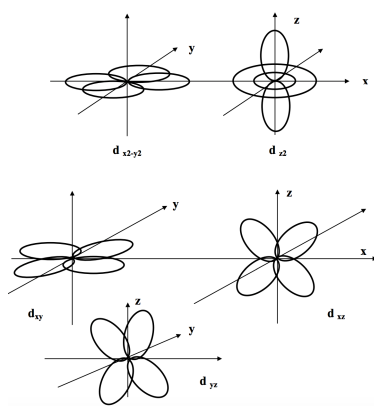
### B. Dimensione orbitali

Crescono con **N**

### C. 5d sono ISOENERGETICI con N=

Hanno lo stesso valore di energia. Sono Degeneri

### D. $(\Psi)^2 = 0$ **Piani nodali**



“In uno stesso atomo non possono coesistere **2 elettroni con tutti e quattro i numeri quantici uguali**”

### UN ORBITALE PUO' CONTENERE AL MASSIMO 2E- CON SPIN OPPOSTO.

La repulsione elettronica renderebbe la **realtà chimica instabile e quindi improbabile.**

### A. ORBITALE SATURO

Due e- a spin opposto. **accoppiato**



### B. ORBITALE INSATURO

Un solo e-. **disaccoppiato**



## TEORIA DELLA MASSIMA MOLTEPLICITA'

F.HUND (1925)

## REGOLA AUFBAU

W.PAULI

## CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE

Gli elettroni tendono ad occupare il maggior numero possibile di orbitali isoenergetici (degeneri), tendendo a distanziarsi **minimizzando l'effetto repulsivo**.

Gli elettroni tendono a **riempire gli orbitali isoenergetici**, prima di occupare orbitali insaturi **saturandoli**.

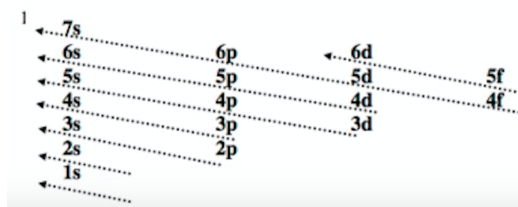
### LA CONFIGURAZIONE PIU' STABILE HA LA MASSIMA MOLTEPLICITA' DI SPIN.

### LESS ENERGY - MORE STABILITY

- A. PRINCIPIO D'ESCLUSIONE DI PAULI
- B. REGOLA DI HUND
- C. RIEMPIMENTO ORBITALI A MINOR ENERGIA

Tutti i **gas nobili** terminano con p<sup>6</sup>

Z	Orbitali	Configurazione Elettronica	Caselle Quantiche
1 (H)	1s	1s <sup>1</sup>	1s (↑ )
2 (He)	1s	1s <sup>2</sup>	1s (↑↓)
3 (Li)	1s 2s	1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup>	2s (↑ )
4 (Be)	1s 2s	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup>	2s (↑↓)
5 (B)	1s 2s 2p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	2p (↑ ) ( ) ( )
6 (C)	1s 2s 2p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	2p (↑ ) (↑ ) ( )
7 (N)	1s 2s 2p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	2p (↑ ) (↑ ) (↑ )
8 (O)	1s 2s 2p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	2p (↑↓) (↑ ) (↑ )
9 (F)	1s 2s 2p	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	2p (↑↓) (↑↓) (↑ )



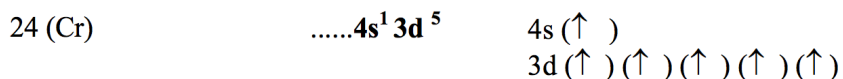
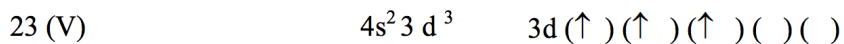


## ECCEZIONI AUFABAU

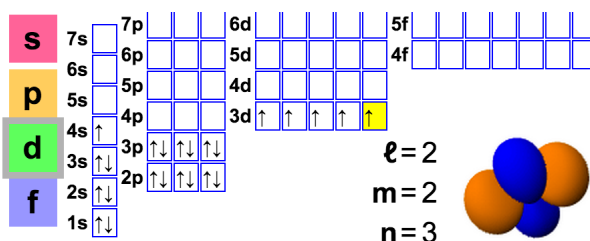
La sequenza di riempimento **non ha anomalie nel blocco S e P** (non nei metalli di transizione).

### Cr **S1**

La differenza di energia tra orbitali vicini è molto piccola.

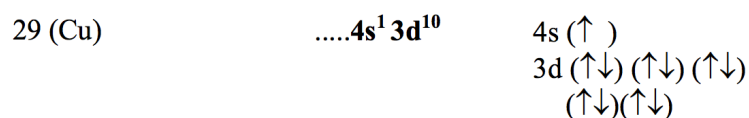


24	2
Cr	13
Cromo	1
51,9961	
1 2 3 4 5 6	-2 -1

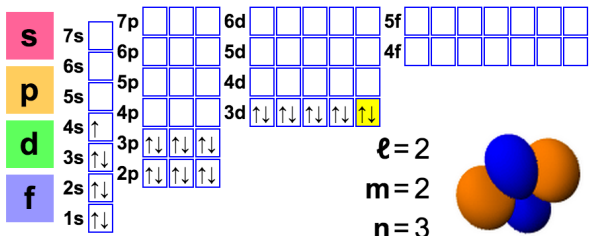


### Cu **S1**

Il rame è un'eccezione.



29	2
Cu	18
Rame	1
63,546	
1 2 3 4	



## Pd SO

45 (Rh)

...  $5s^1 4d^8$

46 (Pd)

...  $5s 4d^{10}$

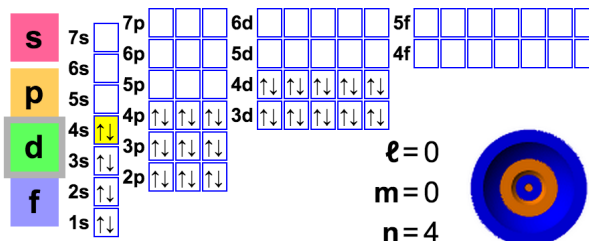
5s ( )

4d ( $\uparrow\downarrow$ ) ( $\uparrow\downarrow$ ) ( $\uparrow\downarrow$ ) ( $\uparrow\downarrow$ )  
( $\uparrow\downarrow$ )

47 (Ag)

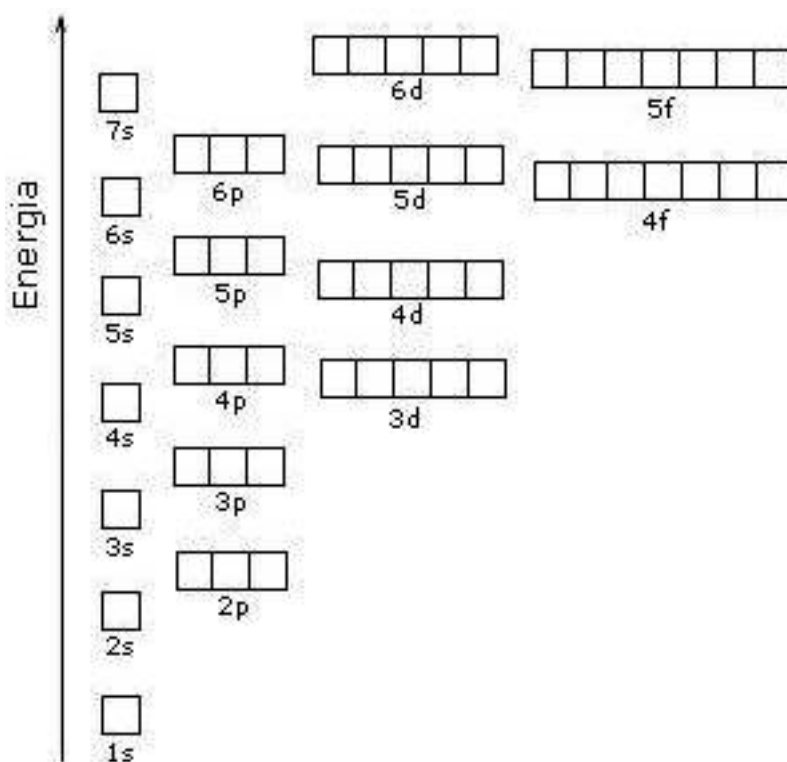
...  $5s^1 4d^{10}$

46	2
	8
<b>Pd</b>	18
Palladio	18
106,42	
2	4



## PRINCIPALI CONFIGURAZIONI ELETTRONICHE ANOMALE

Gruppo 3	Gruppo 4	Gruppo 5	Gruppo 6	Gruppo 7	Gruppo 8	Gruppo 9	Gruppo 10	Gruppo 11	Gruppo 12										
21 Sc	22 Ti	23 V	24 <b>Cr</b> [Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 <b>Cu</b> [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	30 Zn										
39 Y	40 Zr	41 <b>Nb</b> [Kr]4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	42 <b>Mo</b> [Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	43 Tc	44 <b>Ru</b> [Kr]4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>	45 <b>Rh</b> [Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>	46 <b>Pd</b> [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>	47 <b>Ag</b> [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	48 Cd										
57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 <b>Pt</b> [Xe]5d <sup>9</sup> 4f <sup>14</sup> 6s <sup>1</sup>	79 <b>Au</b> [Xe]5d <sup>10</sup> 4f <sup>14</sup> 6s <sup>1</sup>	80 Hg										
89 Ac**																			



## LA TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

**1800**

25 Specie chimiche note

**1830**

55 Specie chimiche note

**1830-70 LE PRIME TAVOLE**

Ordinare gli elementi in base a proprietà chimico/fisiche.

**Affinità di comportamento** periodico.

**1869 SISTEMA PERIODICO**

Posiziona 63 specie chimiche, divise in **8 colonne** raggruppate con la stessa **“valenza”** e in ordine crescente al **PA**.

**REGOLA DI MENDELEEV**

"Le proprietà chimico-fisiche degli elementi chimici sono una funzione periodica del loro P.A." **FALSO**

**REGOLA DI MENDELEEV**

Moseley (1913) evidenzio che le proprietà dipendevano dal **numero atomico Z**.

## LA NUOVA TAVOLA

**SISTEMA PERIODICO DI BOHR**

In tale sistema periodico, detto a **“periodo lungo”**, ordinato secondo il **numero atomico Z**, l'ordine di P.A. crescente coincide con quello di Z per tutti gli elementi, ad **eccezione** delle coppie:

**Ar / K      Co / Ni      Te / I      Th / Pa**

## IONI

Anioni - negativi : **1-2 elettroni acquistati**

Cationi - positivi : **1-2-3 elettroni ceduti**

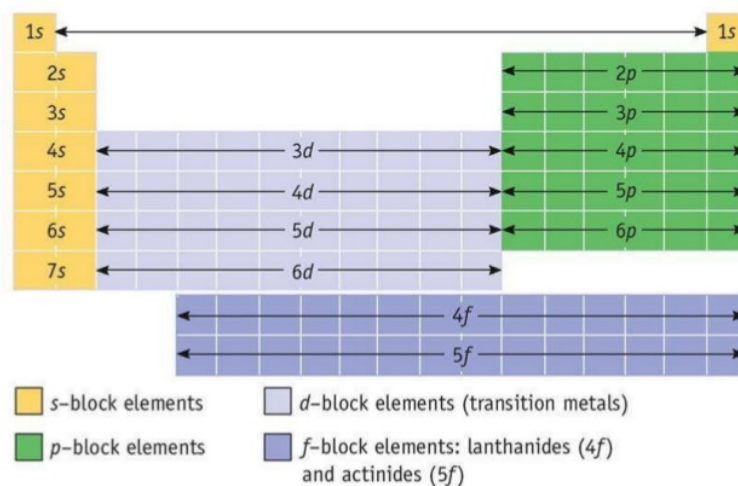
## SISTEMA PERIODICI

**GRUPPI**

1—>18 Sono le colonne del sistema periodico

**PERIODI**

1—>7 Sono le righe del sistema periodico



Ordine di riempimento degli orbitali e tavola periodica

42

**SX** - Forte carattere metallico = **OSSIDI BASICI**

**DX** - Carattere non metallico = **OSSIDI ACIDI**

**CENTRO** - Anfoteri = **OSSIDI ANFOTERI**

**VERSO BASSO -> METALLICO**

In ogni GRUPPO al crescere di **Z** **aumenta il carattere METALLICO** e diminuisce il carattere NON METALLICO

# Proprietà atomiche

## PROPRIETÀ ELEMENTI

### RAGGIO ATOMICO O IONICO

1

1. **RAGGIO ATOMICO-IONICO** (**BASSO-SX AUMENTA**)
2. **ENERGIA DI IONIZZAZIONE** (**SU-DX AUMENTA**)
3. **AFFINITÀ ELETTRONICA** (**SU-DX AUMENTA**)
4. **ELETTRONEGATIVITÀ**

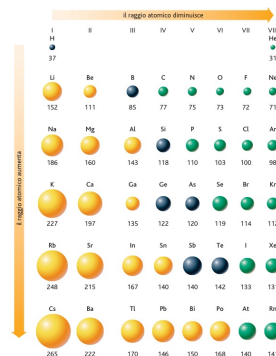
“Metà della **distanza minima di avvicinamento** tra i nuclei di 2 atomi/ioni uguali vicini tra loro”

### BLOCCHI s p

Il raggio atomico **diminuisce lungo un periodo** e **aumenta lungo il gruppo** ( **$Z_{eff}$  o carica effettiva**).

### BLOCCHI d

l'effetto “schermante” sulla **carica nucleare** (che *impacchetta l'atomo*) da parte degli elettroni d più interni nei confronti degli e - più esterni ha come conseguenza un **AUMENTO del RAGGIO ATOMICO** alla fine del periodo (ad es. Cu, Zn, > Fe, Co, Ni...)





## ENERGIA POTENZIALE DI IONIZZAZIONE

2

“Energia richiesta per **portare un elettrone di un atomo**, isolato e nel suo stato energetico fondamentale, **ad una distanza infinita dal nucleo.**”

Si dice di **prima, seconda e terza** ionizzazione.

**MAX**

Gas nobili

**MIN**

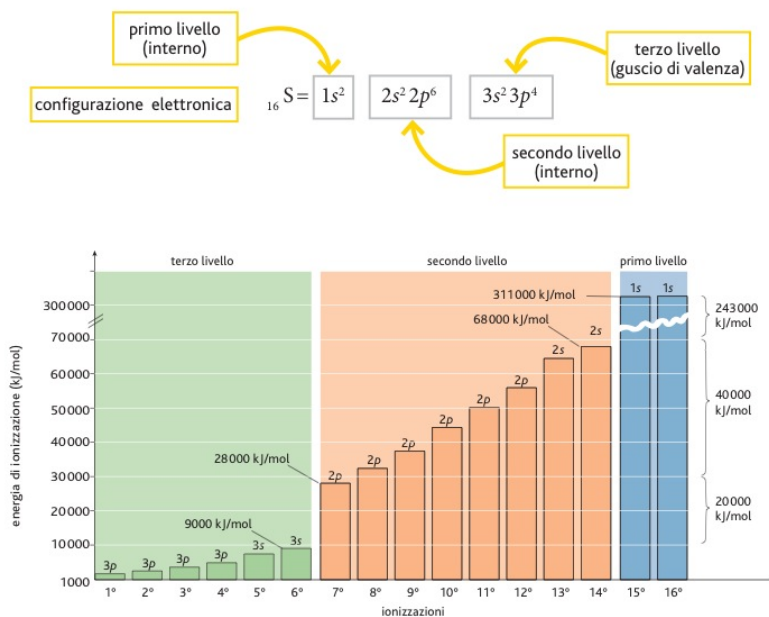
Metalli alcalini

**CRESCE**

Lungo i periodi

**DECRESCE**

Lungo i gruppi s p



, Gentile **CHIMICA - CONCETTI E MODELLI** © Zanichelli 2012 *Dalla mole alle molecole - con Chemistry in English*

## AFFINITA' ELETTRONICA

3

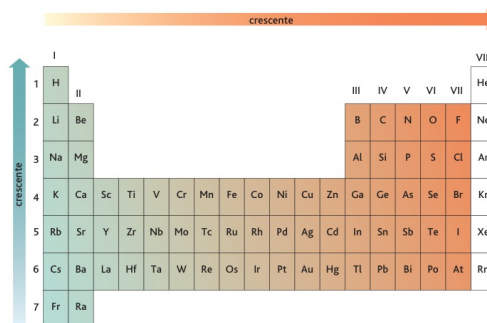
“**Energia** che si libera quando un **elettrone si unisce** ad un **atomo neutro**, isolato e nel suo stato energetico **fondamentale**, partendo da una distanza **infinita dal nucleo.**”

**MAX**

Gas nobili (ALOGENI)

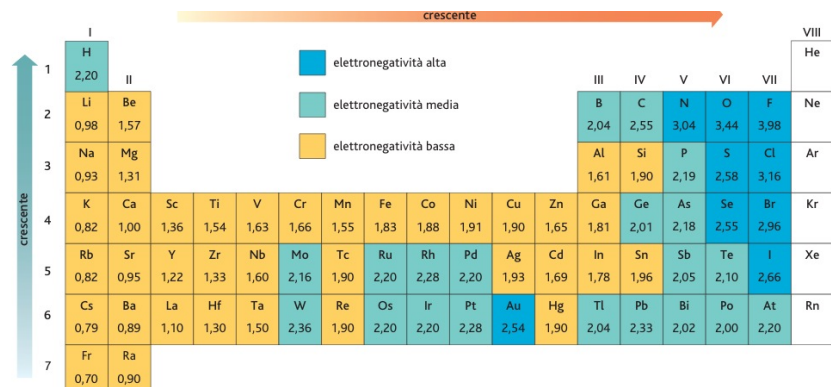
**CRESCE**

Lungo i periodi



# ELETTRONEGATIVITA

“L'elettronegatività è la tendenza dell'atomo ad **attrarre** su di sè gli **elettroni di un legame covalente**”



**MAX  
CRESCHE**

**Gas nobili (ALOGENI)  
Lungo i periodi**

## TIPI DI LEGAME

1. **IONICO ETEROPOLARE**
2. **COVALENTE**  
POLARE - APOLARE - DATIVO
3. **METALLICO**

## STATO DI OSSIDAZIONE

“Si definisce **stato di ossidazione** (o numero di ossidazione) di un atomo in un composto **la carica che l'atomo assumerebbe** se gli elettroni di legame fossero assegnati all'atomo più elettronegativo in un legame con un'altro elemento.”

1. N.O degli atomi nello **stato elementare** = 0
2. **Somma** N.O. degli atomi in un **composto** = 0
3. N.O. degli **ioni monoatomici** = **carica dello ione**
4. La somma dei N.O. degli atomi in **ioni poliatomici** = **carica dello ione**
5. N.O. **H** = **sempre +1** (-1 solo negli idruri)
6. N.O. **Metalli G1** = **+1** (sempre)
7. N.O. **Metalli G2** = **+2** (sempre)
8. N.O. **O** = **sempre -2** (-1 solo nei perossidi)
9. N.O. **F** = **sempre -1**
10. **O** è **più elettronegativo** di tutti gli altri elementi ad eccezione del **il fluoro**
11. **H** è **più elettronegativo dei metalli e meno dei non-metalli**

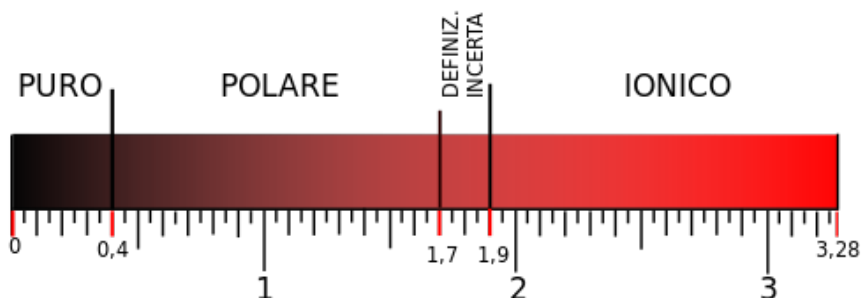
## REGOLA DELL'OTTETTO

### G.Lewis 1916

Nella formazione di un legame stabile ogni atomo tende al raggiungimento della **configurazione elettronica propria dei gas nobili** con 8 e- negli orbitali **s e p** dello strato più esterno

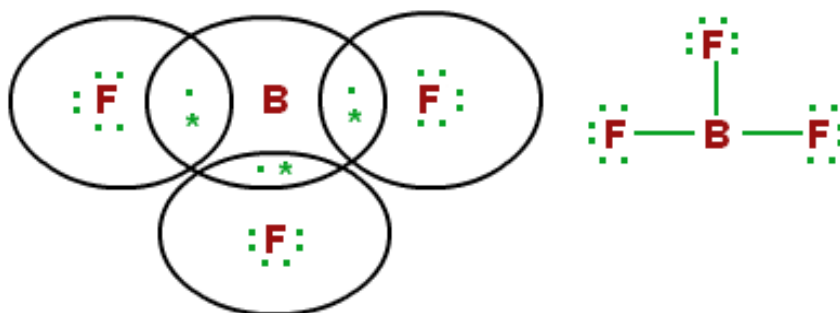
### Eccezioni:

1. **ELETTRODEFICIENTI**
2. **ESPANSIONE SFERA VALENZA**
3. **RADICALI**



## ELETTRODEFICENZA

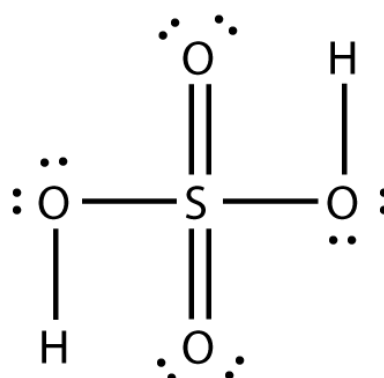
Molecole in cui **per un atomo non viene soddisfatta la regola dell'ottetto**. In tali casi agli **atomi più elettronegativi la rispettano**, e all'atomo **meno elettronegativo rimane la deficienza** di elettroni.



## ESPANSIONE SFERA VALENZA

Avviene per gli elementi non metallici **dopo il terzo gruppo** (> Si). Gli orbitali **D ad energia bassa** sono utilizzati per la formazione dei legami.

Nell'acido solforico, per esempio, lo zolfo sperimentalmente risulta avere **12 elettroni esterni**.



## RADICALI

Molecole che contengono **elettroni spaiati**. Molto reattive e magnetiche.

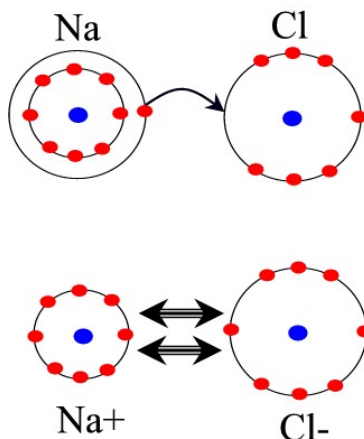


## LEGAME IONICO

*“Il legame ionico è un legame chimico di natura elettrostatica che si forma quando gli atomi possiedono un'elevata **differenza di elettronegatività**, ovvero una **bassa energia di ionizzazione** e un'**alta affinità elettronica**. “*

In termini stretti, esso si riferisce alla mutua attrazione elettrostatica che si instaura tra le cariche elettriche di un catione e di un anione che instaurano tale genere di legame.

Spesso gli ioni assumono **configurazioni isoelettroniche** al **gas nobile** più vicino.



1. METALLI G(1-2-3) **PERDONO e-**
2. NON METALLI 5-6-7 **ACQUISTANO e-**
3. NON CONDUCONO SE NON **FUSI O IN SOLUZIONE**
4. **ISOELETTRONICI** CON IL GAS CORRISPONDENTE

## ENERGIA RETICOLARE

*“L'energia reticolare di un solido ionico è una misura della **forza dei legami** che formano un dato composto ionico.”*

L'energia reticolare è l'**energia che si libera** quando ioni positivi e negativi, partendo da **distanza infinita** gli uni dagli altri, **si uniscono** per formare **una mole** di composto ionico cristallino.

Per la formazione di un solido ionico:

1. **BASSA ENERGIA ATOMIZZAZIONE**
2. **BASSA E(Ionizzazione) PER IL METALLO**
3. **ALTA AFFINITA' E. PER IL NON METALLO**
4. **ELEVATA ENERGIA RETICOLARE DEL PRODOTTO**

Caratteristiche reticolo cristallino:

1. **RAGGIO IONICO**
2. **NUMERO DI COORDINAZIONE**


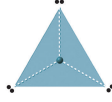
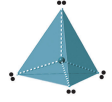
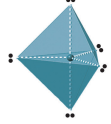
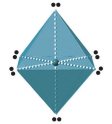















## NUMERO DI COORDINAZIONE

“Numero di **ioni di carica opposta a diretto contatto** con lo ione considerato.”

I legami di coordinazione sono **in numero superiore alla valenza del coordinatore**. In pratica il numero di coordinazione identifica il numero di leganti che compongono il complesso in questione.

- 2 LINEARE 2
- 3 TRIANGOLARE 3
- 4 TETRAEDRICA 4
- 6 OTTAEDRICA 6
- 8 CUBICA 8

Electron Groups	2	3	4	5	6
<b>Molecular Geometry</b>	 Linear	 Trigonal planar	 Tetrahedral	 Trigonal bipyramidal	 Octahedral
<b>Zero Lone Pairs</b>	 Linear $AX_2$	 Trigonal planar $AX_3$	 Tetrahedral $AX_4$	 Trigonal bipyramidal $AX_5$	 Octahedral $AX_6$
<b>One Lone Pair</b>		 Bent (V-shaped) $AX_2E$	 Trigonal pyramidal $AX_3E$	 Seesaw $AX_5E$ One axial lone pair	 Square pyramidal $AX_5E$
<b>Two Lone Pairs</b>			 Bent (V-shaped) $AX_2E_2$	 T-shaped $AX_5E_2$ Two axial lone pairs	 Square planar $AX_4E_2$
<b>Three Lone Pairs</b>				 Linear $AX_3E_3$ Three axial lone pairs	

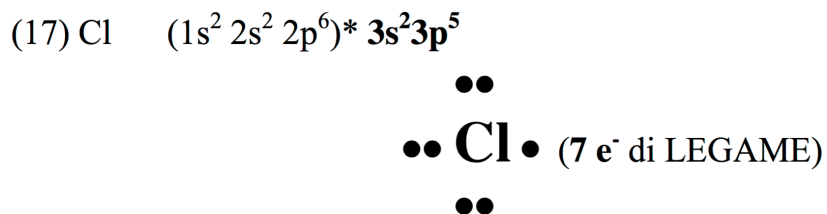
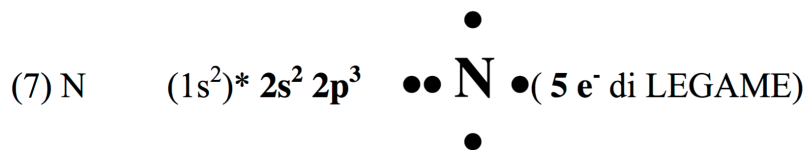
## RAGGIO IONICO RETICOLO

Minima **distanza dal nucleo** alla quale si trova la "**corteccia elettronica**" dell'altro ione, prima che le forze repulsive tra i due nuclei superino quelle attrattive

## ELETTRONI DI LEGAME

### VSE

Si definiscono elettroni di legame quelli presenti **sullo strato elettronico più esterno** di un atomo nel suo stato fondamentale. **VALENCE SHELLS ELECTRONS**



Gruppo 3: 3 elettroni di valenza.  
Gruppo 4: da 2 a 4 elettroni di valenza.  
Gruppo 5: da 2 a 5 elettroni di valenza.  
Gruppo 6: da 2 a 6 elettroni di valenza.  
Gruppo 7: da 2 a 7 elettroni di valenza.  
Gruppo 8: da 2 a 3 elettroni di valenza.  
Gruppo 9: da 2 a 3 elettroni di valenza.  
Gruppo 10: da 2 a 3 elettroni di valenza.  
Gruppo 11: da 1 a 2 elettroni di valenza.  
Gruppo 12: 2 elettroni di valenza.

Nell'esempio del tantalio, sappiamo che si trova nel gruppo 5, quindi possiede da 2 a 5 elettroni di valenza, in base alla situazione in cui si trova.

## ORBITALI IBRIDI

### DEFINIZIONE

L'ibridizzazione è un **procedimento di combinazione matematica di un certo numero di orbitali** (orbitali s, p, d) con contenuto **energetico poco diverso** (quindi orbitali di valenza) di uno stesso atomo che permette di ottenere nuovi orbitali **ibridi equivalenti (isoenergetici)** con i lobi orientati lungo le direzioni dei possibili legami che l'atomo centrale di una o più molecole può formare con altri atomi.

Non si conoscono nell'universo **molecole in cui l'atomo di carbonio sia "bivalente"**.

Il carbonio nell'ibridazione  $sp^3$  crea 4 orbitali con carattere  $1/4s$  e  $3/4p$ , isoenergetici e graficamente formati da 1s con un piccolo lobo p.

**C** ( $Z = 6$ )

$(1s^2) 2s^2 2p^2$   $(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow)(\uparrow)( )$

$(1s^2) 2s^1 2p^3$   $(\uparrow\downarrow)(\uparrow)(\uparrow)(\uparrow)(\uparrow)$

Se il C, per formare legami, utilizzasse i 4 orbitali parzialmente occupati, si otterrebbero **molecole che presentano legami ed angoli non equivalenti tra loro**

E' stato invece confermato sperimentalmente che il carbonio, (ad es. nel  $CH_4$ ) origina **4 legami equivalenti che formano tra loro angoli di legame uguali  $109^\circ$**

Questa geometria di legame si spiega solo ricorrendo al concetto dell'ibridazione degli orbitali

$2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z = 4 \text{ O.A. ibridizzabili}$

↓

**4 orbitali ibridi ( $sp^3$ ) equivalenti ed isoenergetici**

$2s + \text{due } 2p = 3 \text{ O.A. ibridizzabili}$

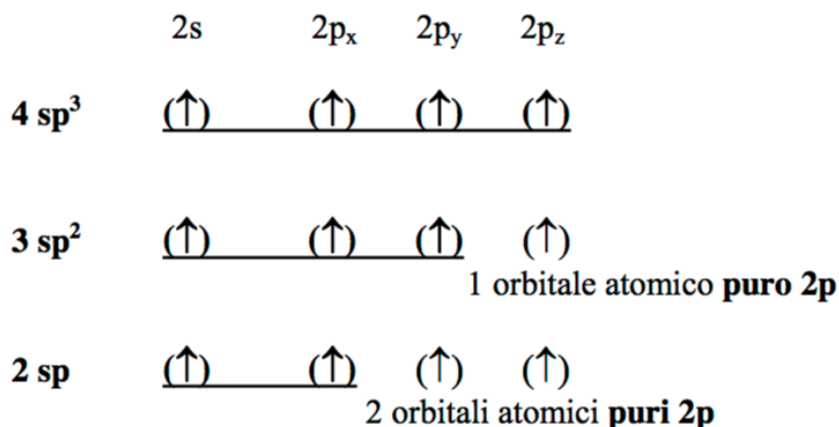
↓


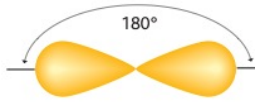
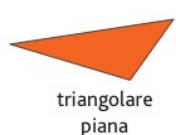
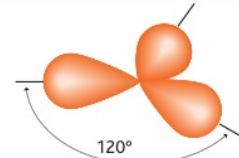

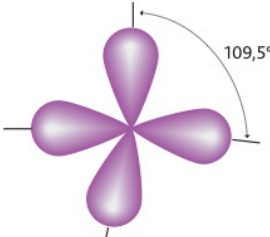
**3 orbitali ibridi ( $sp^2$ ) equivalenti ed isoenergetici**  
+ 1 O.A. "puro"

$2s + \text{un } 2p = 2 \text{ O.A. ibridizzabili}$

↓

## ORBITALI IBRIDI $sp^3$ $sp^2$ $sp$ del CARBONIO



Ibrido	Numero di orbitali ibridi	Geometria della molecola	Angoli di legame
$sp$	2	lineare 	
$sp^2$	3	triangolare piana 	
$sp^3$	4	tetraedrica 	

- 2, lo stato di ibridazione è  **$sp$  LINEARE**
- 3, lo stato di ibridazione è  **$sp^2$  TRIGONALE PL.**
- 4, lo stato di ibridazione è  **$sp^3$  TETRAEDRICA**
- 5, lo stato di ibridazione è  **$sp^3d$  TRIGONALE BIP.**
- 6, lo stato di ibridazione è  **$sp^3d^2$  OTTAEDRICA**

## ENERGIA DI LEGAME

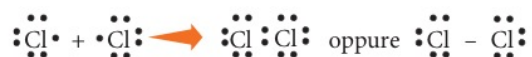
*Energia che si libera nella formazione o che si consuma nella rottura di un legame chimico*

In un legame **l'energia totale interna** del prodotto deve essere inferiore di quella complessiva delle *sue singole parti*.

## LEGAME COVALENTE

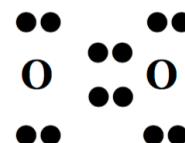
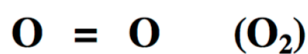
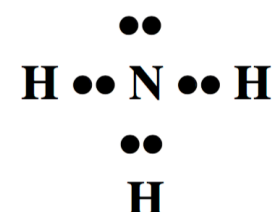
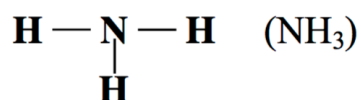
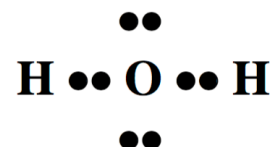
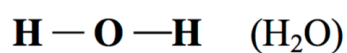
### APOLARE

Il legame covalente si forma quando due atomi mettono in comune **una o più coppie di elettroni**.



A. **SEMPLICE**

B. **MULTIPLO**



### APOLARE

Legame covalente a **distribuzione elettronica simmetrica** tra atomi uguali o di uguale elettronegatività

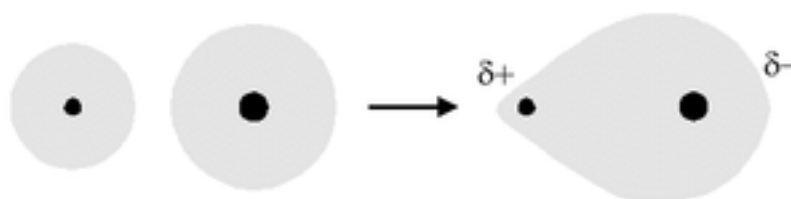
## LEGAME COVALENTE

### POLARE

“Legame covalente a **distribuzione elettronica asimmetrica** tra atomi di diversa elettronegatività”

Tale **distribuzione elettronica asimmetrica** produce una **componente ionica** nel legame covalente con **formazione di un dipolo**

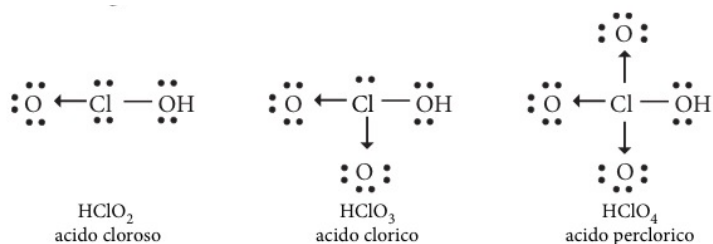
B — H	legame <b>covalente</b> puro
C — O	legame prevalentemente <b>covalente</b>
H — F	legame misto <b>covalente-ionico</b>
Li — O	legame prevalentemente <b>ionico</b>
K — F	legame <b>ionico</b> puro



## LEGAME COVALENTE

### DATIVO

“Legame covalente di tipo **δ** in cui il **doppio elettronico** di legame è **fornito da un solo atomo**”

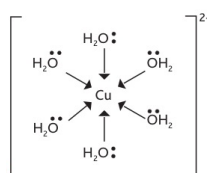


Legame DATIVO : A → B



Questo tipo di legame giustifica la formazione di **composti di coordinazione**.

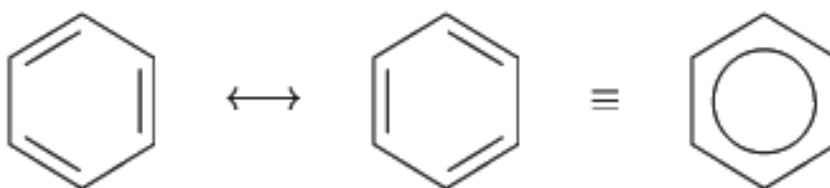
I composti di coordinazione si originano quando un metallo, o uno ione metallico, viene circondato da atomi donatori di elettroni, appartenenti a molecole o a ioni negativi.



## RISONANZA o MESOMERIA

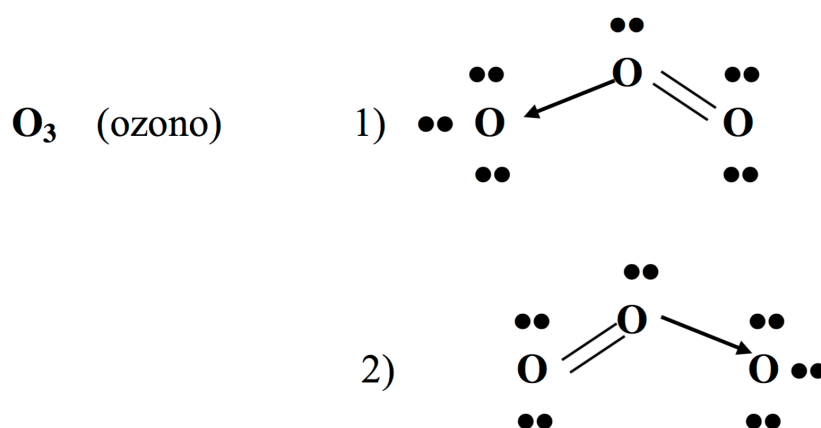
### W.Heisenberg (1926)

In chimica, si ha risonanza (o mesomeria) quando **più formule, dette formule limite**, concorrono a definire la vera struttura di una molecola.



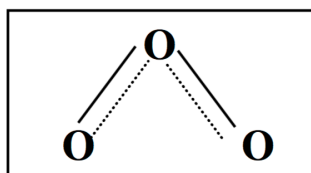
Le molecole mesomere sono al livello energetico più basso, pertanto **più stabili**, liberando energia di risonanza.

Nei mesomeri posso solo spostare la posizione dei **legami Pi**



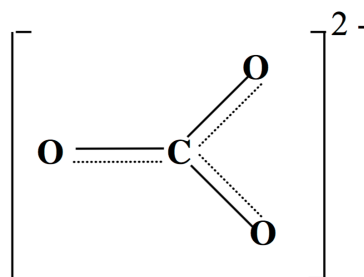
L'ossigeno, nella forma **allotropica  $O_3$** , è mesomero.

Vi sono 2 forme limite dell'**ibrido di risonanza**.



**ORDINE DI LEGAME= 1,5**

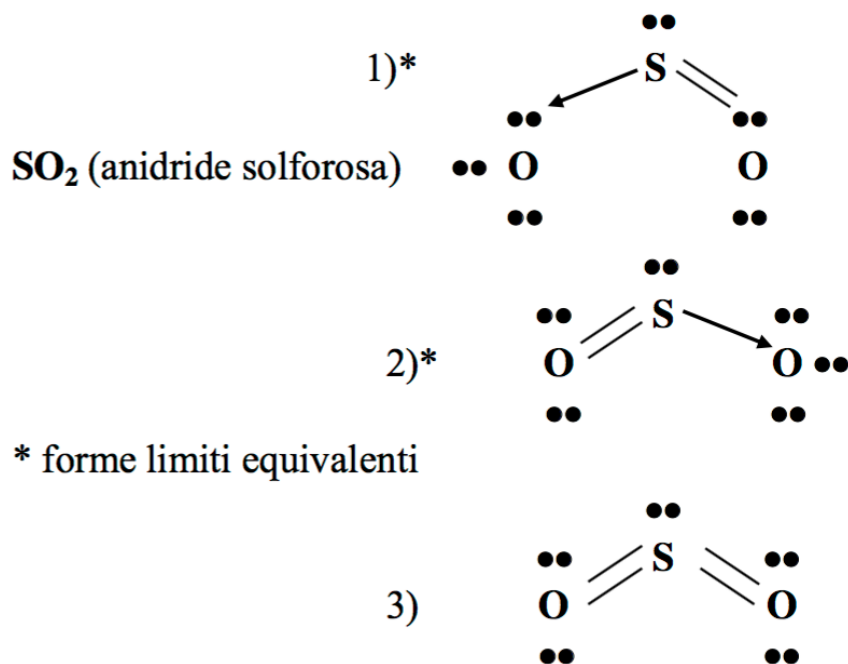
Il doppietto è **delocalizzato** sull'intera struttura.



**ORDINE DI LEGAME= 1,333**

## FORZE INTERMOLECOLARI

### DIPOLO



Le prime due formule sono **equivalenti**, mentre la terza non equivale alle prime due.

Le varie formule non equivalente concorrono a formare un **composto più stabile**, essendo energeticamente più stabile.

*Le forze intermolecolari sono forze di natura elettrostatica che mantengono le molecole vicine tra loro.*

- A. **FORZE DIPOLO-DIPOLO** **WWALS**
- B. **FORZE DI LONDON** **WWALS**
- C. **LEGAME AD IDROGENO**

“Un dipolo è un sistema che ha **due poli elettrici** con carica  $q$  uguale ma di segno opposto, **separati da una distanza  $d$** .”

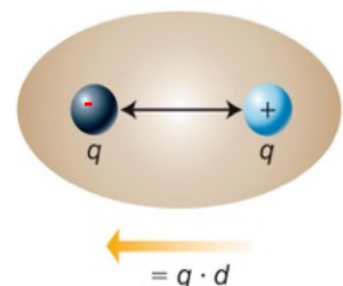
Si misura in **DEBYE**

$$\mu = q \cdot d$$

dove

$q$  è la carica dei due poli

$d$  è la distanza



Una **molecola è polare** se la **somma dei momenti dipolari di tutti i suoi legami è diversa da zero**.

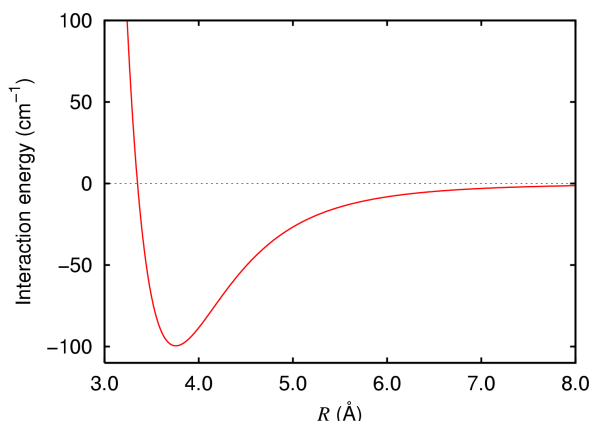


## LEGAMI DI VAN DER WAALS

Interazioni **debolissime di natura elettrostatica** tra molecole sia polari che apolari, fortemente influenzate **dall'aumento della distanza intermolecolare** e della temperatura

- A. COINVOLGONO PIU' IONI
- B. LEGAMI TRA DIPOLI PERMANENTI
- C. LEGAMI DIPOLO-DIPOLO INDOTTI

Una molecola a-polare diventa polarizzata.



## FORZE DI LONDON

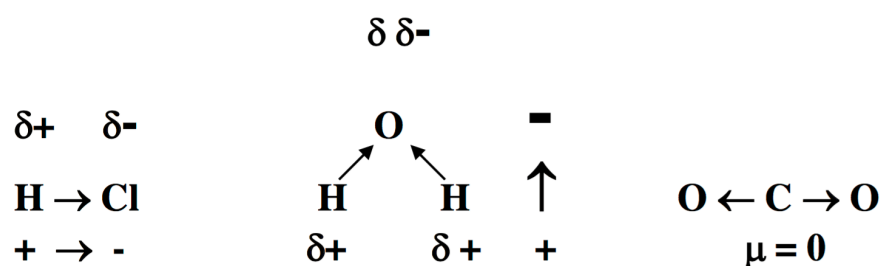
Mutua attrazione tra **atomi o molecole** anche uguali tra loro ed **eletticamente simmetrici** (non polari), causata da **spostamenti temporanei di carica** all'interno degli atomi e delle molecole.

### DIPOLI TEMPORANEI INDOTTI

Il moto degli **elettroni di legame** di due molecole, esempio, **non può essere perfettamente simmetrico**.

- A. LEGAMI DIPOLO-DIPOLO INDOTTI

Una molecola a-polare diventa polarizzata.



**Momento di dipolo molecolare** = somma vettoriale dei momenti dipolari di legame

## LEGAME IDROGENO

Legame di **natura elettrostatica** (*o intra o intermolecolare*) tra molecole contenenti **gruppi H \_ F, H \_ O, H \_ N** (con atomi piccoli fortemente elettronegativi legati ad un atomo di idrogeno)

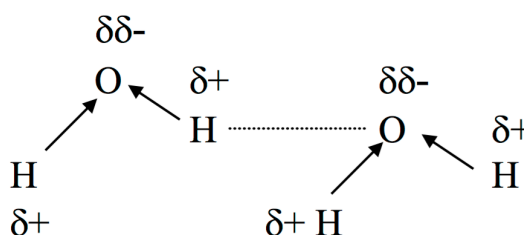
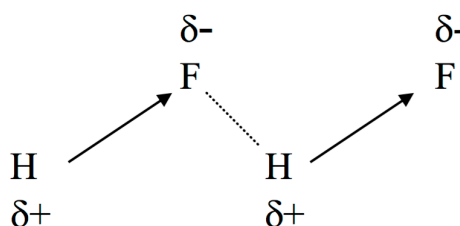
Solo atomi piccoli (raggi ionici piccoli) e forte elettronegatività danno legami a idrogeno : **F O N**

**L'INGOMBRO STERICO OSTACOLEREBBE**

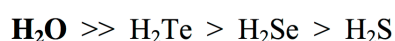
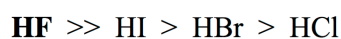
**L'AVVICINAMENTO DELLE MOLECOLE**

**FORMANO MOLECOLE ASSOCIATE**

**GLI IONI ESEMPIO SONO SOLVATATI IN ACQUA**



Punti di ebollizione a P atmosferica:



$$t_{\text{eb}} \text{H}_2\text{O} = 100^\circ\text{C} \quad t_{\text{fusione}} \text{H}_2\text{O} = 0^\circ\text{C}$$

Se non esistesse il **legame idrogeno** l'acqua presenterebbe i seguenti valori:

$$t_{\text{ebollizione}} = -80^\circ\text{C} / t_{\text{fusione}} = -100^\circ\text{C}$$

*“Metodo empirico di previsione delle geometrie molecolari basato sulla repulsione delle coppie elettroniche del guscio di valenza.”*

*Valence Shell Electron Pair Repulsion*

**ECCEZIONE**

Tale metodo è applicabile, con buona approssimazione, solo a molecole che **non presentino contemporaneamente legami multipli e l'espansione della sfera di valenza** (superamento della regola dell'ottetto).

1. COPPIE SI RESPINGONO
2. MINIMA REPULSIONE MASSIMA DISTANZA
3. GUSCIO VALENZA COME SFERA
4. LEGAME MULTIPLO = SINGOLA COPPIA e-
5. APPLICABILE CON FORME DI RISONANZA

Numero sterico	Geometria molecolare con 0 coppie solitarie di elettroni	1 coppia solitaria	2 coppie solitarie	3 coppie solitarie
2	 Lineare			
3	 Triangolare (piana)	 Angolare		
4	 Tetraedrica	 Piramide trigonale	 Angolare	
5	 Bipiramide trigonale	 Seesaw (ad altalena)	 a forma di T (T-shaped)	 Lineare
6	 Ottaedrica	 Piramide a base quadrata	 Quadrata (piana)	
7	 Bipiramide a base pentagonale	 Piramide a base pentagonale	 Pentagonale	

## TEORIA LEGAME DI VALENZA

### VBT

“Un legame chimico si forma spontaneamente tra due atomi che presentino **orbitali esterni incompleti** al fine di conseguire la saturazione”

### SPIEGAZIONE QUANTISTICA DEL LEGAME

Il legame si origina per ricoprimento di **orbitali atomici di atomi contigui**, con formazione di **orbitali di legame** simultaneo accoppiamento degli spin elettronici

La teoria VB prevede un processo di “**fusione**” degli orbitali degli atomi che compongono una molecola

#### 1. LEGAMI = SOVRAPPOSIZIONE

Degli elettroni nello stato di valenza

#### 2. TIPI DI SOVRAPPOSIZIONE

**parallelamente all'asse di legame** legami  $\sigma$

**sovrapposizione frontale**

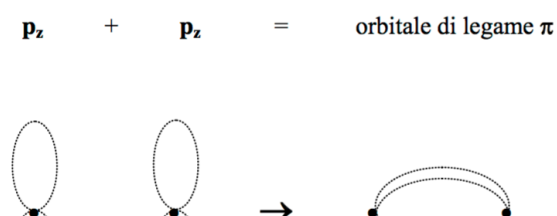
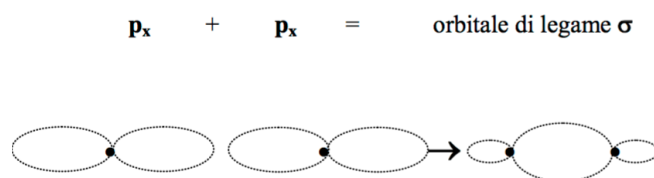
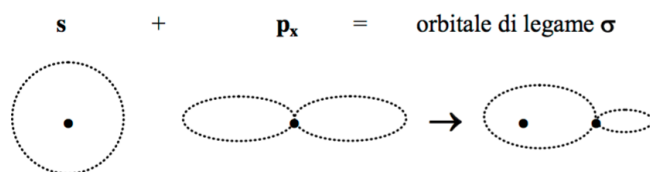
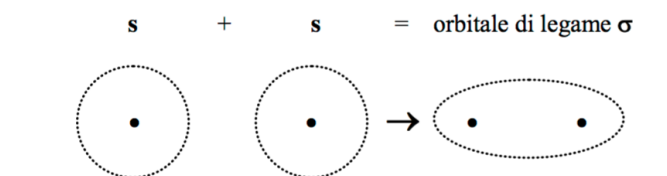
**perpendicolarmente all'asse di legame** legami  $\pi$

**sovrapposizione laterale sopra l'asse di legame**

#### 3. I legami multipli sono sempre costituiti da un legame **sigma** e da uno o due legami **pi**

### ORDINE DI LEGAME L

Numero di **coppie di elettroni** in comune tra i due atomi



## ORBITALI MOLECOLARI

### MOT

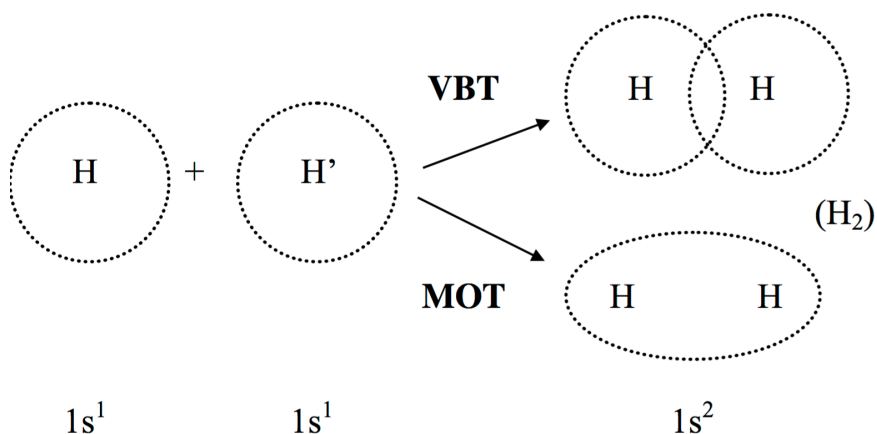
Un orbitale molecolare è **una combinazione lineare degli orbitali atomici (LCAO)** con contenuti di energia prossimi, appartenenti agli atomi che costituiscono la molecola.

### ORBITALE MOLECOLARE

Orbitale molecolare è la distribuzione spaziale degli elettroni in una molecola, rappresentato da una funzione d'onda il cui quadrato descrive la distribuzione di probabilità relativa alla posizione dell'elettrone.

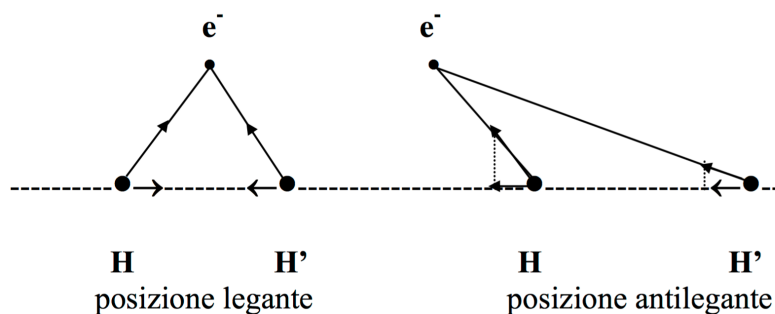
### LEGANTE ANTILEGANTE

Le funzioni **OM** risultanti hanno **andamenti diversi**: quella ottenuta dalla **somma delle due funzioni presenta un minimo energetico dovuto ad uno spazio più grande**, che da **stabilità al sistema** (orbitale *molecolare legante*) mentre quella che deriva dalla **differenza ha energia maggiore e tende a destabilizzare il sistema** (orbitale *molecolare antilegante*)

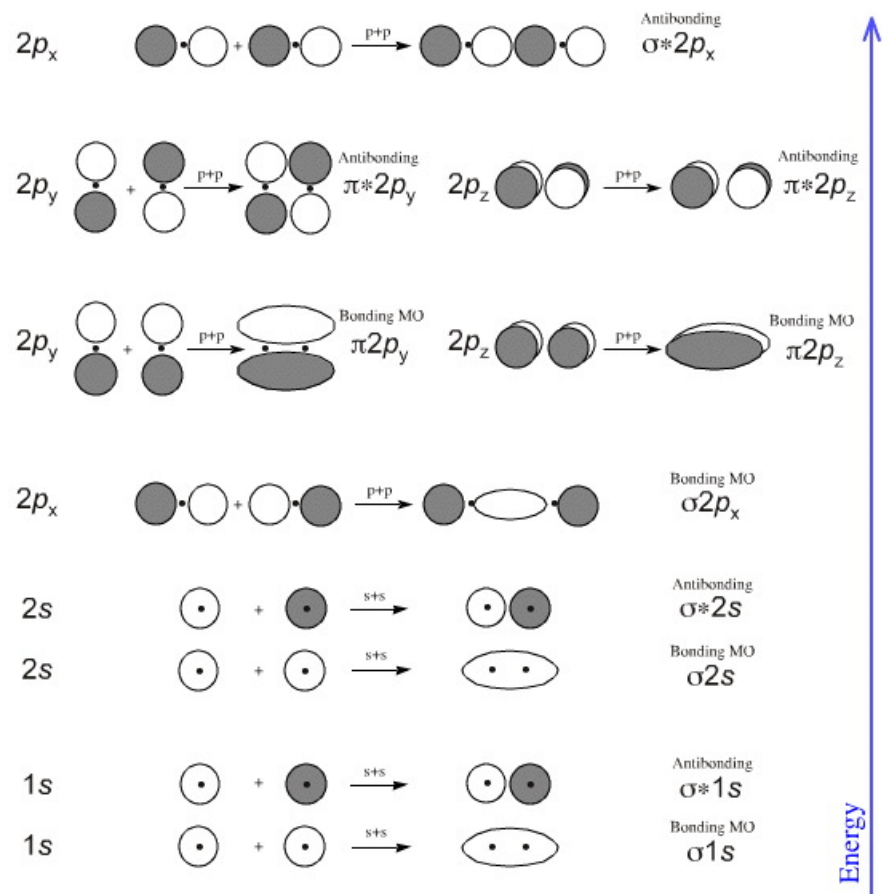


OM (orbitali molecolari) :

LEGANTI..... $\sigma$ ,  $\pi$   
 ANTILEGANTI..... $\sigma^*$ ,  $\pi^*$   
 NON LEGANTI



$$L = \frac{\text{Leganti} - \text{Antileganti}}{2}$$



1. **ENERGIE ORBITALI CONFRONTABILI**
2. **NUVOLE ELETTRONICHE SI SOVRAPPONGONO**
3. **SIMMETRIA ASSE -AB**  
 $s + s \rightarrow s + px \rightarrow px + px$   
 $px + px \rightarrow pz + pz \rightarrow px + pz$

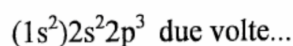
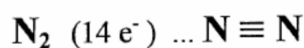
## REGOLE COSTRUZIONE DIAGRAMMI ENERGIA

### A. Z e E SONO INVERSAMENTE PROPORZIONALI

Per gli stessi orbitali atomici di atomi diversi.  
Diminuisce Z aumenta l'energia degli orbitali atomici.

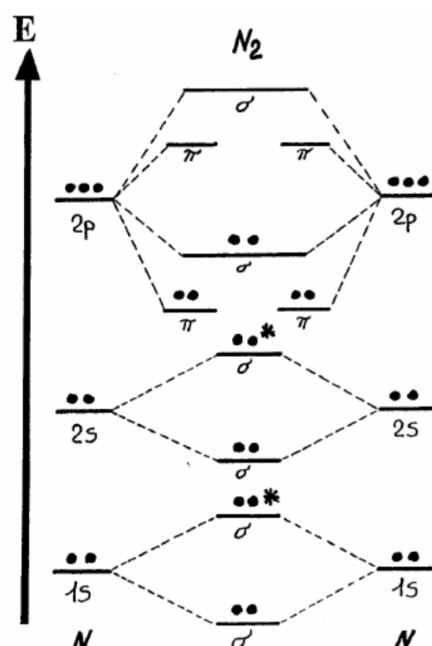
### B. MOLECOLE ETERONUCLEARI

Formate da atomi diversi, l'OM (Orbitale molecolare)  
**LEGANTE** è spostato verso il nucleo dell'atomo **più elettronegativo**.

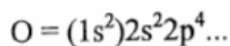
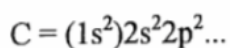
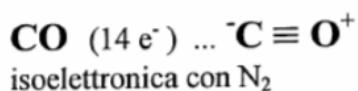


molecola senza  $e^-$  spaiati  
(DIAMAGNETICA)

$$L = (10 - 4^*) / 2 = 3$$

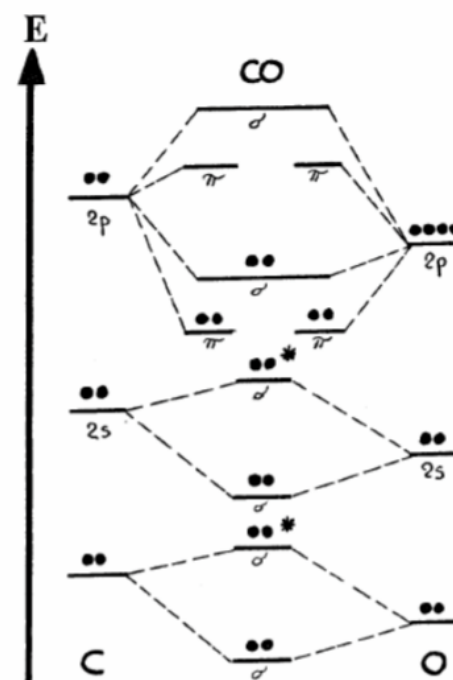


**L'OSSIGENO E' PARAMAGNETICA, QUINDI DEVE IL  
FILAMENTO D'ACQUA.** Il più elettronegativo in basso



molecola senza  $e^-$  spaiati  
(DIAMAGNETICA)

$$L = (10 - 4^*) / 2 = 3$$



## LEGAME METALLICO

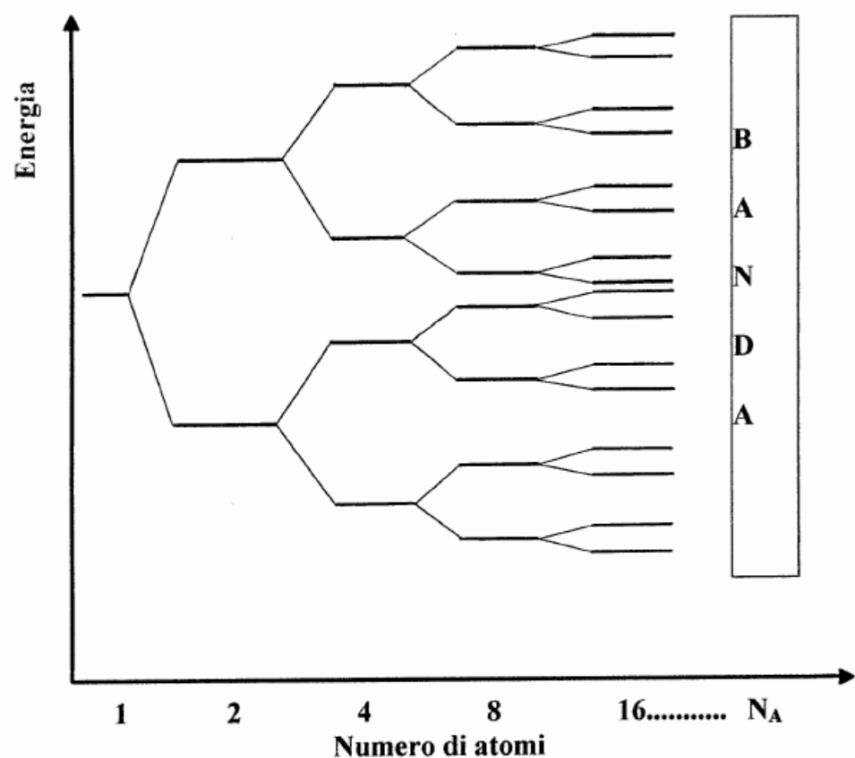
- A. BASSA ENERGIA IONIZZAZIONE
- B. BASSA ELETTRONEGATIVITA'
- C. ELEVATO NUMERO DI COORDINAZIONE
- D. CONDUCIBILITA' TERMICA ED ELETTRICA
- E. MALLEABILITA' E DUTTILITA'

Esso può essere definito come la forza di attrazione tra una **nuvola mobile** carica negativamente (modello a "gas di elettroni") e i **nuclei atomici carichi** positivamente.

Un metallo è quindi costituito da una **struttura cristallina compatta di ioni<sup>+</sup>** immersi in un "**mare**" di **elettroni** (elettroni di valenza) *liberi di muoversi liberamente* in tutto il reticolo cristallino.

### N orbitali atomici generano N orbitali molecolari

Nella costruzione di un solido metallico tutti gli atomi contribuiscono con i propri OA in numero finito e molto elevato (ad es un  $N_A$ )





## BANDE

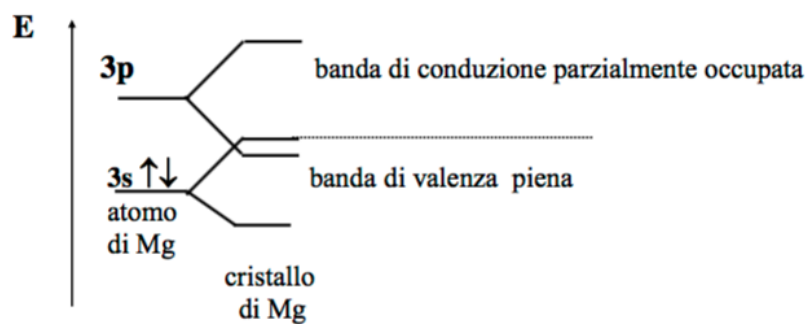
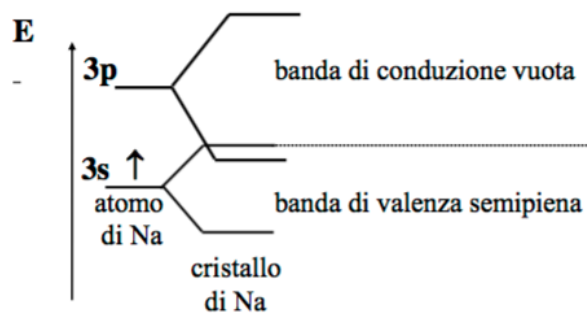
### BANDA DI VALENZA

Struttura elettronica a **bande più bassa in energia fra quelle occupate** da elettroni.

La banda di valenza è la **banda maggiormente energetica**.

### BANDA DI CONDUZIONE

indica la banda **vuota o parzialmente occupata**, a energia sempre maggiore della banda di valenza, in cui gli elettroni **sono liberi di muoversi**



## TIPI DI CONDUTTORI

### A. METALLI CONDUTTORI

La banda di **valenza** è **sovrapposta** a quella di **conduzione**.

**GRUPPO1** Valenza parzialmente occupata, conduz. vuota

**GRUPPO2** Valenza occupata, conduzione parzial.occu

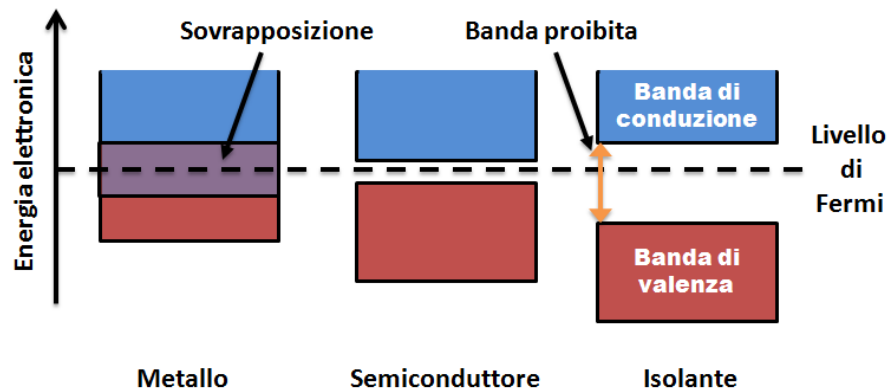
**GRUPPO3** Valenza parzialmente occupata, conduz. vuota

### B. METALLI SEMICONDUCTORI

La banda di **valenza completamente occupata** è **separata dalla banda di conduzione** (vuota) da un **piccolo salto di energia**

### C. METALLI ISOLANTI

La banda di **valenza completamente occupata** è **completamente separata** dalla banda di **conduzione** (vuota) da un **grande salto di energia**



## TEORIA CINETICA DEI GAS

Si basa sui gas perfetti.

- A. **MOLECOLE PUNTIFORMI**
- B. **MOTO RETTILINEO**
- C. **URTI ELASTICI**
- D. **FORZE INTERMOLECOLARI NULLE**

**4 Parametri** dello stato gassoso

- |                       |          |
|-----------------------|----------|
| A. <b>MOLI</b>        | n moli   |
| B. <b>VOLUME</b>      | V litri  |
| C. <b>PRESSIONE</b>   | p atm    |
| D. <b>TEMPERATURA</b> | T Kelvin |

In molte situazioni il modello approssima la situazione reale, essendo **l'errore trascurabile** rispetto al risultato finale.

## LEGGI DEI GAS

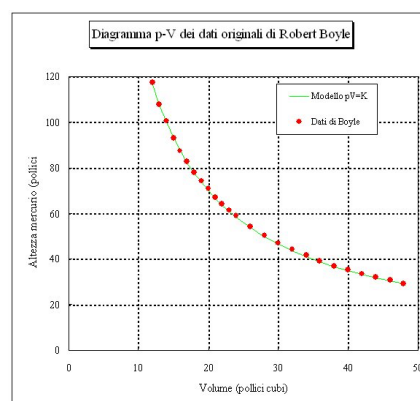
### REGOLA TPV

#### 1. LEGGE DI BOYLE

“A **T=k** il **volume** di una data massa di gas è **inversamente proporzionale alla sua pressione**”

$$PV=K$$

$$P_a V_a = P_b V_b$$



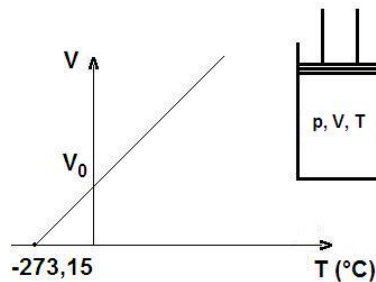
## LEGGE DEI GAS

### 2.PRIMA LEGGE VOLTA-GAY-LUSSAC

“A  $P=k$  il **volume** di una data massa di gas è **direttamente proporzionale alla temperatura**”

$$V=KT$$

$$\frac{V_a}{T_a} = \frac{V_b}{T_b}$$



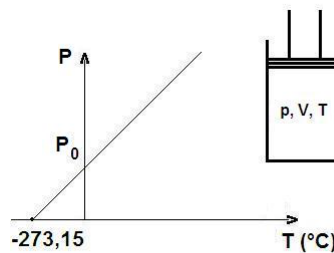
### 3.SECONDA LEGGE VOLTA-GAY-LUSSAC

“A  $V=k$  la **pressione** di una data massa di gas è **direttamente proporzionale alla temperatura**”

$$P = KT \Rightarrow P_a/T_a = P_b/T_b$$

$$P=KT$$

$$\frac{P_a}{T_a} = \frac{P_b}{T_b}$$



$$PV = kT$$

con  $K=nR$  per  $n = 1$  mole e per  $k = R = \underline{0,082}$  litri atm/K mol

$$PV = nRT$$

### R CONST. UNIVERSALE DEI GAS

$$R = \underline{8,31 \text{ J /K mol o } 0,082 \text{ L*atm*K}^{-1}\text{mol}^{-1}}$$

### CONDIZIONI NORMALI

$0^\circ\text{C} = 273\text{K}$  e  $1\text{atm} = 760\text{mmHg}$

### CONDIZIONI STANDARD

$25^\circ\text{C} = 298\text{K}$  e  $1\text{atm} = 760\text{mmHg}$

## LEGGE DI AVOGADRO

### Avogadro (1911)

“**Volumi uguali** di gas (uguali o diversi) nelle **stesse condizioni** di **T e P** contengono lo stesso **numero di molecole N**”

CONSEGUENZA PRATICA:

**CONDIZIONI NORMALI** — **V\_MOLARE=22,4 l**

## LEGGE DI DALTON

### Dalton (1795)

“La **pressione totale P** di un miscuglio gassoso, è uguale alla **somma delle pressioni parziali p** dei diversi gas costituenti il miscuglio”

$$\sum_{i=0}^n P_n \begin{cases} P_x = P x_1 \\ x_1 = n_1 / n_{TOT} \end{cases}$$

$x_n$  è **FRAZIONE MOLARE**

**PESO MOLECOLARE MEDIO**

$$P_{molec-medio} = \sum_{i=0}^n P M_n x_N$$

**DENSITA' ASSOLUTA GAS**

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

g/ml o g/(cm<sup>3</sup>)

## TEORIA CINETICA DEI GAS

### MAXWELL- BOLTZMAN

$$PV = \frac{1}{3} N m u^2$$

#### EQUAZIONE DEI GAS PERFETTI

$u^2$  è la **velocità quadratica media**, ovvero la media dei quadrati delle velocità.

Partendo con una mole unica.

$$PV = \frac{1}{3} N_a m u^2 \cdot \frac{2}{2}$$

$$PV = \frac{2}{3} N_a (m u^2 \cdot \frac{1}{2})$$

$$\begin{cases} PV = \frac{2}{3} N_a (E_{c_{med}}) \\ PV = nRT \end{cases}$$

$$E_{c_{med}} = \frac{\frac{3}{2} RT}{N_a}$$

$$k = \frac{R}{N_a} = 1,38 \cdot 10^{-23} J/K$$

$E_c$  è funzione della sola temperatura assoluta ed è indipendente dalla pressione, dal volume e dalla natura del gas

$$E_{c_{med}} = \frac{3}{2} K_b T$$

## VAPORI O GAS REALI

AERIFORME = GAS (GAS PERFETTI) + VAPORE (GAS REALE)

- A. MOLECOLE NON PUNTIFORMI **volume**
- B. MOTO DISORDINATO **rettilineo interrotto**
- C. URTI ANELASTICI **perdita energia**
- D. FORZE INTERMOLECOLARI **correzione**

Le **dimensioni non trascurabili** delle particelle costituenti il gas reale e l'esistenza di **forze attrattive intermolecolari** sono i fattori che determinano le **deviazioni** dei gas dal loro comportamento "ideale"

$$P^* = P_{\text{misurata}} + \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$V^* = V_{\text{misurata}} - nb$$

**Volume disponibile diminuisce** per via del volume molecolare, la **pressione aumenta** per via degli urti intermolecolari.

$$\frac{n^2 a}{V^2}$$

### PRESSIONE INTERNA O COESIONE

Dipende dalla struttura elettronica che determina le attrazioni intermolecolari

$$nb$$

### COVOLUME

Volume che occuperebbero n moli di gas portate allo 0 assoluto.

### NUOVA LEGGE DEI GAS GENERALIZZATA

$$\left( p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NRT$$

## VAPORE A IDEALE

- A. BASSA DENSITA' **P==0**
- B. ALTA TEMPERATURA

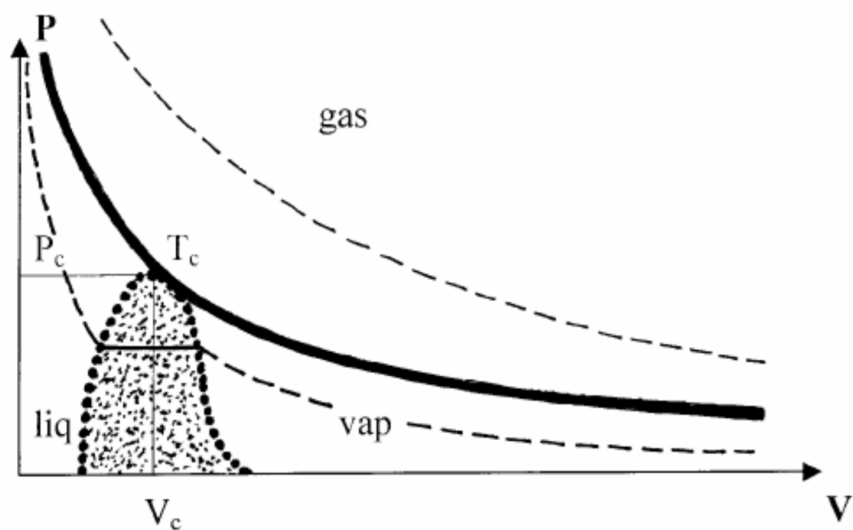
## LIQUEFAZIONE GAS REALI

Raffreddando e/o comprimendo un gas reale si fanno **prevalere le forze attrattive intermolecolari** provocandone la **liquefazione**.

**TC** è la T al di sotto della quale il gas può venir liquefatto per semplice compressione ed al **di sopra della quale non può mai venir liquefatto**, qualunque sia la pressione impiegata

**GAS**  $T > T_c$  Massimo grado di idealità  
**VAPORE**  $T < T_c$  Minimo grado di idealità - forze **intermolecolari forti**

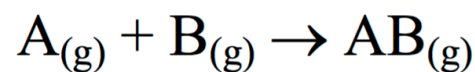
### CURVE ISOTERME DI ANDREWS



**Nel punto di rugiada** (incontro con campana di Andrews) il gas sublima, ovvero passa da gassoso a liquido.

Nella **campana di Andrews** ho la coesistenza di liquido e vapore, ovvero l'**equilibrio di due fasi che coesistono**.

## CINETICA CHIMICA E CATALISI



Reazione **omogenea**, irreversibile e a  $T = \text{const.}$



## FORZE COESIVE

### A. IONE-DIPOLO

Soluzione di Sale da cucina e acqua. Ogni ione è **circondato dalle molecole polarizzate e orientate** dell'acqua.

### B. DIPOLO-DIPOLO

Si instaurano tra dipoli permanenti come esempio l'**HCL Gassoso**.

### C. IONE-DIPOLO INDOTTO

Uno ione è in grado di creare un'**anomalia nella distribuzione elettronica** di una specie apolare.

### D. DIPOLO-DIPOLO INDOTTO

Tra dipoli non permanenti: si pensi a  $H_2O + O_2$

## LEGAME PONTE H

Essendo legami instaurati con FON, il legame è **fortemente direzionato e quindi polare**, non un semplice dipolo.

### A. VOLUME GIAGGIO MAGGIORE LIQUIDO

### B. Tebol ALTE PER FON

## STATO LIQUIDO

### A. VOLUME MA NON FORMA

### B. MAGGIORE DENSITA' RISPETTO AI GAS

### C. INCOMPROMIBILI

### D. CAPACITA' DI FLUIRE

"Si muovono fluendo, molecola su molecola" a conseguenza delle forze di Van der Waals (o London)

## TENSIONE DI VAPORE p

La tensione di vapore è la **pressione esercitata dal vapore saturo in equilibrio col suo liquido (o solido), ad una certa temperatura ( $p \propto T$ ) in un sistema vuoto con  $T$  costante**.

**La tensione di vapore aumenta con la temperatura**

### VAPORE SATURO

Condizione nella quale i passaggi di stato **liquido-vapore sono contemporanei** e di eguale entità.

In questo caso l'**equilibrio è di natura dinamica** perché, durante questa fase di apparente stabilità macroscopica fra il liquido ed il vapore, a livello microscopico continuano a verificarsi, con la stessa velocità, due processi opposti:

## EBOLLIZIONE E CONGELAMENTO

### TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE PUNTO DI LIQUEFAZIONE

Temperatura tale che:

$$P_{tensione-v} = P_{ext}$$

### TEMPERATURA DI FUSIONE INIZIO CONGELAMENTO

Temperatura tale che:

$$P_{tensione-v-solido} = P_{tensione-v-liquido}$$

## QUAZIONE CLAUSIUS CLAPEYRON

No domande di calcolo.

$$\log_e p_2 - \log_e p_1 = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

**Q** calore mol.di vaporizzazione (costante o medio)

**R** costante universale dei gas perfetti

$p_1, p_2$  sono le **pressioni parziali** a temperature diverse, dello stesso liquido. **R= 8,31**

## SOLUZIONI LIQUIDE

**Miscela omogenea a composizione non unitaria** costituita da un **solvente** liquido (presente in maggior quantità) e da **uno o più soluti** (solidi o liquidi)

## SOLUBILITA'

*Solubilità (o miscibilità) di un soluto in un solvente, a **determinate condizioni di temperatura e pressione**, la **massima quantità di un soluto** che in tali condizioni si scioglie in una data quantità di solvente*

## NORMALITA'

Numero di **grammoequivalenti di soluto** in un litro di soluzione

$$\begin{cases} N = \frac{g_{eq}}{l} \\ g_{eq} = \frac{g}{PE} \end{cases}$$

P.E. di un **ELEMENTO** = P.A./ "valenza"

P.E. di un **ACIDO** = P.M./ numero di H (acidi)

P.E. di una **BASE** = P.M./ numero di OH

P.E. di un **SALE** = P.M. / Somatoria( "valenze" metalliche)

ALTRE  
CONCENTRAZIONI

PROPRIETA'  
COLLIGATIVE DELLE  
SOLUZIONI

LEGGE DI RAOULT

1

$$M = \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad M = \frac{\text{mol}}{\text{Kg}_{\text{solvente}}}$$

*“Le proprietà colligative **dipendono esclusivamente dal numero di particelle di soluto** presenti nel solvente e non dalla loro natura chimica e fisica.e”*

- A. ABBASSAMENTO TENSIONE VAPORE
- B. ABBASTAMENTO T CONGELAMENTO
- C. INNALZAMENTO T EBOLLIZIONE
- D. PRESSIONE OSMOTICA

*“Tale legge si riferisce all’ **abbassamento della tensione di vapore di una soluzione** (P) rispetto a quella del solvente puro (P<sub>0</sub>)”*

$$x_i = \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + N}$$

- N** numero moli solvente  
**n** numero moli di soluto (non volatile)  
**P** tensione di vapore soluzione  
**P<sub>0</sub>** tensione vapore solvente puro

Vale per

- A. T<sub>0</sub> >> T(soluto)
- B. SOLUZIONE SUFFICIENTEMENTE DILUITA
- C. INTERAZIONI NULLE SOLUTO-SOLVENTE
- D. ASSENZA DI FENOMENI ASSOCIATIVI DISSOCIATIVI

Non vi sono ioni nella soluzione

$$\Delta T_c = k_c m \quad \Delta T_e = k_e m$$

**m** Moli di soluto

### COSTANTE CRIOSCOPICA $K_c$

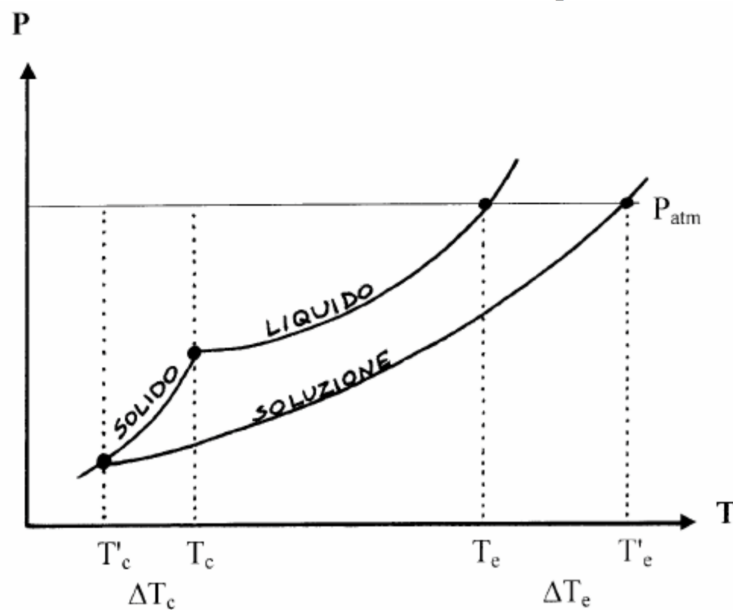
Del solvente ( $H_2O = 1,86 \text{ C/Mol}$ )

### COSTANTE EBULLIOSCOPICA $K_e$

Del solvente ( $H_2O = 0,51 \text{ C/Mol}$   $P=1\text{atm}$ )

Se butto sale in acqua e faccio bollire avrò un **innalzamento ebullioscopico**.

Una soluzione ha più **difficoltà** a evaporare (solo l'acqua evapora) perché **ostacolata dalle molecole di soluto**. Così ha anche **difficoltà** a solidificare ostacolata dalle stesse molecole.



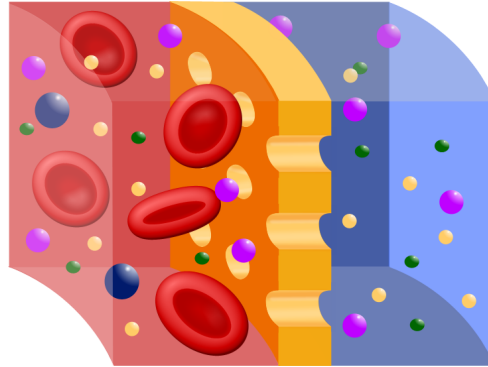
Quando  $T = T_c$  tutto il liquido (solvente puro) solidifica e, raffreddando, la temperatura resta costante fino a solidificazione completa del solvente

Quando  $T = T'_c$  inizia a solidificare parte del solvente, cioè la soluzione si concentra. Raffreddando, la temperatura diminuisce con separazione di altro solvente solido, fino alla temperatura alla quale si separano soluto e solvente entrambi solidi. **ICE BEER**

## PRESSIONE OSMOTICA

4

*Il termine osmosi indica la diffusione del solvente attraverso una membrana semipermeabile dal compartimento a maggior concentrazione di soluto verso il compartimento a minor concentrazione, ovvero secondo **gradiente di concentrazione**.*



$$\Pi V = nRT$$

### PRESSIONE OSMOTICA $\Pi$

La pressione  $P$  che occorre **esercitare sulla soluzione** per **impedire il fenomeno dell'osmosi** del solvente verso di essa

$P > \Pi$  **OSMOSI INVERSA**

$\Pi$  DIPENDE

A. **TEMPERATURA**

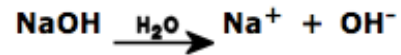
B. **CONCENTRAZIONE DI SOLUZIONE**

Se la temperatura è costante

## DISSOCIAZIONE ELETTROLITICA

“Gli **acidi** sono sostanze che disciolte in acqua liberano **ioni  $H^+$** .

Le **basi** disciolte in acqua liberano invece ioni  **$OH^-$** “



### ELETTROLITA

Si definisce elettrolita una sostanza che, **disciolta in acqua**, si **dissocia in ioni** (positivi = cationi, negativi = anioni)

**Acidi basi e sali sono elettroliti**

### CONDUTTORI PRIMA SPECIE

Carica portata da e-

### CONDUTTORI SECONDA SPECIE

Carica portata da ioni

Poiché la **ionizzazione aumenta il numero di particelle in soluzione** proporzionalmente con l'aumento della temperatura e della diluizione, **le proprietà colligative di soluzioni di elettroliti assumono valori superiori** rispetto a quelli in analoghe soluzioni di non elettroliti

## ACIDO E BASE

### DOMANDA D'ESAME

	Boyle (1680)	Arrhenius (1887)	Brønsted-Lowry (1922)	Lewis (1923)
Acido	Sostanza di sapore aspro, corrode i metalli e colora in rosso il tornasole.	Sostanza che libera ioni $H^+$ in soluzione acquosa: $HCl$ , $H_2SO_4$ , $HNO_3$ ...	Specie (molecola o ione) che cede un protone a una base: $HCl$ , $H_2O$ , $HSO_4^-$ , $NH_4^+$ ...	Specie (molecola o ione) capace di accettare un doppietto elettronico: $H^+$ , $AlCl_3$ , $Fe^{3+}$ ...
Base	Sostanza scivolosa al tatto, neutralizza gli acidi e colora in blu il tornasole.	Sostanza che libera ioni $OH^-$ in soluzione acquosa: $NaOH$ , $Ca(OH)_2$ ...	Specie (molecola o ione) che acquista un protone da un acido: $Cl^-$ , $H_2O$ , $OH^-$ , $NH_3$ ...	Specie (molecola o ione) capace di mettere a disposizione un doppietto elettronico: $NH_3$ , $OH^-$ , $H_2O$ ...

### ARHENIUS

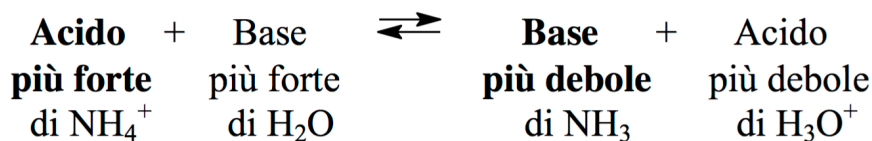
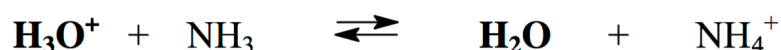
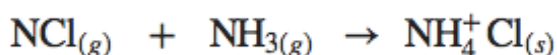
In soluzione acquosa **libera ioni**  $OH^-$  o  $H^+$ .

### BRONSTED-LOWRY

Specie (molecola o ione) che **cede/acquista un protone** a/da una base/acido.

Il concetto di acido-base nasce dal **verso di donazione del protone**, ovvero ione  $H^+$ .

Concetto di **coppie coniugate**.



### LEWIS

#### ACIDI

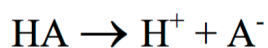
Sono sostanze elettrofile, in grado cioè di **accettare una coppia** di elettroni, come le molecole con otetto elettronico incompleto;

**BF<sub>3</sub> — AlCl<sub>3</sub> Cloruro d'alluminio**

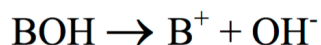
#### BASI

Sostanze nucleofile, in grado cioè di **donare una coppia** di elettroni non impegnata in un legame

## REAZIONI DI DISSOCIAZIONE



acido monoprotico **forte**  
(HCl, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>...)



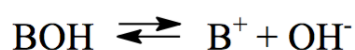
base monobasica **forte**  
(NaOH, KOH...)

Quando un acido o una base è forte, la freccia inversa è un non senso, poichè **l'acido o base non ha tendenza a riformarsi.**

Se è debole la reazione ha senso ( $10^{-4}$ )

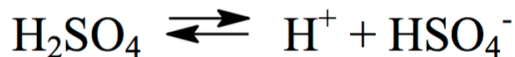


acido monoprotico **debole**  
 $K_c = K_i = K_a$

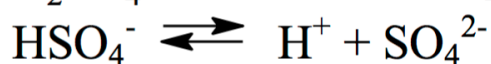


base monobasica **debole**  
 $K_c = K_i = K_b$

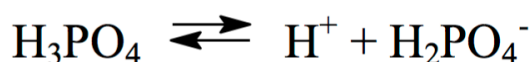
## ACIDI POLIPROTICI (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>...)



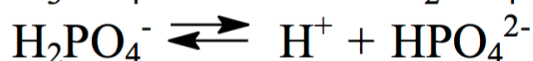
$K_{a1}$



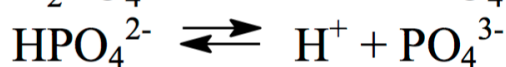
$K_{a2}$



$K_{a1}$



$K_{a2}$



$K_{a3}$

$$K_{a1} \gg K_{a2} > K_{a3}$$

### VALORE ALTO $K_a$ $K_b$

Quanto più alto è il valore della  **$K_a$  o della  $K_b$** , tanto più l'equilibrio dissociativo risulta **spostato verso destra con aumento della ionizzazione** e, di conseguenza, della **forza dell'elettrolita**

Si considerano, convenzionalmente elettroliti **deboli** quelli la cui  **$K_i$  è minore di  $10^{-4}$**  ed elettroliti forti quelli la cui  $K_i$  è maggiore di  **$10^{-1}$**



## IONIZZAZIONE

La ionizzazione consiste nella **generazione di uno o più ioni** a causa della rimozione o addizione di elettroni da una entità molecolare neutra



## GRADO DI IONIZZAZIONE

“Si definisce grado di dissociazione, simboleggiato dalla lettera greca  $\alpha$ , il rapporto tra le moli di sostanza dissociata ( $n_d$ ) e le moli iniziali ( $n_0$ ) della stessa sostanza”

$$\alpha = \frac{n_d}{n_0}$$

$$0 < \alpha < 1$$

Limiti esclusi

### $\alpha$ AUMENTA

All'aumentare della ionizzazione e l'equilibrio dissociativo risulta **spostato verso i prodotti**

### $\alpha$ DIMINUISCE

Al diminuire della ionizzazione e l'equilibrio dissociativo risulta **spostato verso i reagenti**

## COEFFICIENTE DI VAN'T HOFF

$$i = 1 + \alpha(z - 1)$$

**N** Molecole iniziali

**$\alpha$**  Coefficiente ionizzazione

**z** Ioni prodotti dalla ionizzazione di una molecola

**$\alpha N$**  Molecole ionizzate

**$z\alpha N$**  Ioni totali prodotti dal processo ionizzante

**$N - \alpha N$**  Molecole non ionizzate

per i composti ionici **il coefficiente è pari al numero di ioni formati per unità di sostanza.**

### 1.LEGGE DI RAOULT

$$x_i = \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{ni}{ni + N}$$

### 2-3.EBULLIOSCOPIA E CRIOSCOPIA

$$T_c = K_c m_i$$

$$T_e = K_e m_i$$

### 4.PRESSIONE OSMOTICA

$$\Pi V = niRT$$



$$K_i = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

Indicando con  **$\gamma$**  il numero di ioni di una data specie presente nell'unità formula di un elettrolita, si ha che la **[ione]** espressa in g ioni/litro vale...

**Numero idogeni o ossidrilioni di acidi/basi deboli.**

$$[AB] = C(1 - \alpha)$$

$$[A^+] = \alpha C$$

$$[B^-] = \alpha C$$

$$K_{eq} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \Rightarrow K_{eq} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Per acidi e basi la concentrazione molare degli ioni **H<sup>+</sup>** e **OH<sup>-</sup>** viene espressa come:

$$[H^+] = \gamma \alpha M = \alpha N \quad [OH^-] = \gamma \alpha M = \alpha N$$

essendo  **$\gamma M = N$**

$$\text{Per un acido debole } (\alpha \neq 1) \quad [H^+] = \alpha N$$

$$\text{Per una base debole } (\alpha \neq 1) \quad [OH^-] = \alpha N$$

## PRODOTTO IONICO ACQUA



$$K_i = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$K_w = [H_2O]K_i = [H_3O^+][OH^-] = \underline{1,0 \times 10^{-14} \text{ M}^2}$$

H<sub>2</sub>O è un **liquido puro**, la sua concentrazione non compare nell'espressione della costante di equilibrio o **prodotto ionico dell'acqua (1x10<sup>-14</sup>)** che, pertanto, risulta così definita:

Il rapporto di reazioni di OH<sup>-</sup> e H<sup>+</sup> è 1:1 pertanto le **concentrazioni molari sono uguali**  
Sperimentalmente, con **acqua a 25°** (**cambia con la temperatura**) si dimostra che:

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

$$[H^+] = [OH^-] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = (1,00 \cdot 10^{-7})^2 = 1,00 \cdot 10^{-14}$$

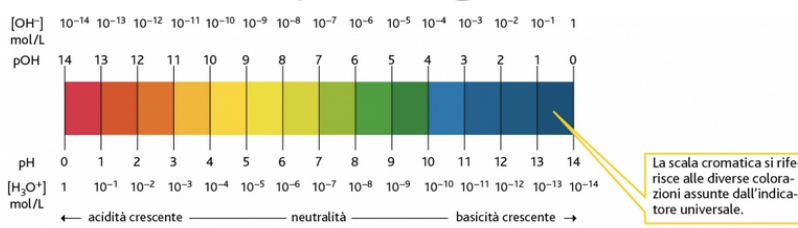
## IL PH

*“Si dice neutra una soluzione in cui  $[H^+] = [OH^-]$ ”*

<b>SOLUZIONE ACIDA</b>	$[H^+] > 10^{-7}$	<b>pH &lt; 7</b>
<b>SOLUZIONE BASICA</b>	$[OH^-] > 10^{-7}$	<b>pH &gt; 7</b>
<b>SOLUZIONE NEUTRA</b>	$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$	<b>pH = 7</b>

*“Si definisce pH il logaritmo negativo della **concentrazione molare degli ioni idrogeno**”*

$$pH = -\log[H^+]$$



$$pOH = -\log_{10}[OH^-]$$

$$pH = 14 - pOH$$

## IDROLISI

“La reazione fra gli ioni del sale disciolto e le molecole di acqua è chiamata **idrolisi** dal greco *udor*, acqua e *luo*, sciolgo.”

interazione tra l'**acqua ed un sale** in essa disciolto che talvolta produce una variazione del **pH della soluzione**.

1) Acido **forte** + Base **forte** (NaCl)

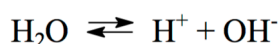
2) Acido **forte** + Base **debole** (NH<sub>4</sub>Cl)

3) Acido **debole** + Base **forte** (NaCN)

4) Acido **debole** + Base **debole**

### SI RIFORMA SEMPRE L'ELETTROLITA DEBOLE

1) Ioni in soluzione: Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>

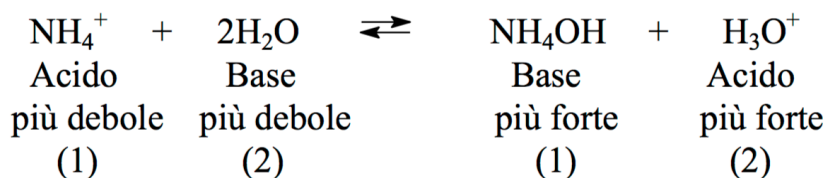


$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{pH} = 7$$

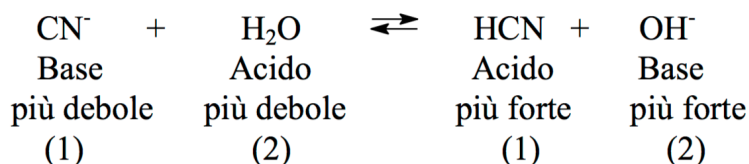
NaCl **non idrolizza** e la soluzione rimane **NEUTRA**

2) Ioni in soluzione: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>



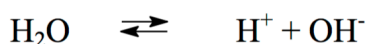
Coppie coniugate di Brönsted (1)-(1) e (2)-(2)

3) Ioni in soluzione: Na<sup>+</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>



Coppie coniugate di Brönsted (1)-(1) e (2)-(2)

L'idrolisi provoca l'**aumento** di HCN indissociato per sottrazione di ioni H<sup>+</sup> all'equilibrio dissociativo dell'acqua



“A ciascuna specie acida **corrisponde una base coniugata** e a ciascuna base **corrisponde un acido coniugato**.

**Il prodotto delle costanti di ionizzazione** di una coppia acido-base coniugata in soluzione acquosa **corrisponde al prodotto ionico dell'acqua:**”

$$K_b \cdot K_a = K_w$$

Per esempio, sapendo che  $\text{NH}_3$  ha  $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ , possiamo calcolare  $K_a$  (a 298 K) del suo acido coniugato,  $\text{NH}_4^+$

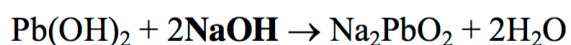
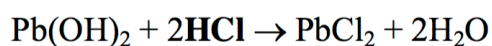
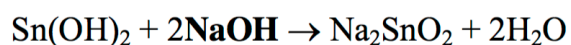
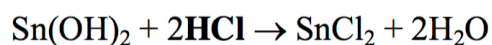
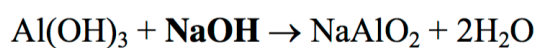
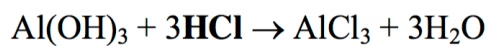
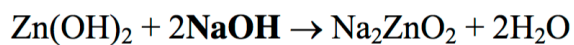
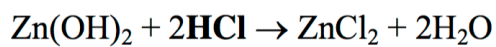
$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-10}$$

	ACIDO	BASE
FORTE	Completamente ionizzato. $[\text{HA}] = [\text{H}^+]$ $\text{pH} = -\log([\text{HA}])$	Completamente dissociata $[\text{B}] = [\text{OH}^-]$ $\text{pOH} = -\log([\text{B}])$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$
DEBOLE	Non completamente ionizzato $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log \sqrt{K_a \cdot [\text{acido}]}$	Non completamente dissociata $K_b = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log \sqrt{K_b \cdot [\text{base}]}$

## ELETTROLITI ANFOTERI

*Specie chimiche che si comportano da basi deboli in presenza di acidi, o da acidi deboli in presenza di basi*

**Zn, Al, Sn, Pb**



**Zincato di sodio - Alluminato di Sodio  
Stannato di Sodio - Piombato di sodio**

## RAGGI X

I raggi x sono costituiti da **radiazioni elettromagnetiche di altissima frequenza** e bassissima lunghezza d'onda ( $1 \text{ \AA}$ ), molto energetiche, penetranti e ionizzanti

**W.Roentgen (1895)**

$10^5 \text{ mmHg}$  e  $10^4 \text{ V}$

Essi vengono prodotti in un tubo elettronico ad alto vuoto ( $10^{-5} \text{ mmHg}$ ) da un fascio di elettroni, emessi da un catodo ed accelerati da una elevatissima differenza di potenziale ( $10^4 \text{ V}$ ), che vengono fatti **collidere contro un anodo, detto anticatodo fatto di metalli di transizione (Tungsteno)**

### A. RADIAZIONE DI FONDO

Persa dagli elettroni nell'urto con gli atomi dell'anticatodo.

### B. RADIAZIONI CARATTERISTICHE

Prodotte dall'espulsione di elettroni **K o L ( $N=1$  o  $2$ )** dagli **strati più interni** dell'anticatodo, colpiti dagli elettroni.

**Precipitano i livelli elettronici superiori** emettendo dei raggi x **1S - 2S - 3P**

## SERIE

*Radiazioni d'emissione costituite sequenze di poche linee, a loro volta **formata da piccole righe.***

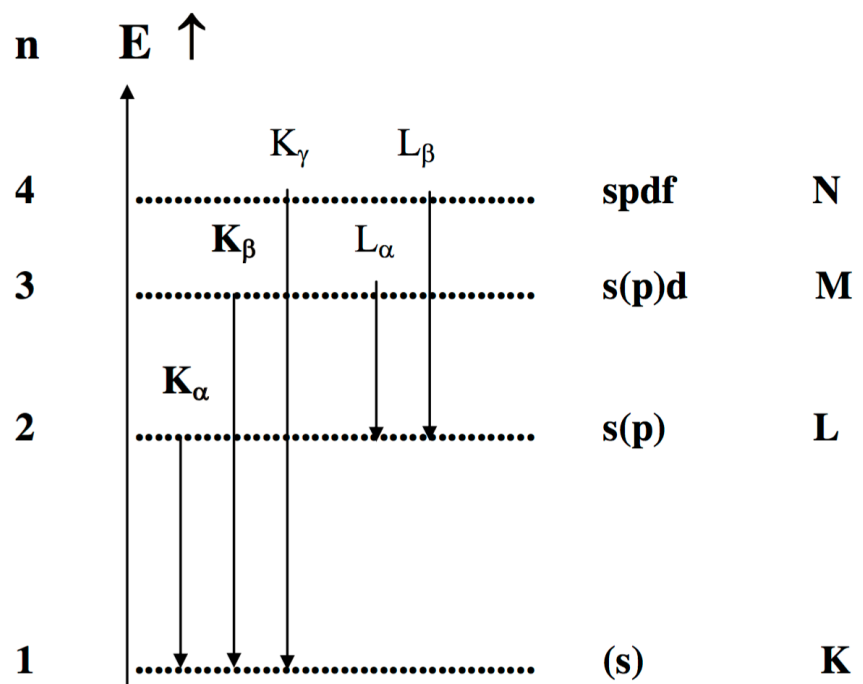
### SERIE K, L, M...

Ogni serie è costituita da poche LINEE, indicate con  **$\alpha$   $\beta$   $\gamma$**

Ogni LINEA è formata da **doppietti o tripletti di RIGHE** a lunghezze d'onda molto vicine

**EX:  $\text{CuK}_{\alpha 1}$**

Materiale analizzato con anticatodo rame a riga 1, linea alfa, livello K

REGOLE DI SELEZIONE (quantomeccaniche)

ad es transizioni permesse:  $2p \rightarrow 1s$  ( $K_{\alpha}$ )...  $3p \rightarrow 1s$  ( $K_{\beta}$ )

**LIVELLI BASSI = ALTE TRANSIZIONE ENERGETICHE**

Per calcolare le energie uso la legge della quantizzazione energetica di Max Plank.

**REGOLE DI SELEZIONE**

Nel collasso elettronico solo **alcune transizioni permesse** dalla quantomeccanica

$K_{\alpha 1}$   $2p \rightarrow 1s$

$K_{\beta 1}$   $3p \rightarrow 1s$

**LEGGE DI MOSELEY**  
 1913

$$\sqrt{\nu} = A(Z-b)$$

**Z** Numero atomico anticatodo

**$\nu$**  **Frequenza** della radiazione emessa

**A** Costante caratteristica della radiazione considerata

**b** **costante di schermo**, propria della serie considerata, funzione dell' effetto di schermo della carica nucleare  $Z$  prodotto dagli elettroni più vicini al nucleo



## DIFFRAZIONE RAGGI X

### LEGGE DI BRAGG 1914

Del **Solfuro di Zn cristallino** venne utilizzato come reticolo di **diffrazione** di una radiazione X, dimostrando così la **natura ondulatoria di tale radiazione** e, contemporaneamente, l'**esistenza del reticolo cristallino in un solido**

**Max Von Laue (1912)**  
Colui che sventolò al caffè

### RETICOLO CRISTALLINO

Disposizione **ordinata, ripetitiva e simmetrica di ioni, atomi, molecole** in un solido cristallino.

### CELLA ELEMENTARE

La **più piccola porzione di reticolo cristallino**, ancora geometricamente significativa.

### SOLIDI AMORFI

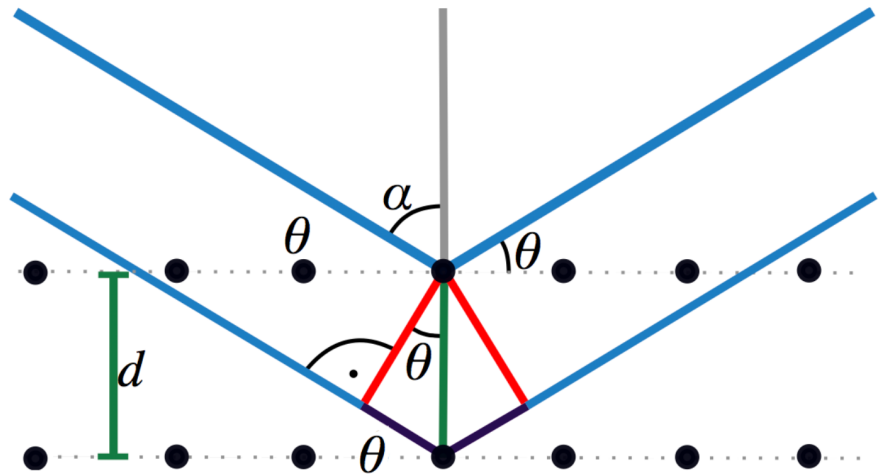
Solidi costituiti, in realtà, da “**liquidi**” ad **altissima viscosità, con forma e volume propri**, ma privi di un reticolo cristallino (come ad esempio i “**vetri**”)

*Quando un fascio di raggi X viene diffratto da un piano di atomi di un reticolo cristallino, il fascio diffratto forma un angolo uguale a quello del fascio incidente, come se il piano reticolare si comportasse da specchio*

### **IPOTESI DELLA RIFLESSIONE**

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

## DIMOSTRAZIONE



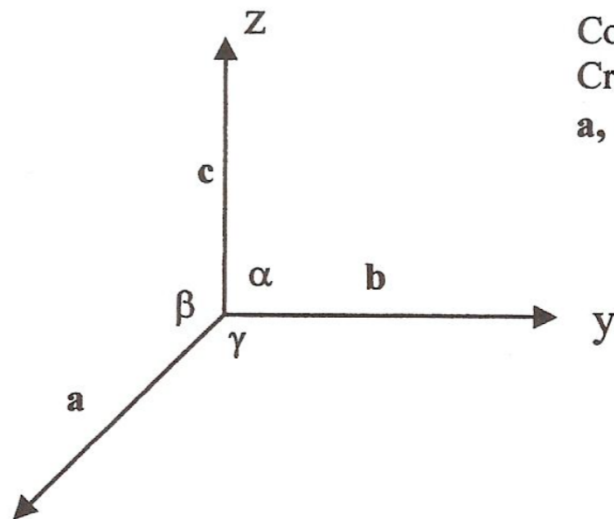
**RX1, RX2** Radiazioni X parallele monocromatiche  
**P1 P2** Piani reticolari paralleli

L'intensità del raggio riflesso è in **funzione di THETA**, ed è massima (**interferenza costruttiva**) quando il cammino **BCD** è **un multiplo della lunghezza d'onda**.

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

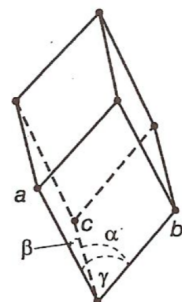
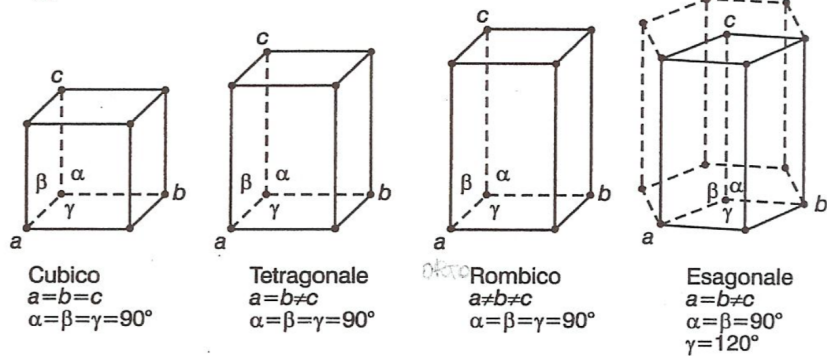
CALCOLO DIMENSIONI CELLA  
 CALCOLO DISTANZA D  
 POSIZIONI RECIPROCHE IONI

# COSTANTI CRISTALLOGRAFICHE

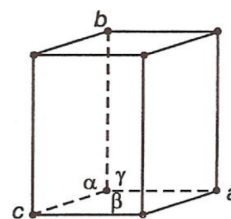


Costanti  
Cristallografiche:  
 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

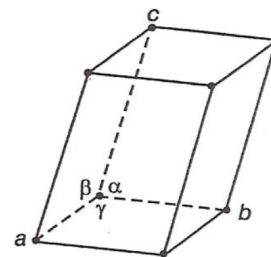
X



**Romboedrico**  
 $a=b=c$   
 $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$



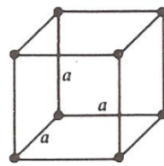
**Monoclinico**  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha=\gamma=90^\circ$   
 $\beta \neq 90^\circ$



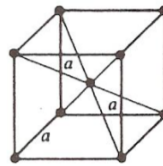
**Triclinico**  
 $a \neq b \neq c$   
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

## RETICOLI CRISTALLINI

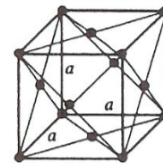
### RETICOLI CRISTALLINI A. Bravais (1850)



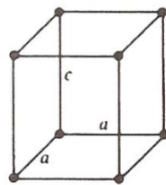
Cubico  
semplice (P)



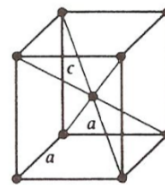
Cubico a corpo  
centrato (I)



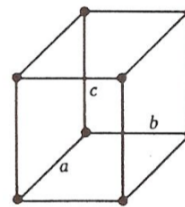
Cubico a facce  
centrate (F)



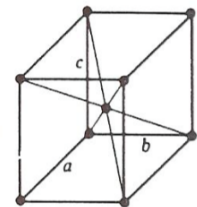
Tetragonale  
semplice (P)



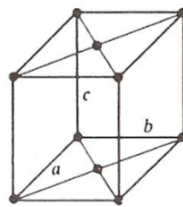
Tetragonale a  
corpo centrato (I)



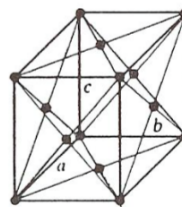
Ortorombico  
semplice (P)



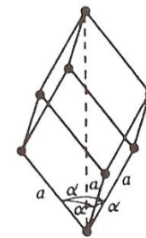
Ortorombico a  
corpo centrato (I)



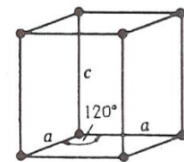
Ortorombico a basi  
centrate (C)



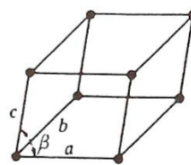
Ortorombico a  
facce centrate (F)



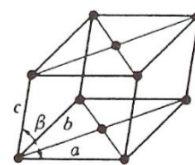
Romboedrico (R)



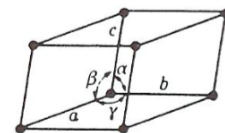
Esagonale (P)



Monoclino  
semplice (P)

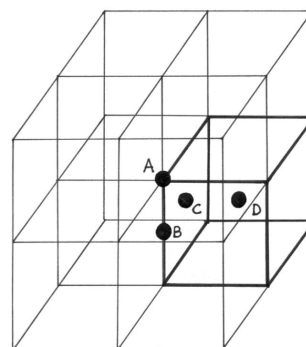


Monoclino a basi  
centrate (C)



Triclinico (P)

## CELLE ELEMENTARI



- A. SPIGOLO
- B. CENTRO FACCIA
- C. CENTRO LATO
- D. CENTRO CELLA

### A. CELLA CUBICA SEMPLICE

Posizioni: **A**

Ogni atomo degli 8 vertici è condiviso dalle 8 celle contigue.

Mediamente quindi gli ioni nelle posizioni A mediamente sono **1/8** (non 8)

$$n_{\text{Atomi\_cella}} = 1/8 * 8 = 1$$

### B. CELLA CUBICA CORPO CENTRATO

Posizioni: **A D**

$$n_{\text{Atomi\_cella}} = 1/8 * 8 + 1 = 2$$

Esempi: Cr, V, Mo, Fe(alfa) (T ambiente)

### C. CELLA CUBICA FACCE CENTRATE

Posizioni: **A D**

$$n_{\text{Atomi\_cella}} = 1/8 * 8 + 1/2 * 6 = 1 + 3 = 4$$

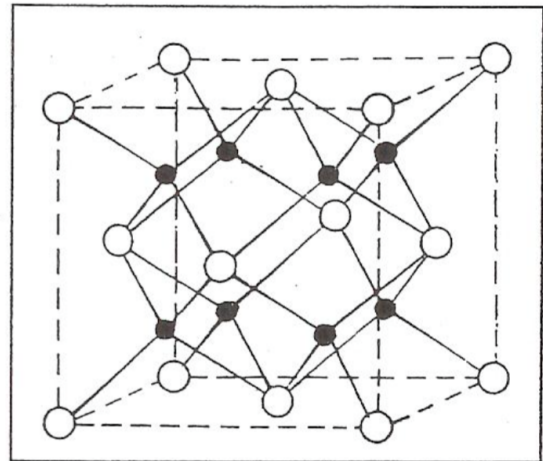
Esempi: Cu, Ni, Ag, Au...

**CaF<sub>2</sub>** FCC

FLUORITE

○ Ca<sup>++</sup>

● F<sup>-</sup>



**RETICOLO FACCE CENTRATE RISPETTO AL CALCIO**

**Gli ioni fluoro si trovano dentro il reticolo cristallino.**

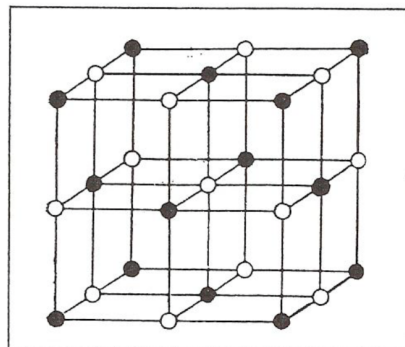
$$n_{\text{Atomi\_cella}} = \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 1 + 3 = 4$$

**NaCl** FCC

SALGEMMA

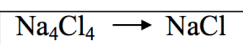
○ Na<sup>+</sup>

● Cl<sup>-</sup>



$$(8 \cdot \frac{1}{8}) + (6 \cdot \frac{1}{2}) = 1 + 3 = 4 \text{ ioni Cl}^- \text{ per cella elementare}$$

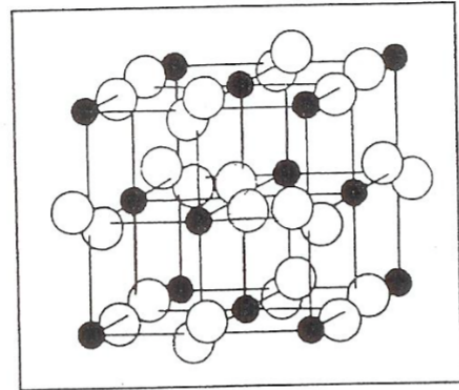
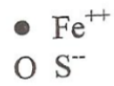
$$(12 \cdot \frac{1}{4}) + (1 \cdot 1) = 3 + 1 = 4 \text{ ioni Na}^+ \text{ per cella elementare}$$



**ECCEZIONE**

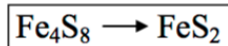


PIRITE



$$(8 \cdot 1/8) + (6 \cdot 1/2) = 1 + 3 = \mathbf{4 \text{ ioni } Fe^{++}} \text{ per cella elementare}$$

$$(12 \cdot 1/4) + (1 \cdot 1) = 3 + 1 = \mathbf{4 \text{ ioni } S_2^{--}} \text{ per cella elementare}$$



*Nei siti cristallografici di  $\text{S}^{--}$  metto sue S con legame Sigma e 2 cariche negative.*

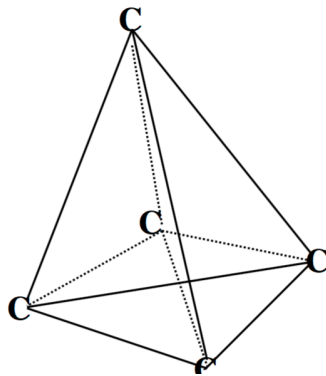
Si possono classificare in base alla natura chimica dei legami.

- A. COVALENTI
- B. MOLECOLARI
- C. IONICI
- D. METALLICI

## SOLIDI COVALENTI

Solidi costituiti da un insieme di atomi legati tra loro con **legami covalenti omeopolari** o a bassa polarità e ad alta energia.

- A. **ALTA DUREZZA**
- B. **ALTO PUNTO DI FUSIONE**
- C. **BASSA VOLATILITA' E SOLUBILITA'**
- D. **CONDUZIONE ELETTRICA NULLA**

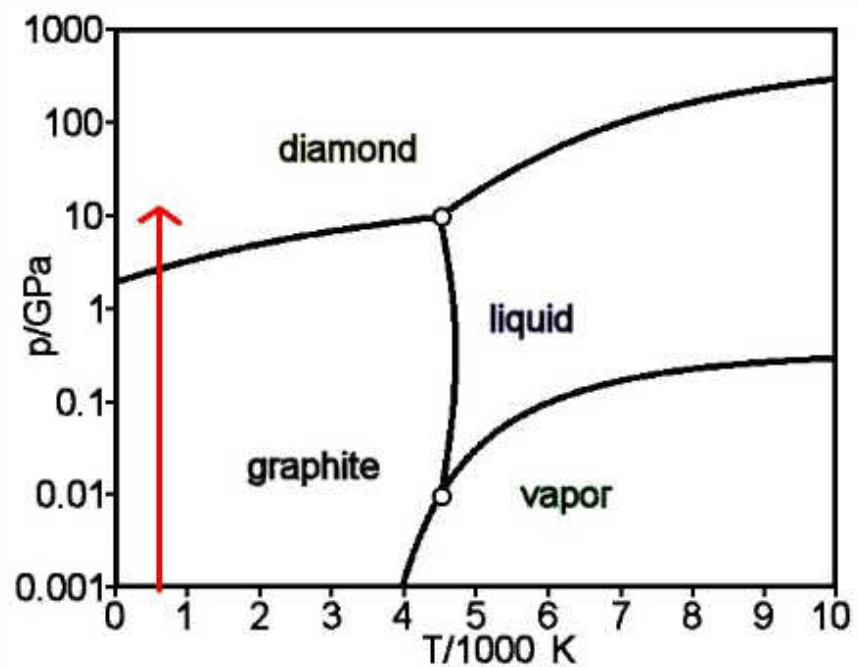


### C-DIAMANTE

(uno degli stati allotropici del carbonio)

C ibridati  $sp^3$

4 legami  $\sigma$  nello spazio con angoli tetraedrici di  $109^\circ$





## C GRAFITE

Altra forma allotropica del carbonio, **ibridato SP<sup>2</sup>**

Un elettrone **P<sub>z</sub>** è **libero** per via dell'ibridazione, quindi può fluire facilmente con **una piccola DDP**: fluisce parallelamente ai piani, non trasversalmente.

Vi sono dei legami di **Van Der Waals tra i piani** debolissimi che si rompono facilmente.

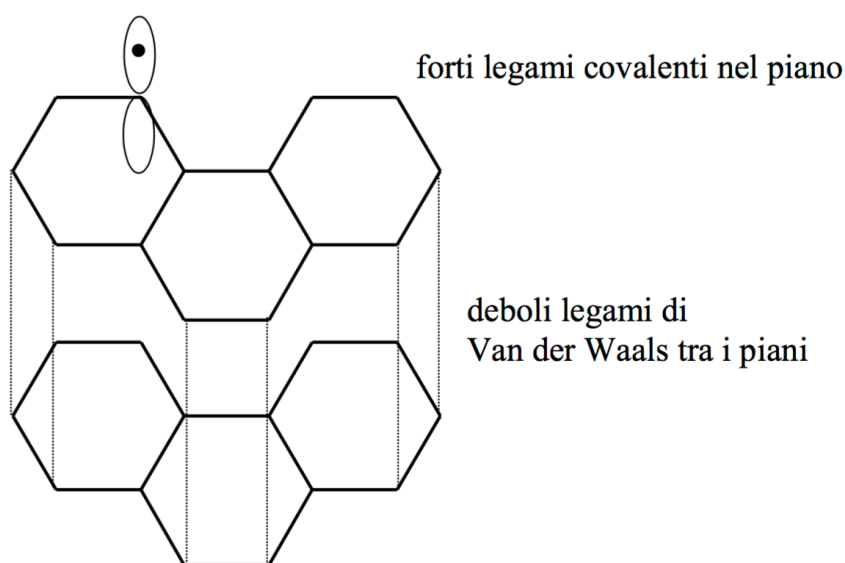
### C-GRAFITE

(uno degli stati allotropici del carbonio)

C ibridati **sp<sup>2</sup>**

3 legami  $\sigma$  nel piano con angoli di 120°

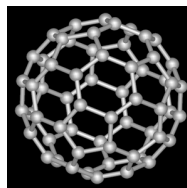
1 orbitale puro p<sub>z</sub> parzialmente occupato per ogni C



- A. **BASSISSIMA DUREZZA**
- B. **ALTO PUNTO DI FUZIONE**
- C. **ALTA SFALDABILITA' PIANI**
- D. **ALTISSIMA CONDUCIBILITA' ELETTRICA NEI PIANI**
- E. **BASSA CONDUCIBILITA' TRA I PIANI**

## SOLIDI MOLECOLARI

*Solidi costituiti da un insieme di molecole legate tra loro da deboli interazioni tipo legame a idrogeno o Van der Waals. I legami all'interno delle singole molecole possono non essere deboli.*



Legami **ibridati sp<sup>2</sup>**, con sigma distorti che **si chiudono a gabbia**.

## SOLIDI IONICI

- A. **BASSA DUREZZA**
- B. **BASSISSIMI PUNTI DI FUSIONE**
- C. **ALTA VOLATILITA'**
- D. **BASSISSIMA CONDUCIBILITA' ELETTRICA**

*Solidi costituiti da un insieme di ioni legati tra loro con **forti** legami di natura elettrostatica.*

Un cristallo ionico si origina tanto più facilmente quanto minore è la sua **energia di reticolo** (massima stabilità), in corrispondenza **alla massima energia reticolare liberata**.

- A. **MEDIA DUREZZA E ALTA FRAGILITA'**
- B. **ALTO PUNTO DI FUSIONE**
- C. **BASSA VOLATILITA'**
- D. **BASSISSIMA CONDUCIBILITA' SOLIDO**
- E. **ALTA CONDUCIBILITA' FUSO**

## SOLIDI METALLICI

*Solidi costituiti da un insieme di atomi legati tra loro con **legami metallici, ad energia variabile***

*La disposizione degli atomi nel reticolo, **geometricamente la più compatta possibile**, origina **solidi ad alta densità***

- A. **P.FUSIONE VARIABILE (-40° -> 3000C°)**
- B. **BASSA VOLATILITA'**
- C. **ELEVATA MALLEABILITA' E DUTTILITA'**
- D. **ALTA CONDUCIBILITA' ELETTRICA E TERMICA**

## ALLOTROPIA

*Si definisce allotropia il fenomeno per cui un elemento si **presenta in forme diverse**, dette allotropiche, differenti o per il **modo con cui gli atomi si legano** tra loro ( C - diamante, C - grafite, C - fullerene), o per il **numero di atomi** costituenti le unità molecolari (ossigeno O<sub>2</sub>, ozono O<sub>3</sub>).*

TIPICA **DEGLI ELEMENTI**, NON DEI COMPOSTI

## POLIMORFISMO

*Il termine polimorfismo in mineralogia indica la possibilità che una stessa sostanza si presenti in **forme cristalline diverse***

### POLIMORFISMO ELEMENTARE

**S8 monoclinico e S8 ortorombico;**

### POLIMORFISMO POLIATOMICO

CaCO<sub>3</sub>

*romboedrico (calcite)*

*ortorombico (aragonite)*

*esagonale (vaterite).*

## ISOMORFISMO

*Fenomeno per cui elementi composti chimici diversi originano strutture classificabili nello stesso sistema cristallino.*

### SISTEMA CUBICO

NaCl (salgemma) e PbS (galena)

C - diamante e ZnS (sfalerite)

# Equilibrio tra fasi

## DIAGRAMMA DI STATO o FASE

Diagramma che, in funzione di opportune **variabili fisiche T-P** rappresenta lo stato di equilibrio fisico di un sistema

## FASE

Porzione di materia **chimicamente e fisicamente omogenea** in ogni suo punto.

## REGOLA DELLE FASI

Gibbs 1875

“Il grado di **varianza o libertà** ( $V$ ) di un sistema è uguale al numero dei **componenti chimici indipendenti** ( $n$ ) aumentato del numero **dei fattori fisici attivi** ( $f$ ) e diminuito delle **fasi contemporaneamente presenti** ( $\Phi$ )”

$$V = n + f - \Phi$$

### **N INDIVIDUI CHIMICI**

Minimo numero di **individui chimici (elementi o composti)** indicando la percentuale dei quali si può descrivere in modo completo la composizione di tutte le fasi presenti nel sistema

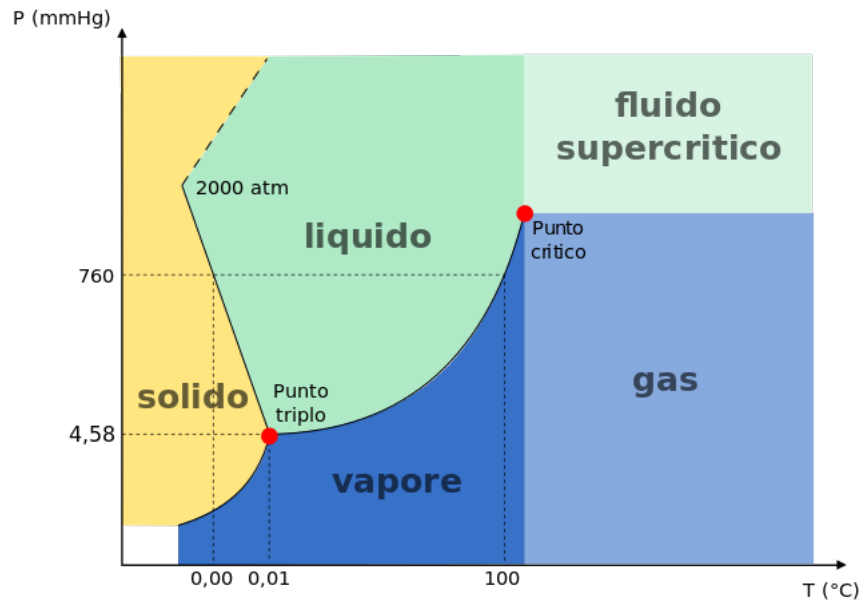
### **F**

grandezze fisiche una cui variazione **influisce sugli equilibri** che si stabiliscono nel sistema (T sempre, P solo se gli equilibri avvengono con  $\Delta V = 0$ )

### **V**

numero di variabili il cui valore può venire modificato in modo indipendente senza distruggere l'equilibrio, cioè mantenendo inalterato il numero delle fasi presenti

## DIAGRAMMA STATO H<sub>2</sub>O



**LE LINEE SONO CURVE POCO CONCAVE O CONVESSE**

### STADIO SUPERCRITICO

Un fluido si dice essere in uno stato supercritico quando si trova in condizioni di  $T > T_c$  e  $P > P_c$ . In queste condizioni le proprietà del fluido sono in **parte analoghe a quelle di un liquido in parte di un gas**.

### T<sub>3</sub> PUNTO TRIPLO

Nel punto triplo convivono i 3 stati dell'acqua.  $\Delta V$ , ovvero la varianza, ovvero i gradi di libertà del sistema, sono nulli: **esiste un'unica coppia di valori PT** che realizza questo stato.

### CURVA SOLIDO LIQUIDO

L'acqua è l'**unico caso** in cui il volume aumenta con temperature vicine a quelle di solidificazione.

### 3 CAMPI MONOFASICI

#### 1 PUNTO TRIPLO

#### 3 CURVE BIFASICHE

### TC TEMPERATURA CRITICA

Sopra  $T_c$  H<sub>2</sub>O è gas ideale, quindi è **impossibile liquefarlo**. **Ogni curva ha una TC che interrompe la retta**.

- |    |                     |                    |
|----|---------------------|--------------------|
| •1 | $V = 1 + 2 - 2 = 1$ | punto MONOVARIANTE |
| •2 | $V = 1 + 2 - 1 = 2$ | punto BIVARIANTE   |
| •3 | $V = 1 + 2 - 3 = 0$ | punto INVARIANTE   |

### MONOVARIANTE (SOLIDO + LIQUIDO)

Determino P o T, l'altro è determinato.

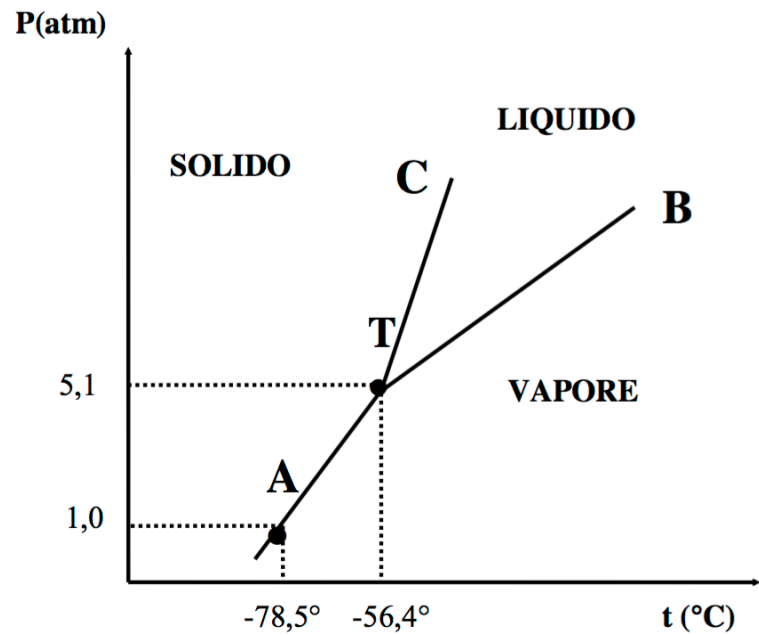
### CAMPO MONOFASICO (GAS)

Infinite coppie **PT**

### INVARIANTE O P.TRIPLO (COESISTENZA 3 STATI)

Le 3 fasi coesistono per valori precisi di PT

DIAGRAMMA DI STATO della  $\text{CO}_2$



## VELOCITA' DI REAZIONE

*“Variazione temporale della **concentrazione** delle sostanze reagenti in una reazione.”*

## TEORIA DEGLI URTI

- A. **NATURA E CONCENTRAZIONE DEI REAGENTI**
- B. **TEMPERATURA**
- C. **PRESENZA DI CATALIZZATORI**
- D. **STATO DI SUDDIVISIONE REAGENTI**

*“Una reazione può avvenire solo quando le **molecole dei reagenti si urtano** e la sua velocità dipende dall’energia di tali urti e dalla frazione di questi che risulta **efficace** ai fini della reazione”*

- A. **FATTORE ENERGETICO**  
L'energia media deve essere sufficiente.
- B. **FATTORE STERICO**  
L'orientazione reciproca deve essere ottimale

**++ REAGENTI → ++ Urti efficaci → ++ Velocità**

## EQUAZIONE CINETICA

$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$$

### K **VELOCITA' SPECIFICA DI REAZIONE**

La velocità diminuisce sensibilmente con la diminuzione della concentrazione dei reagenti. **T=cost**



a e alfa, b e beta **quasi necessariamente sono uguali**, non sempre. Essi sono determinati **unicamente in via sperimentale** e si dicono **ordini parziali di reazione**.

### **ORDINE DI REAZIONE**

Somma delle potenze delle concentrazioni,

## TEMPERATURA NON COSTANTE

*“Un aumento di temperatura di circa 10° raddoppia o triplica la velocità di reazione.”*

**J.Van't Hoff**

## EQUAZIONE DI ARRHENIUS

$$k = ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

### ENERGIA DI ATTIVAZIONE $E_a$

Indipendente da P,T,Concentrazione.

### FATTORE DI FREQUENZA $a$

Tiene conto della **frequenza degli urti** e della loro efficacia, sulla base dell'orientazione reciproca delle molecole reagenti. Dipende da **fattori sterici**

**R=8,31 J/K mol**

### TEORIA DEGLI URTI

Una reazione puo' avere luogo a condizione che le molecole reagenti si urtino con un'**energia cinetica media** almeno pari all'energia di attivazione della reazione  **$E_a$** .



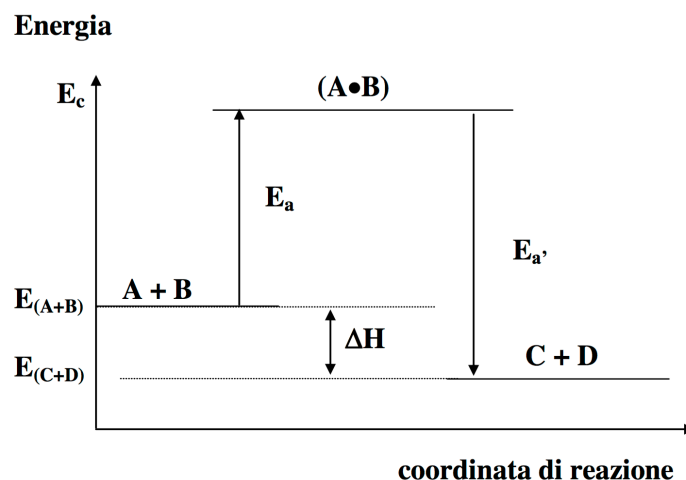
## ENERGIA DI ATTIVAZIONE

“ **Sovrappiù di energia** delle molecole reagenti, rispetto alla loro energia cinetica media, necessario per potersi trasformare nei prodotti di reazione”



### STATO DI TRANSIZIONE o COMPLESSO ATTIVATO

(A•B) è lo stato intermedio del sistema, al quale corrisponde un'energia massima.



$$\begin{cases} H < 0 & \text{esotermica} \\ H > 0 & \text{endotermica} \end{cases}$$

### ENERGIA DI ATTIVAZIONE $E_{a'}$

L'energia di attivazione della **reazione inversa** e viene liberata, nella formazione di C+D, dal complesso attivato

## CATALISI

Fenomeno chimico-fisico che **aumenta o diminuisce la velocità** di una reazione chimica.  
**POSITIVA E NEGATIVA**

### FASE CHIMICA

Porzione di materia chimicamente e fisicamente omogenea in ogni suo punto

#### A. OMOGENEA

I reagenti ed il catalizzatore costituiscono un'**unica fase**.

#### B. ETEROGENEA

I reagenti ed il catalizzatore costituiscono **più di una fase**.

#### 1. POSITIVA

La **diminuzione di  $E_a$**  porta all'**aumento della velocità** di reazione.

#### 2. NEGATIVA

L'**aumento di  $E_a$**  porta alla **diminuzione della velocità** di reazione.

## CATALIZZATORE

Sostanza in grado di **influenzare la velocità** di una reazione chimica pur senza prendervi parte e che presenta le seguenti caratteristiche.

### PRENDE PARTE ALLA REAZIONE NON IN MODO STECHIOMETRICO.

#### A. RIMANTE INALTERATO

#### B. QUANTITA' TRASCURABILE

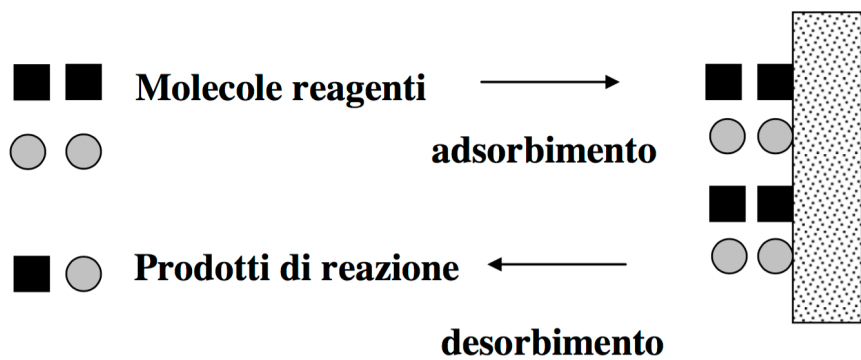
#### C. MODIFICA LA VELOCITA'

Ma non può rendere possibile una reazione  
**TERMODINAMICAMENTE IMPOSSIBILE.**

#### D. NON INFLUENZA EQUILIBRIO CHIMICO

## CATALISI ETEROGENEA

I più comuni catalizzatori eterogenei sono costituiti da solidi porosi o finemente polverizzati che vengono utilizzati per controllare reazioni in fase gassosa o in fase liquida



Le molecole dei reagenti, **legandosi alla superficie** del catalizzatore, **indeboliscono i propri legami** e possono così prendere parte, più facilmente, ad una reazione con un'altra molecola

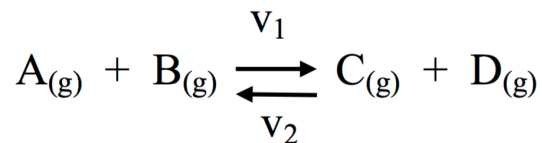
### ADSORBIMENTO

Reazione elettrostatica debole tramite legami di Wander Waals, forze di London.

I catalizzatori possono **inattivarsi** in seguito al processo di **avvelenamento** che consiste nell'**adsorbimento di una molecola sulla superficie** catalitica tale da inibirne l'attività superficiale

**I metalli pesanti**, come ad esempio il piombo, sono **potenti veleni** di alcuni catalizzatori eterogenei

## EQUILIBRIO CHIMICO



Per definizione, la reazione diretta è quella a sinistra, quella inversa a sinistra.

$$v_1 = k_1 [A] [B] \quad \text{reazione diretta}$$

$$v_2 = k_2 [C] [D] \quad \text{reazione inversa}$$

$$t = t_0 \quad A + B \quad v_1 \propto [A] [B] \quad v_2 = 0$$

$$t = t_1 \quad A + B + C + D \quad v_1 \text{ diminuisce} \quad v_2 \text{ aumenta}$$

$$t = t_{eq} \quad A + B + C + D \quad v_1 = v_2$$

## EQUILIBRIO DINAMICO

Le due velocità si eguagliano significa che è stata raggiunta la condizione di equilibrio dinamico

## LEGGE D'AZIONE DI MASSA

Quando le due velocità, rispettivamente della **reazione diretta** e **quella inversa**, raggiungono lo stesso valore ad una temperatura **T detta d'equilibrio**, la reazione si trova **all'equilibrio**.

$$K(T) = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$K(T) = \frac{V_{inv}}{V_{dir}}$$

“All’equilibrio, a **temperatura costante**, è costante il rapporto tra il **prodotto delle concentrazioni molari** dei **prodotti** di reazione e quello dei **reagenti**, elevate ad un **esponente** uguale al corrispettivo **coefficiente di reazione**”

### K(T) PICCOLA

Reazione che favorisce i **reagenti**

### K(T) INTERMEDIA

Reazione che favorisce i **prodotti**

### K(T) GRANDE

Reazione **equilibrata**

## EQUILIBRIO IN FASE GASSOSA

Nel caso di un **equilibrio in fase gassosa** è utile esprimere la costante di equilibrio in funzione delle **pressioni parziali** dei reagenti e dei prodotti

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

Dato un sistema all'equilibrio, se **si sottrae** uno dei componenti, l'equilibrio **si sposterà dalla parte della sostanza sottratta**, mentre **aggiungendone uno**, l'equilibrio **si sposterà dalla parte opposta a quella della sostanza aggiunta**

## RELAZIONE K<sub>p</sub> K<sub>c</sub>

Per la legge di **Dalton** il volume dei gas è uguale.

$$K(P) = \frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b} = \frac{[P \cdot x_c]^c [P \cdot x_d]^d}{[P \cdot x_a]^a [P \cdot x_b]^b} (RT)^{-\Delta n}$$

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{P}{RT} = \frac{n}{V}$$

$$K_c = K_p (RT)^{-(c+d-a-b)} = K_p (RT)^{-\Delta n}$$

Se  $\Delta n = 0$   $K_c = K_p$  (entrambe adimensionate)

Se  $\Delta n \neq 0$   $K_c \neq K_p$  (entrambe dimensionate)

In un equilibrio chimico, un **aumento della temperatura** favorisce la **reazione endotermica**, mentre una **diminuzione** della temperatura favorisce quella **esotermica**.  
Vedi esempi schede

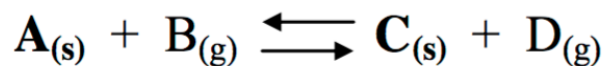
## PRINCIPIO DI LE CATÉLIER-BRAUN

*“Perturbando le condizioni di equilibrio di un sistema, esso **tenderà a spostarsi dall'equilibrio** in modo da **opporsi a tale perturbazione**”*

### CATALIZZATORE NON SPOSTA L'EQUILIBRIO

La posizione dell'equilibrio **non è influenzata dalla presenza di un catalizzatore**; esso infatti può solo favorire il raggiungimento di un equilibrio stabile, aumentando la velocità con cui il sistema chimico giunge a tale condizione

## EQUILIBRIO ETEROGENEO



All'equilibrio dinamico  $v_1 = v_2$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} = K_c'$$

Poiché A e C sono solidi, **le concentrazioni dei rispettivi vapori** [A] e [C] risultano costanti a temperatura costante e quindi anche il rapporto [C] / [A] è costante ed è uguale a  $k'$ .  
Le molecole che **evaporano dal solido** sono trascurabili.

**IL SOLIDO E' IN EQUILIBRIO COL SUO VAPORE.**

$$k' \frac{[D]}{[B]} = K_c' \quad \frac{K_c'}{k'} = K_c = \frac{[D]}{[B]}$$

$$K_p = \frac{p_D}{p_B}$$

**TRASCURO I SOLIDI**

## FUNZIONE DI STATO

Si definisce **FUNZIONE DI STATO** una variabile il cui valore dipende solo dallo **stato iniziale e finale** del sistema e non dal cammino percorso nella trasformazione effettuata. Sono funzioni di stato, ad esempio  $P, V, T, E(U), H, G, S...$

## ENERGIA INTERNA

$U$

Con **ENERGIA INTERNA  $E(U)$** , esprimibile in Joule, si definisce l'**energia complessiva** del sistema in funzione del suo stato chimico fisico, esprimibile come variazione finita

$$\Delta E(\Delta U) = E_2(U_2) - E_1(U_1)$$

### EX. VARIAZIONE EU

trasformazione dei reagenti nei prodotti di una reazione chimica o relativa ad un cambiamento di stato

## ENTALPIA DI REAZIONE

$H$

Con **ENTALPIA DI REAZIONE  $H$** , esprimibile in Joule, si definisce il **calore ceduto o assorbito a  $P$  e  $T$  costanti** dal sistema, ad esempio nel corso di una reazione chimica o di una trasformazione fisica, espresso come variazione tra lo stato finale (2) e quello iniziale (1)

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

$\Delta H > 0$  Endotermica

$\Delta H < 0$  Esotermica

## ENTROPIA

$S$

La grandezza termodinamica **ENTROPIA  $S$** , esprimibile in **JouleK<sup>-1</sup> mole<sup>-1</sup>**, misura il grado di disordine di un sistema

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

## ENERGIA LIBERA DI GIBBS

$G$

**ENERGIA LIBERA di Gibbs  $G$** , esprimibile in **Joule/Mole**, indica la **quantità di energia del sistema** disponibile per compiere, in condizioni **isotermobariche**, del **lavoro utile**.

**ENERGIA POTENZIALE IN MECCANICA**

Indicazione della **possibilità**, per il sistema, **di compiere una trasformazione spontanea**.

PRIMO PRINCIPIO  
DELLA  
TERMODINAMICA

L'energia non può essere né creata né distrutta, ma solamente **trasformata da una forma all'altra**, cioè per il sistema considerato varrà l'espressione:

$$\Delta U = Q - L$$

SECONDO PRINCIPIO  
DELLA  
TERMODINAMICA

Durante una trasformazione spontanea l'universo (sistema + ambiente) tende **verso uno stato di maggior disordine**, corrispondente a

$$\Delta S > 0$$

TERZO PRINCIPIO  
TERMODINAMICA

L'entropia di una **sostanza cristallina pura e perfetta** si annulla alla temperatura dello **zero assoluto**

$$\Delta S(0K, \text{cristallo}) = 0$$

STATO  
STANDARD

**1 ATM e 25\***

Le funzioni vengono calcolate con questi parametri

ENERGIE DI  
FORMAZIONE

$$\Delta H_f^\circ \text{ e } \Delta G_f^\circ$$

Sono rispettivamente **entalpie e energie libere di formazione standard**, ovvero quelle associate alla **reazione di formazione di una mole di sostanza in condizioni standard** a partire degli elementi puri.

**PER CONVENZIONE**

Le variazioni di entalpie di formazione **degli elementi** sono, per convenzione, **uguali a zero**

TRASFORMAZIONI  
SPONTANEE

La formazione dei prodotti è favorita rispetto ai reagenti

$$\Delta H < 0$$

$$\Delta S > 0$$

**Localmente le cose possono cambiare**, ma universalmente questo vale sempre.

**SOLIDI CRISTALLINI** MINIMA ENERGIA  
**MATERIA GASSOSA** MASSIMO DISORDINE  
**Compromesso** tra i due stati.



## LEGAME FUNZIONI DI STATO

$$\begin{cases} \Delta E(\Delta U) = \Delta H - \Delta n \cdot RT \\ S = \frac{\Delta Q}{T} \\ G = \Delta H - T\Delta S \end{cases}$$

## REAZIONE CHIMICA

Nel corso di una reazione chimica, **a seconda del valore assunto dal  $\Delta G$**  del sistema reagente, si potranno avere i seguenti tre casi:

$\Delta G < 0$

**REAZIONE SPONTANEA** favorente i prodotti.

$\Delta G = 0$

**EQUILIBRIO**

$\Delta G > 0$

**REAZIONE IMPOSSIBILE** favorente i reagenti

### DIPENDENZA $\Delta G$

Il  $\Delta G$  di una reazione **dipende dallo stato fisico di reagenti e prodotti**, dalla temperatura e dalla pressione alle quali si trova il sistema reagente e corrisponde a:

$$\Delta G = \sum \Delta G_{f \text{ prodotti}} - \sum \Delta G_{f \text{ reagenti}}$$

$\Delta S^\circ$		$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$
$\Delta H^\circ < 0$ spontaneità a ogni T $\Delta S^\circ > 0$	$\Delta H^\circ > 0$ spontaneità ad alte T $\Delta S^\circ > 0$	
$\Delta H^\circ < 0$ spontaneità a basse T $\Delta S^\circ < 0$	$\Delta H^\circ > 0$ spontaneità nulla $\Delta S^\circ < 0$	$\Delta H^\circ$

## TERMODINAMICA

*Parte della chimica che ha lo scopo di determinare e studiare gli scambi di calore in una reazione chimica o in un processo chimico-fisico come la solubilizzazione o l'evaporazione.*

ENDOTERMIA  
ESOTERMIA

REAZIONE ENDOTERMICA :

a P costante      $\Delta H > 0$

a V costante      $\Delta E(\Delta U) > 0$

REAZIONE ESOTERMICA :

a P costante      $\Delta H < 0$

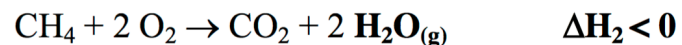
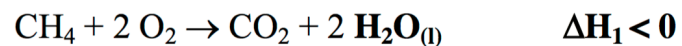
a V costante      $\Delta E(\Delta U) < 0$

Data **una reazione esotermica A -> B** ( $\Delta H < 0$ ) la reazione  
inversa **B -> A risulta essere endotermica** ( $\Delta H > 0$ )

L'effetto termico di una reazione dipende da:

1. **CONDIZIONI FISICHE**
2. **TEMPERATURA**
3. **CONDIZIONI (V e P)**

COMBUSTIONE  
METANO



ENTALPIA DI  
VAPORIZZAZIONE

Dal confronto tra le variazioni di entalpia si ha che

$$\Delta H_1 > \Delta H_2$$

dove  $\Delta H_1 - \Delta H_2$  è l' **entalpia di vaporizzazione** dell'  $\text{H}_2\text{O}$

RELAZIONE TRA  $\Delta E(\Delta U)$  E  $\Delta H$  DI UNA REAZIONE

$$\Delta E(\Delta U) = Q + W$$

Quando la reazione avviene con variazione di volume la variazione di moli (gassose tra reagenti e prodotti) risulta **diversa da zero**

$$\Delta n \neq 0$$

$$W = -P\Delta V$$

Poichè vi è **espansione di volume**.  
Immagino che il **gas sia perfetto** e che sia da una pressione di **1 atm** e applico l'equazione dei gas perfetti

$$V_1 = (n_1 RT)/P \quad V_2 = (n_2 RT)/P \quad \Delta V = (n_2 - n_1) (RT/P)$$

L'equazione dei gas quindi diventa

$$P\Delta V = \Delta n RT$$

Applicando il primo PTD

$$\begin{cases} \Delta E = Q + W \\ Q = \Delta H \\ W = -P\Delta V \\ P\Delta V = \Delta N(RT) \end{cases}$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta N(RT)$$

Ricordando  $R = 8,31 \text{ J/K} \cdot \text{Mol}$

Se la reazione avviene **senza variazione di volume**

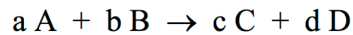
$$\Delta U = \Delta H$$

## LEGGE DI HESS

*"Il  $\Delta H$  di una reazione è pari alla somma dei  $\Delta H$  delle reazioni parziali in cui essa può venire decomposta"*

### POSTULATO DI CALCOLO

*"Il  $\Delta H$  di una qualunque reazione è uguale alla **somma delle entalpie di formazione dei prodotti meno la somma delle entalpie di formazione dei reagenti**"*



$$\Delta H_{\text{reaz}} = (c \Delta H_f C + d \Delta H_f D) - (a \Delta H_f A + b \Delta H_f B)$$

$$1) \quad \text{reagenti} \longrightarrow \text{elementi} = -\Sigma \Delta H_f \text{ reagenti}$$

$$2) \quad \text{elementi} \longrightarrow \text{prodotti} = +\Sigma \Delta H_f \text{ prodotti}$$

### PERCHE'?

E' una **FN. DI STATO** il cui valore **dipende solo dallo stato iniziale e finale** del sistema e non dal cammino percorso nella trasformazione effettuata.

**Termodinamicamente posso scegliere la strada che voglio** per arrivare ai prodotti: immagino che i reagenti, idealmente, **diventino elementi** spezzando i legami chimici: Ecco **poichè vi è il segno - nella sommatoria dei reagenti.**

Gli elementi **ricombinati mi danno i prodotti: ecco il segno +.**

**Dai reagenti passo ai prodotti idealmente.**

## OSSIDORIDUZIONI

In chimica, con il termine ossidoriduzione o redox si descrivono tutte quelle reazioni chimiche in cui **cambia il numero di ossidazione degli atomi**, cioè tutte le reazioni in cui si ha uno **scambio di elettroni** da una specie chimica ad un'altra.

**IL RIDUCENTE PERDE ELETTRONI E SI OSSIDA  
L'OSSIDANTE ACQUISTA ELETTRONI E SI RIDUCE**

### PILA

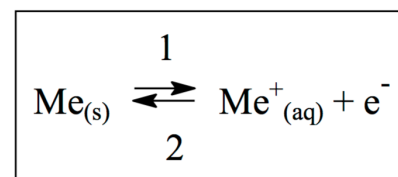
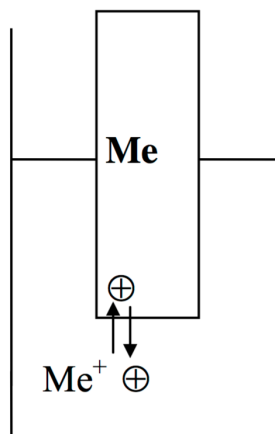
$\Delta G < 0$  REDOX SPONTANEA  $\Rightarrow e^-$

### CELLA ELETTROLITICA

$\Delta G > 0$  REDOX NON SPONTANEA  $\Rightarrow -e^-$

## POTENZIALE DI ELETTRODO

E



DOPPIO STRATO (+) (-)  
all'interfaccia elettrodo-soluzione

### FENOMENO

Immergo una **lamina di metallo Me** in una **soluzione contenente i suoi ioni** positivi (esempio un sale)

### REAZIONE

Se inizialmente prevale la **reazione 1**, la **lamina metallica si carica negativamente** (eccesso di elettroni), mentre la soluzione assume carica positiva (eccesso ioni metallici); se viceversa prevale la reazione 2 **la lamina metallica si carica positivamente**, mentre la soluzione assume carica negativa

### MISURA

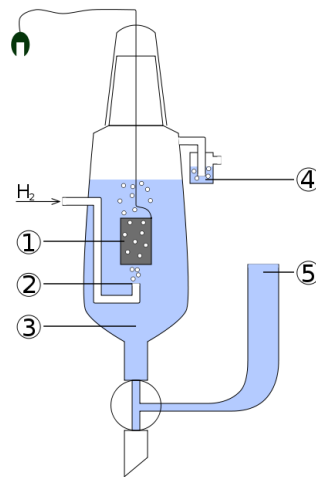
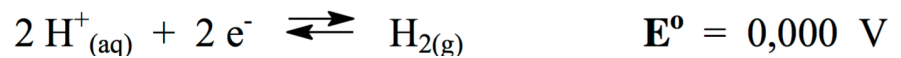
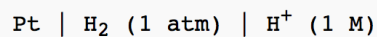
Misurato in confronto all'elettrodo standard a idrogeno.

## DEFINIZIONE

In elettrochimica, il potenziale di elettrodo corrisponde alla **forza elettromotrice fornita da una cella galvanica** costituita da un elettrodo standard a **idrogeno e dall'elettrodo** di cui si vuole misurare il potenziale di elettrodo.

## ELETTRODO STANDARD

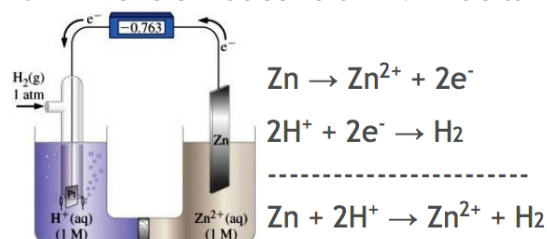
Costruttivamente è formato da un **cilindro cavo di platino** platinato, platino ricoperto da un deposito di platino spugnoso per aumentarne la superficie specifica, immerso in una soluzione **1 M in ioni  $H^+$  ( $HCl$  1 M)** e sul quale viene fatto **gorgogliare idrogeno gassoso** alla pressione di **1 atm**.



## ESEMPIO

Supponiamo di collegare un elettrodo standard ad idrogeno con un elettrodo formato da una **lamina di zinco immersa in una soluzione 1M dei suoi ioni** (coppia redox  $Zn^{2+}/Zn$ ).

Il **pH della soluzione catodica aumenta gradualmente**: ciò significa che lo zinco si ossida a  $Zn^{2+}$  **cedendo elettroni agli ioni  $H^+$**  che si riducono a  $H_2$ .  $\Rightarrow \Delta V = -0,76$



## SERIE ELETTROCHIMICA DEGLI ELEMENTI

Si definisce **SERIE ELETTROCHIMICA DEGLI ELEMENTI** la seguente serie di potenziali di riduzione standard, ordinati secondo i valori di **E° crescente**

Semireazione di riduzione	E° (volt)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{Li}_{(\text{s})}$	-3,045
$\text{K}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{K}_{(\text{s})}$	-2,925
$\text{Ba}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Ba}_{(\text{s})}$	-2,906
$\text{Ca}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Ca}_{(\text{s})}$	-2,869
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{Na}_{(\text{s})}$	-2,711
$\text{Mg}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Mg}_{(\text{s})}$	-2,375
$\text{Al}^{+++} + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{Al}_{(\text{s})}$	-1,660
$\text{Mn}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Mn}_{(\text{s})}$	-1,180
$\text{Cr}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cr}_{(\text{s})}$	-0,910
$\text{Zn}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,763
$\text{Cr}^{+++} + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{Cr}_{(\text{s})}$	-0,740
$\text{Fe}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,440
$\text{Cd}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cd}_{(\text{s})}$	-0,403
$\text{Co}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Co}_{(\text{s})}$	-0,280
$\text{Ni}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}$	-0,250
$\text{Sn}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Sn}_{(\text{s})}$	-0,140
$\text{Pb}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Pb}_{(\text{s})}$	-0,126
<b><math>2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}</math></b>	<b>0,000</b>
$\text{Cu}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,337
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$	+0,521
$\text{I}_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{I}^-_{(\text{aq})}$	+0,535
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \Rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$	+0,799
$\text{Hg}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Hg}_{(\text{s})}$	+0,855
$\text{Br}_{2(\text{l})} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{Br}^-_{(\text{aq})}$	+1,065
$\text{Pt}^{++} + 2\text{e}^- \Rightarrow \text{Pt}_{(\text{s})}$	+1,200
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,360
$\text{Au}^{+++} + 3\text{e}^- \Rightarrow \text{Au}_{(\text{s})}$	+1,500
$\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- \Rightarrow 2\text{F}^-_{(\text{aq})}$	+2,870

### POSITIVA E°

Nonmetalli

### MEDIO-NULLA E°

Metalli di transizione

### NEGATIVA E°

Migliori metalli (alcalino, alcalino-terrosi)

## LEGGE DI NERNST

$$E = E^{\circ} \pm \frac{RT}{nF} \log_e [Ione^{n\pm}]$$

R = 8,314 J/(Mol\*K)

T = 298K

F = 96500 C/Mol

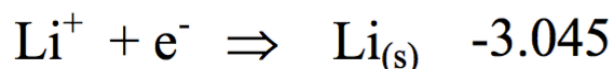
Con questi fattori costanti

$$E = E^{\circ} \pm \frac{0,059}{n} \log_{10} [Ione^{n\pm}]$$

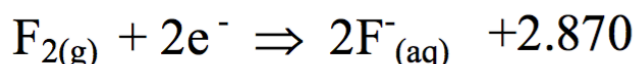
### SIGNIFICATO E

E indica la tendenza dell'elemento ad assumere la forma ionica.

Se l'elemento è un **metallo** ( → **catione** ) tale tendenza è **tanto maggiore quanto minore è E**

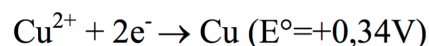
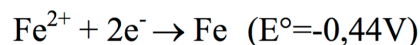
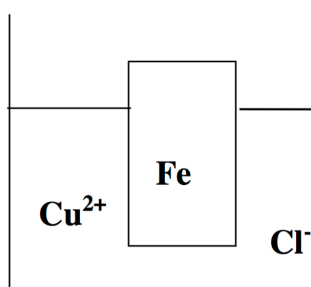


Se l'elemento è un **non metallo** ( → **anione** ) tale tendenza è **tanto maggiore quanto maggiore è E**



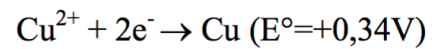
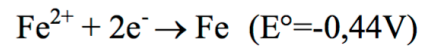
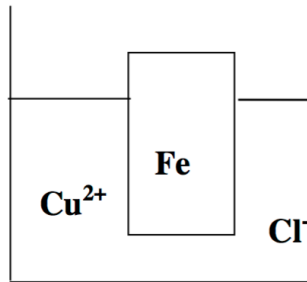
Poiché E rappresenta un potenziale di riduzione, **maggiore è il suo valore, maggiore è la stabilità della forma ridotta**

### ESEMPIO APPLICATIVO



Dal confronto tra i potenziali standard (**EoCu > EoFe**) si deduce che il **Fe** (Eo minore) ha maggior **tendenza del Cu** (Eo maggiore) ad **assumere forma ionica, e quindi ad ossidarsi**

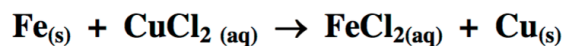




Dal confronto tra i potenziali standard ( $E^\circ_{\text{Cu}} > E^\circ_{\text{Fe}}$ ) si deduce che il **Fe** ( $E^\circ$  minore) ha maggior tendenza del **Cu** ( $E^\circ$  maggiore) ad assumere forma ionica, e quindi ad **ossidarsi**

$\text{Fe}_{(\text{s})}$  = RIDUCENTE (riduce  $\text{Cu}^{2+}$ , ossidandosi a  $\text{Fe}^{2+}$ )

$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  = OSSIDANTE (ossida Fe, riducendosi a Cu)



Un metallo meno nobile ( $E^\circ$  **minore**) viene sempre ossidato da una soluzione di ioni di un metallo più nobile ( $E^\circ$  **maggiore**)

## LA CHIAVE DI VOLTA

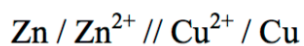
Un metallo che **precede l'idrogeno** nella serie elettrochimica reagisce con gli **acidi sviluppando H<sub>2</sub>**

Un metallo che **segue l'idrogeno** nella serie elettrochimica (se reagisce) non dà questa reazione (Reagisce o non sviluppa idrogeno)

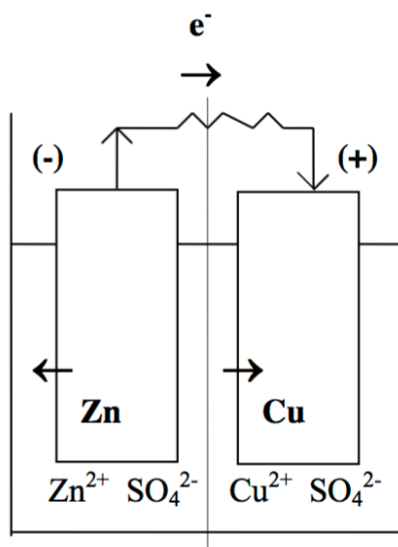
## PILA ELETTROCHIMICA

Accoppiando in modo opportuno due sistemi **Me – Soluzione** si ottiene un dispositivo elettrochimico (pila) in grado di trasformare l'energia chimica del sistema in energia elettrica

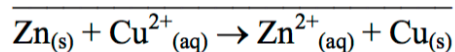
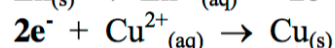
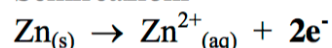
**PILA DANIELL** (a due semielementi **Zn** e **Cu**)  
(1820)



SCHEMA della PILA

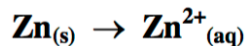


Semielezioni

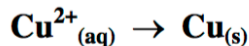


REAZIONE  
complessiva della pila

Reazione di ossidazione : l'elettrodo di Zn si consuma



Reazione di riduzione : la soluzione di  $\text{Cu}^{2+}$  si diluisce



### SCHEMA PILA DA SAPERE

Gli elettroni vanno sempre da anodo a catodo

### OSSIDAZIONE ANODICA

### RIDUZIONE CATODICA

**f.e.m. =  $\Delta V$  tra gli elettrodi =  $\Delta E$**

**$\Delta E = E$  (metallo più nobile) -  $E$  (metallo meno nobile)**

In una pila Daniell quando  $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Zn}^{2+}] = 1 \text{ g ione/litro}$   
a  $25^{\circ}\text{C}$  (condizioni standard).....

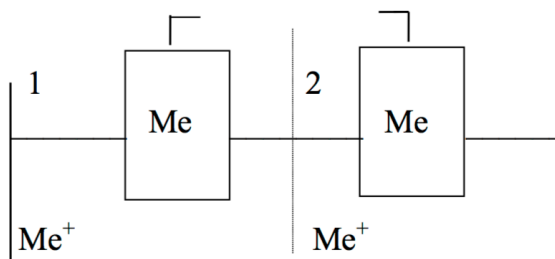
$$E = E^{\circ}_{\text{Cu}} - E^{\circ}_{\text{Zn}}$$

$$E = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V}$$

FEM  
FORZA  
ELETTROMOTRICE

## PILE A CONCENTRAZIONE

Differiscono nella concentrazione ionica in soluzione del metallo.



$$[\text{Me}^+]_1 \neq [\text{Me}^+]_2$$

$$E_1 = E^\circ + (0,059/n) \log [\text{Me}^+]_1$$

$$E_2 = E^\circ + (0,059/n) \log [\text{Me}^+]_2$$

$$\begin{aligned} \text{f.e.m.} &= E_1 - E_2 = (0,059/n) \log [\text{Me}^+]_1 - (0,059/n) \log [\text{Me}^+]_2 = \\ &= (0,059/n) \log ([\text{Me}^+]_1 / [\text{Me}^+]_2) \end{aligned}$$

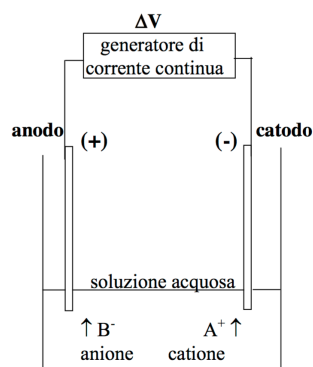
La forza elettromotrice si annulla (la **pila è scarica**) quando  $[\text{Me}^+]_1 = [\text{Me}^+]_2$

### PONTE SALINO

Garantisce l'**elettroneutralità delle due soluzioni**. Esso è costituito da un tubo ad U contenente una **soluzione molto concentrata di un elettrolita forte** come ad esempio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  che, dissociandosi in ioni  $\text{Na}^+$  ed  $\text{SO}_4^{2-}$  fornisce ioni  $\text{Na}^+$  alla soluzione catodica e ioni  $\text{SO}_4^{2-}$  alla soluzione anodica.

## ELETTROLISI

Applicando ad un elettrolita AB dissociato nei propri ioni una corrente elettrica continua, è possibile far **avvenire reazioni chimiche non spontanee** con trasformazione di energia elettrica in energia chimica



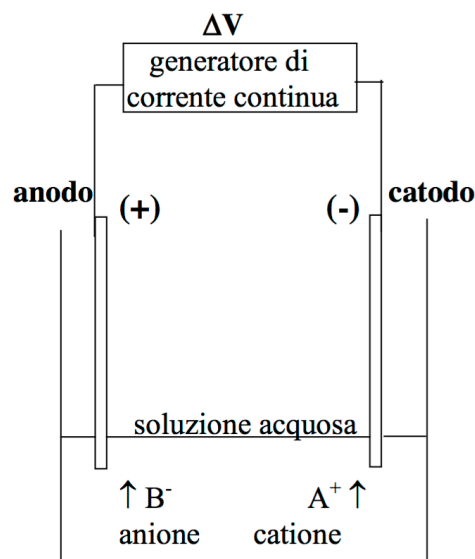
## ELETTROLISI

*L'elettrolisi è un processo che consiste nello svolgimento di trasformazioni chimiche non spontanee grazie all'apporto di energia elettrica;*

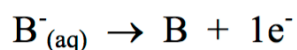
Si ha quindi la **conversione dell'energia elettrica in energia chimica**. Il processo teorico **inverso dell'elettrolisi è la generazione di energia elettrica attraverso una pila**; la pila infatti **produce energia elettrica sfruttando trasformazioni chimiche**, mentre **l'elettrolisi sfrutta l'energia elettrica per fare avvenire trasformazioni chimiche**. Il processo di produzione di energia elettrica in una pila è un processo spontaneo, mentre il processo di elettrolisi non avviene spontaneamente (infatti è necessario fornire dall'esterno energia elettrica al sistema perché il processo possa avvenire).

Per applicazione di una **corrente elettrica continua**, subiscono **dissociazione elettrolitica** tutte quelle sostanze che, in soluzione o fuse, si **scompongono in ioni**, ossia **gli acidi, le basi, i sali e l'acqua**.

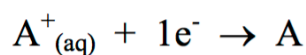
*Andodo: positivo in elettrolisi - negativo in pila  
Catodo: negativo in elettrolisi - positivo in pila*



### ossidazione anodica

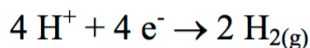


### riduzione catodica

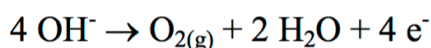


## ELETTROLISI dell' ACQUA

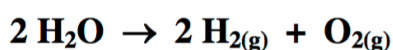
**Reazioni di scarica** degli ioni  $H^+$  e  $OH^-$



**riduzione catodica**

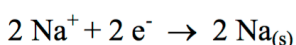


**ossidazione anodica**

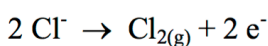


In assenza di solvente è possibile realizzare elettrolisi  
**portando a fusione l'elettrolita.**

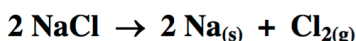
Posso innescare elettrolisi con **solidi ionici a temperature alte**,  
esempio con NaCl



**riduzione catodica**



**ossidazione anodica**



## LEGGI DI FARADAY

### PRIMA LLEGGE

La quantità di **sostanza scaricata** agli elettrodi è **proporzionale** alla **quantità di elettricità** che ha attraversato la cella elettrolitica.

### SECONDA LEGGE

A parità di quantità di elettricità che ha attraversato la cella, si scaricano agli elettrodi **quantità di sostanza proporzionali ai rispettivi P.E.**

## FARAD

*Al passaggio di 96487 Coulomb, corrispondente ad 1  
**Faraday**, si scarica, a ciascun elettrodo, **1g eq di sostanza**.*

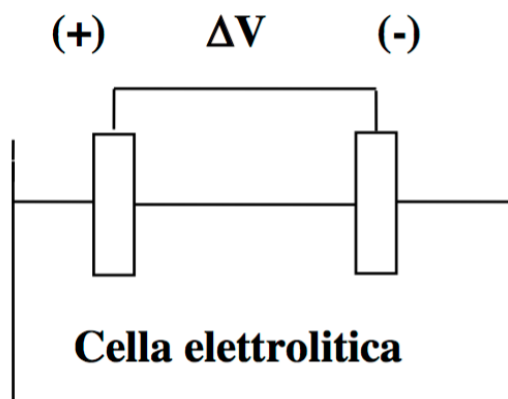
$$1 F = 96500 C.$$

## NA IN ELETTROCHIMICA

Per uno **ione metallico monovalente  $A^+$** , P.E., P.A. coincidono.  
In 1g atomo di A è contenuto **1 NA di atomi di A**, cioè **1 NA di ioni  $A^+$**  che, riducendosi ad A, consumano **1 NA di  $e^-$**  (la cui carica unitaria è pari a  $1,602 \times 10^{-19} C$ )

$$NA = \frac{96487}{1,602} 10^{-19} = 6,02 \cdot 10^{23}$$

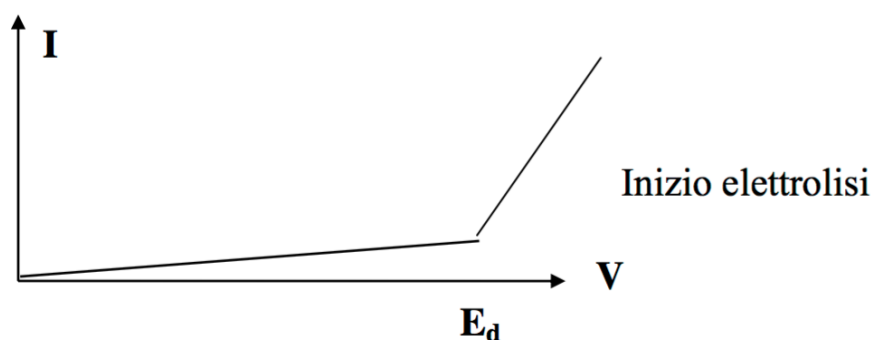
## TENSIONE DI DECOMPOSIZIONE



$$E_d = E_{anione} - E_{catione}$$

Applicando una **differenza di potenziale maggiore o uguale alla tensione di decomposizione** la cella elettrolitica inizia a funzionare. **E' UNA DDP**

La tensione è dovuta alla temporanea formazione di una pila a gas (**H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup> // Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>**)



### **V < E<sub>d</sub>**

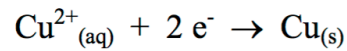
L'elettrolisi avviene in modo non apprezzabile, a causa di un **"effetto pila"** (H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>//Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>) che genera una **debole forza controelettromotrice**

### **V > E<sub>d</sub>**

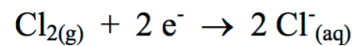
L'elettrolisi avviene con **notevole passaggio di corrente** e con sensibile sviluppo di H<sub>2</sub>(g) al catodo e di Cl<sub>2</sub>(g) all'anodo

## ESEMPIO ELETTROLISI

Durante l'elettrolisi di una soluzione acquosa di un sale, ad esempio  $\text{CuCl}_2$ , il potenziale standard  $E^\circ$  del  $\text{Cu}^{2+}$ , che si scarica al catodo (per **riduzione catodica**), coincide con il **POTENZIALE DI RIDUZIONE** della semireazione di riduzione

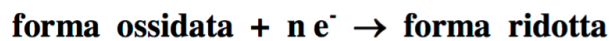


mentre l'  $E^\circ$  del  $\text{Cl}^-$ , che si scarica all'anodo (per **ossidazione anodica**), coincide con il **POTENZIALE DI RIDUZIONE** della semireazione di riduzione



**cambiato di segno!!!**

Per convenzione tutte le semireazioni vengono riportate come **semireazioni di riduzione** secondo lo schema



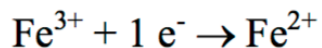
Quando in una cella elettrolitica sono **presenti più cationi e più anioni**, durante l'elettrolisi si scaricano per primi i **cationi con potenziale effettivo E maggiore** e gli **anioni con potenziale effettivo E minore**

## CALCOLO POTENZIALI REDOX

### LEGGE DI NERST

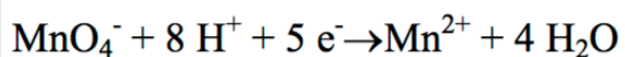
$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log_{10} \frac{[OX]}{[RDX]}$$

N= DELTA(e)



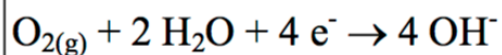
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{redox}} \text{ della coppia } \text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} =$$

$$= E^{\circ} + (0,059/1) \log_{10} [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$



$$E_{\text{MnO}_4^{-}/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{redox}} \text{ della coppia } \text{MnO}_4^{-} / \text{Mn}^{2+} =$$

$$= E^{\circ} + (0,059/5) \log_{10} [\text{MnO}_4^{-}] [\text{H}^{+}]^8 / [\text{Mn}^{2+}]$$



$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^{-}} = E_{\text{redox}} \text{ della coppia } \text{O}_2 / \text{OH}^{-} =$$

$$= E^{\circ} + (0,059/4) \log_{10} (p_{\text{O}_2} / [\text{OH}^{-}]^4)$$

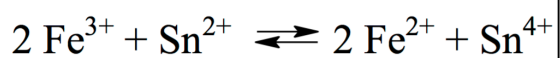
I coefficienti nelle semireazioni diventano esponenti nelle concentrazioni.

Se la sostanza è gassosa indico la pressione parziale.



## REDOX

Il **confronto tra i potenziali di ossidoriduzione** permette di definire **il verso spontaneo di una reazione**: ad esempio per la reazione, considerata per semplicità in condizioni standard.

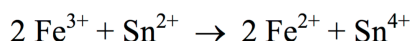


quale specie ionica si comporta da **ossidante** e quale da **riducente**?



Essendo  **$E^\circ\text{Fe} > E^\circ\text{Sn}$**  il ferro ha maggiore tendenza ad assumere la forma ridotta rispetto allo stagno e la reazione **avviene spontaneamente da sinistra verso destra**

Alla stessa conclusione è possibile pervenire ricordando che una reazione chimica redox **è sempre uguale alla somma delle reazioni parziali di ossidazione e riduzione**



$$E_{\text{totale}} = \Sigma (E_1 + E_2) = \Sigma (E_1^\circ + E_2^\circ) = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ V}$$

**$E_t > 0$  SPONTANEA DA SX A DX**

**$E_t > 0$  NON SPONTANEA DA DX A SX**

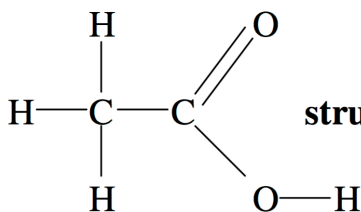
## FORMULA

### FORMULA CHIMICA

$C_2H_4O_2$  **bruta** (composizione qualitativa, quantitativa e P.M. del composto)

$CH_3COOH$  **razionale** (gruppo funzionale)

ACIDO ACETICO o ETANOICO



**strutturale** (geometria molecolare)

La maggior parte dei lagami in **chimica organica sono covalenti**.

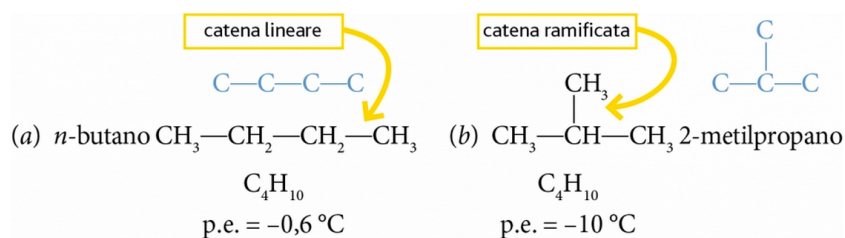
## Isomeria

“Due composti sono isomeri se hanno la stessa formula bruta ma una disposizione spaziale differente (**differente formula di struttura**)”

### ISOMERIE DI STRUTTURA

#### CATENA

Gli atomi si legano in strutture ramificate differenti



#### POSIZIONE

Anelli aromatici **orto-meta-para**

GRUPPO FUNZIONALE

OTTICA

GEOMETRICA (STEREO)

Avendo formula bruta uguale, presentano **gruppi funzionalmente diversi**

Se una molecola contiene un **carbonio chirale** (4 diversi R) possiede degli **enantiomeri simmetrici**. Essi **polarizzano la luce** in modo diverso.

### CIS-TRANS

E' necessario bloccare la rotazione.  
CIS = stessa parte; TRANS: parte opposta.

## Regole di nomenclatura

### LE REGOLE

#### A. PREFISSI

In base al numero di atomi di carbonio **in catena** aggiungo un prefisso

**met - et - prop - but - pent - es - ept**

#### B. DESINENZE

Caratteristiche gruppo funzionale

**ano - ene - ino - olo - one - ale - oico - ato**

#### C. NUMERAZIONE CATENA PRINCIPALE

Numero i C della catena più lunga che contiene il gruppo funzionale

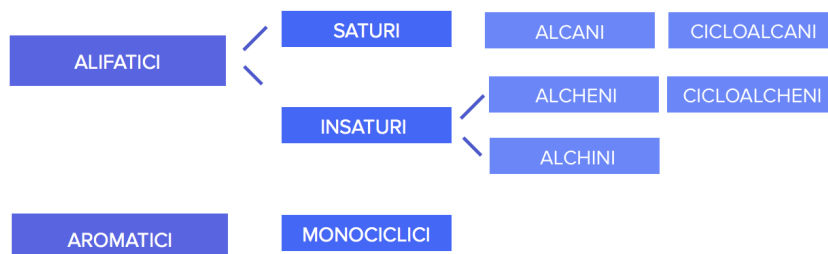
#### D. ORDINE NUMERICO

Attribuisco il numero degli atomi di carbonio in modo da attribuire alle catene secondarie il minimo numero.

	FORMULA	IBR	ALFA	CICLO	
<b>ALCANI</b>	$C_nH_{2n+2}$	sp <sup>3</sup>	108°	$C_nH_{2n}$	
<b>ALCHENI</b>	$C_nH_{2n}$	sp <sup>2</sup>	120°	$C_nH_{2n-2}$	
<b>ALCHINI</b>	$C_nH_{2n-2}$	sp	180°	$C_nH_{2n-4}$	

“Gli idrocarburi sono **composti organici** contenenti atomi di C e H, suddivisibili in varie sottocategorie.”

## CLASSIFICAZIONE



## IBRIDAZIONE

### A. ALCANI

Ibridazione **sp<sup>3</sup>** - **tutti legami SIGMA**

Sono in grado di **ruotare**

### B. ALCHENI

Ibridazione **sp<sup>2</sup>** - **SIGMA + PI**

Non sono in grado di **ruotare** - **stereoisomeria**

### C. ALCHINI

Ibridazione **sp** - **SIGMA + 2PI**

Sono in grado di **ruotare**

## ALCANI O PARAFFINE

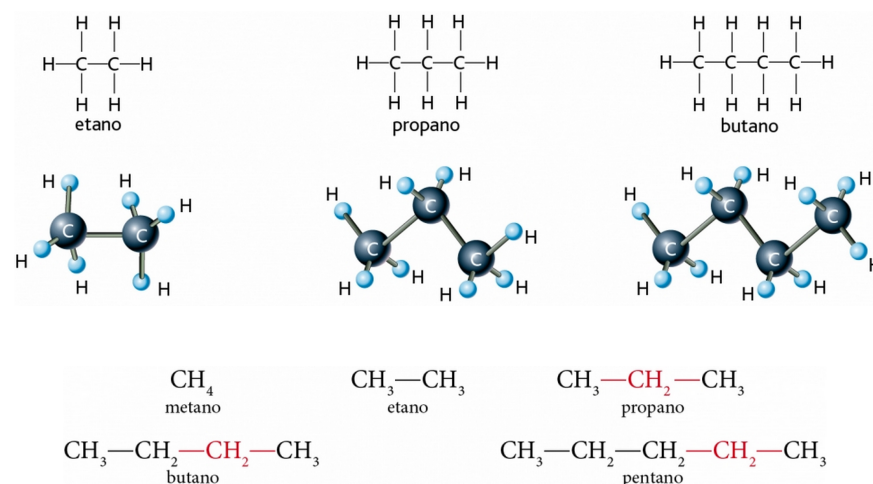
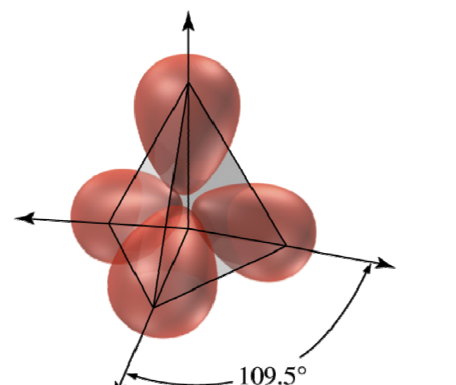
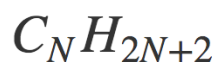
Sono una **serie omologa di idrocarburi saturi**, aventi quindi legami singoli C-C e **poco reattivi**

**APOLARI:** legami covalenti simmetrici.

**TETRAEDRICI**

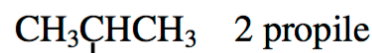
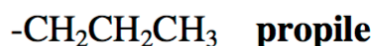
**IBRIDAZIONE SP<sup>3</sup>** solo legami SIGMA

**SERIE OMOLOGA** gruppo -CH<sub>2</sub>- detto metilene.



## RADICALI ALCHILICI

Se essi fungono da **radicali sostituenti** il suffisso -ano viene sostituito da quello **-il**.

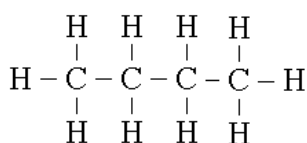
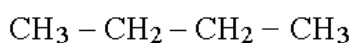
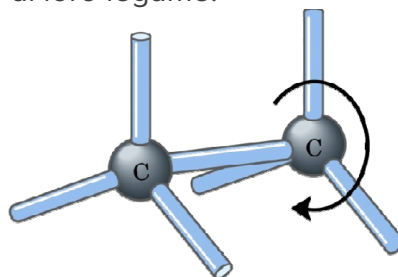


-CH <sub>3</sub>	metil
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	etil
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	propil

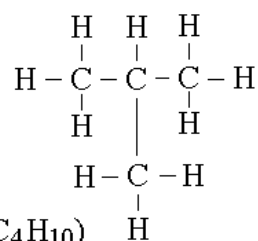
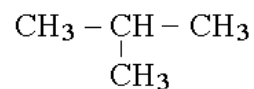
## ESEMPI ALCANI

### ISOMERI DI CONFORMAZIONE

Sono isomeri derivati dalla rotazione parziale o completa degli atomi di C intorno al loro legame.



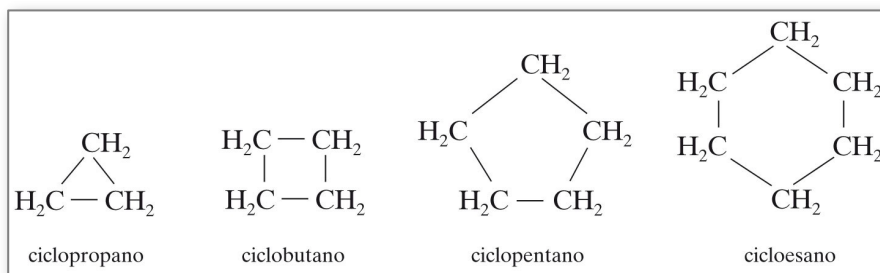
butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )



isobutano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )

Quelle riportate sono isomerie di catena

## CICLOALCANI



Sono **alcani ciclici** capaci, a partire dal propano, di **chiudere la loro catena grazie alla perdita di 2H**.

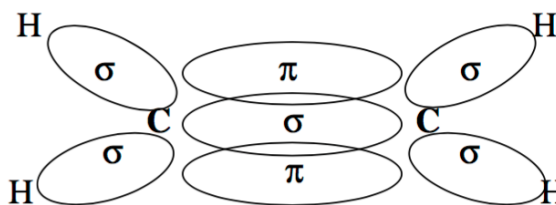
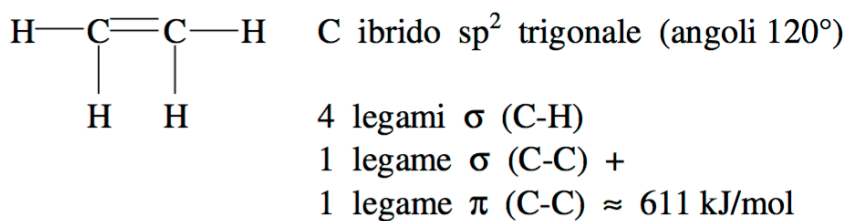
## ALCHENI

“Gli alcheni che contengono due doppi legami sono detti **DIENI**”

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	CUMULATI
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	CONIUGATI
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	ISOLATI

Il **nome di una ramificazione** in cui compare un'insaturazione termina in **-enil** o **-inil** a seconda che si tratti di un doppio o di un triplo legame.

Sono **isomeri dei cicloalcani**



## ALCHENI NOTABILI

etenile  
1-propenile

$\text{CH}_2=\text{CH}-$   $\xrightarrow{\text{vinile}}$   
 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$   $\xrightarrow{\text{allile}}$

$\text{C}_4\text{H}_8$  BUTENE

**due isomeri di posizione:**

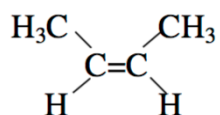
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$  1 BUTENE

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$  2 BUTENE

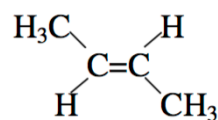
**un isomero di catena:**

$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  METILPROPENE

**due isomeri geometrici** (rotazione impedita intorno a  $\text{C}=\text{C}$ ):



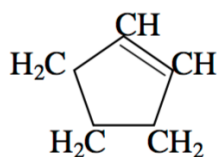
**cis 2 BUTENE**



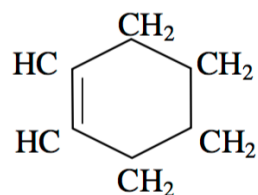
**trans 2 BUTENE**

## CICLOALCHENI

$\text{C}_5\text{H}_8$  CICLOPENTENE



$\text{C}_6\text{H}_{10}$  CICLOESENE





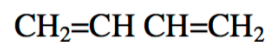
## DIENI

**DIENI** formula generale  $C_nH_{2n-2}$

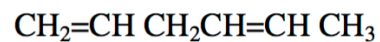
alcheni contenenti due  $C = C$  (isomeri degli alchini)



1,3 BUTADIENE



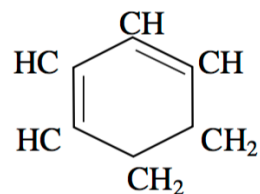
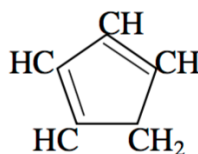
1,4 ESADIENE



## CICLODIENI



1,3 CICLOPENTADIENE

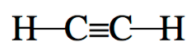


$C_6H_8$  1,3 CICLOESADIENE

## ALCHINI



ETINO (acetilene)



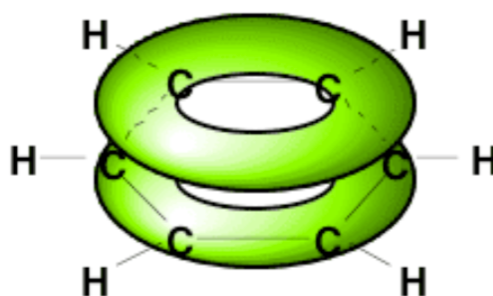
C ibrido sp digonale (angoli  $180^\circ$ )

2 legami  $\sigma$  (C-H)

1 legame  $\sigma$  (C-C) +

2 legami  $\pi$  (C-C)

“Il benzene  $C_6H_6$  è un idrocarburo aromatico.”



Secondo Kekulé e poi secondo la **teoria di risonanza**, i legami del benzene sono a **metà tra saturi e insaturi** (doppi): essi sono quindi medi tra i due con **ordine 1.5**.

Il benzene pertanto viene rappresentato come **intermedio tra due forme limite**.

I doppi legami si dicono **non localizzati e coniugati**.

Il benzene come radicale si dice **FENILE**

**BENZENE =  $3 \cdot SP^2 + P$**

Secondo la **teoria degli orbitali molecolari** la **nube** elettronica del benzene si posiziona **sopra e sotto l'anello**, conferendogli stabilità.

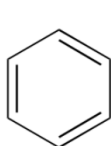
NO REAZIONI DI ADDIZIONE MA **SOSTITUZIONE**

Se al  $C_6H_6$  sottraggo un idrogeno ottengo il **fenile  $C_6H_5$**

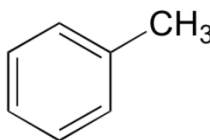
## ARENI

“Sono idrocarburi contenenti una parte sia alifatica sia aromatica.”

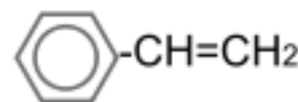
*Derivati fenil-alchilici*



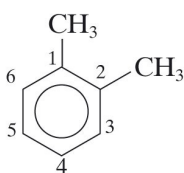
BENZENE



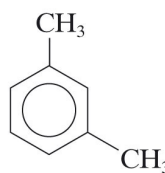
TOLUENE



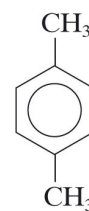
STIRENE



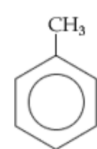
o-xilene  
(1,2-dimetilbenzene)



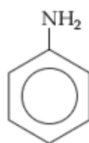
m-xilene  
(1,3-dimetilbenzene)



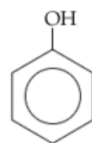
p-xilene  
(1,4-dimetilbenzene)



toluene



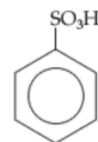
anilina



fenolo



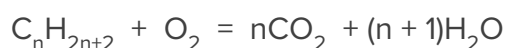
acido benzoico



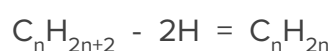
acido  
benzensolfonico

## Reazioni Alcani

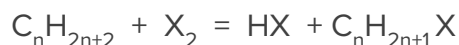
COMBUSTIONE



DEIDROGENAZIONE



SOSTITUZIONE

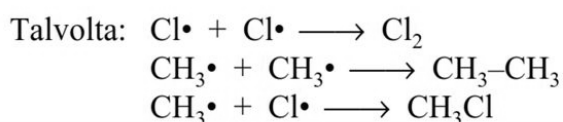
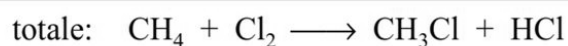


Uno o più atomi di idrogeno vengono sostituiti.  
Se si tratta di un alogeno si dice reazione di **alogenazione**.  
Avviene grazie ad input di **raggi gamma in 3 stadi**

Stadio 1:  $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Cl}\cdot$  (rottura omolitica) Iniziazione

Stadio 2: $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\cdot$	} Propagazione determina la reazione totale
Stadio 3: $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$	

migliaia di cicli = reazione a "catena"



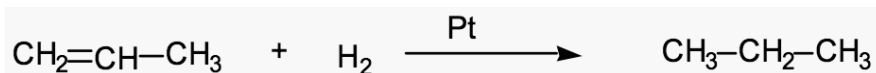
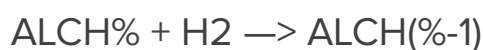
**Terminazione**  
(infrequente a causa  
della bassa [rad•])

CARATTERISTICHE

**APOLARI**  
**POCO REATTIVE**  
**STABILI**  
**INSOLUBILI**  
**GASSOSE (<C4) LIQUIDE (<C20) SOLIDE (>C20)**

# Reazione Alcheni Alchini

## IDROGENAZIONE



I prodotti preferiti sono quelli ottenuti dall'**addizione al C di ordine superiore (III > II > I)**, che comporta la formazione di un **intermedio più stabile**

## IDRATAZIONE

Un alchene addizionato ad  $\text{H}_2\text{O}$  produce un alcole.  
 $\text{H}_2\text{O}$  si **scinde in ione  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$**



## ADDIZIONE

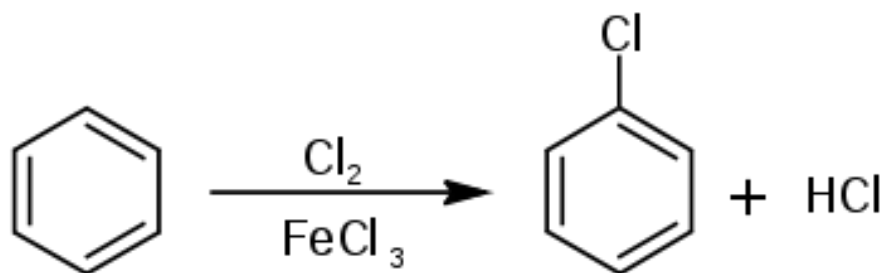
Può avvenire con molecole di **alogeni o idracidi**.  
Con gli idracidi avviene in due fasi, tramite la **formazione del carbocatione**

**ALOGENO** = ALCANO ALOGENODERIVATO

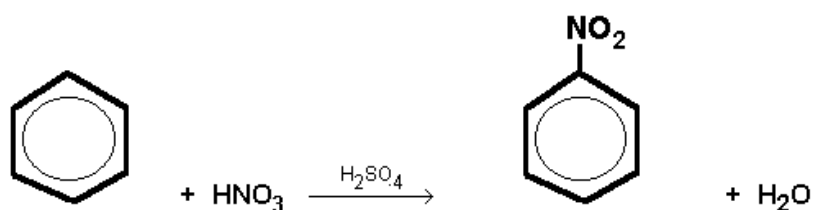
**ACIDO ALOGENIDRICO** = MISCELA DI ISOMERI ALCANO ALOGENODERIVATO

# Reazioni Aromatiche

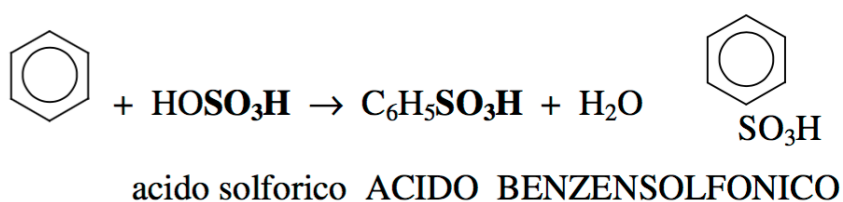
## ALOGENAZIONE



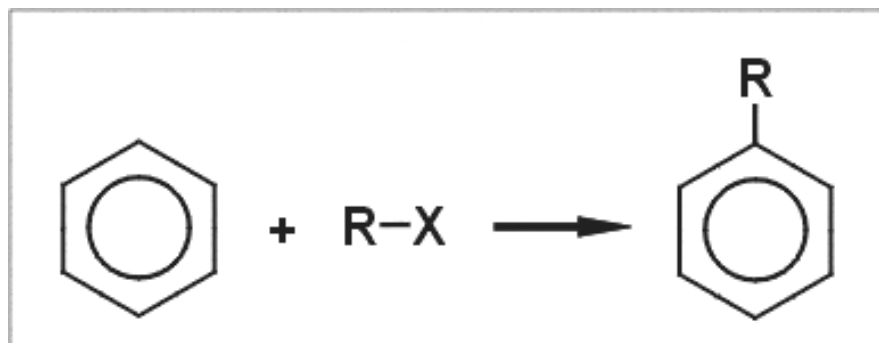
## NITRAZIONE



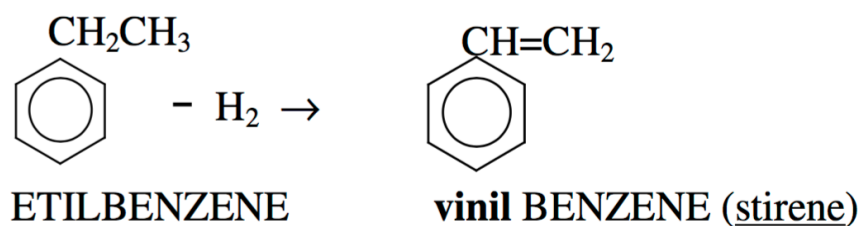
## SOLFONAZIONE



## ALCHILAZIONE

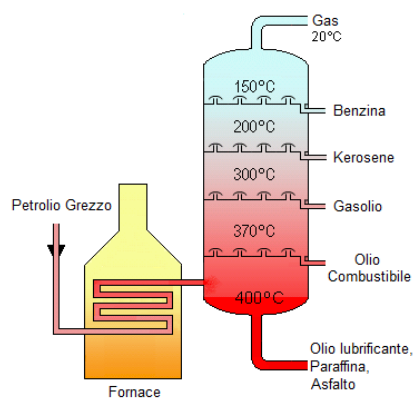


## REAZIONE DI DEIDROGENAZIONE



Si rende **insaturo il gruppo alchilico** legato al benzene

## PRODOTTI PETROLIO



Il **cracking catalitico** degli alcani (**C10-C18**) condotto in *assenza di aria*, ad *alta pressione* ( $P > 10 \text{ atm}$ ) e ad *alta temperatura* ( $400^\circ\text{C}$ ), fornisce miscele di **alcani e alcheni a catena più corta e variamente ramificata**, utilizzabili come benzine ad **alto numero di ottano**.

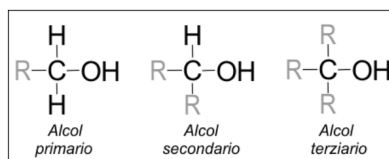
Il **reforming catalitico** degli alcani (**C6-C9**), condotto in *condizioni analoghe* alle precedenti, fornisce miscele di idrocarburi aromatici e di alcheni o ciclici o a catena ramificata, **utilizzabili ancora come benzine ad alto numero di ottano**. **CICLIZZO GLI ANELLI**

## GRUPPI FUNZIONALI

Classe	Formula generale	Gruppo funzionale	Esempio	Nome (la parte caratteristica del nome è in rosso)
alogenuri	$\text{R}-\text{X}$	alogenuro ( $-\text{X}$ )	$\text{CH}_3-\text{Cl}$	<b>clorometano</b>
alcoli	$\text{R}-\text{OH}$	ossidrile ( $-\text{OH}$ )	$\text{CH}_3-\text{OH}$	<b>metanolo</b>
eteri	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$	etere ( $-\text{O}-$ )	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$	<b>dimetiletere</b>
aldeidi	$\text{R}-\text{CHO}$	carbonile ( $-\text{C}-$ ) $\text{O}$	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	<b>etanale</b> (acetaldeide)
chetoni	$\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$	carbonile ( $-\text{C}-$ ) $\text{O}$	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	<b>propanone</b> (acetone)
acidi carbossilici	$\text{R}-\text{COOH}$	carbossile ( $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ )	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	<b>acido etanoico</b> (acido acetico)
esteri	$\text{R}-\text{COOR}'$	estere ( $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ )	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	<b>etanoato</b> di metile (acetato di metile)
ammidi	$\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$	ammidico ( $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ )	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$	<b>etanammide</b> (acetammide)
ammine primarie	$\text{R}-\text{NH}_2$	amminico ( $-\text{NH}_2$ )	$\text{CH}_3-\text{NH}_2$	<b>metilammina</b>

## ALCOLI

“Sono caratterizzati dalla presenza del **gruppo ossidrilico OH**. Il nome si ottiene sostituendo la **l** nome si ottiene sostituendo il **suffisso -olo**. **Polari e solubili**”



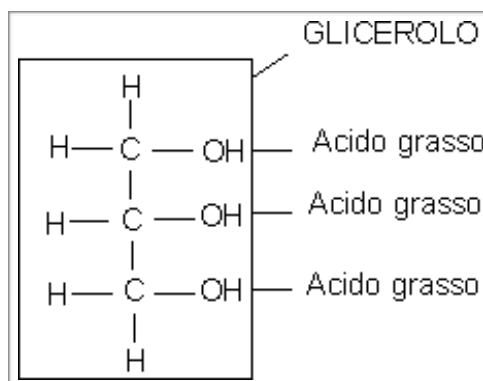
ALCOLI

FENOLI

X-ALCHILICO

X-AROMATICO

Monovalente, bivalente, in base al **numeri di gruppi OH**.  
Un alcole importante è il **glicerolo**, che addizionato a tre acidi grassi da un trigliceride.

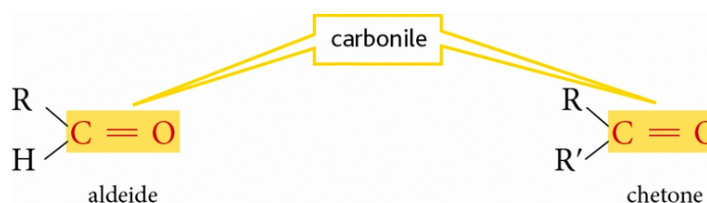


Fenoli e alcoli sono **acidi molto deboli**. A contatto con l'acqua liberano generalmente un  $\text{H}^+$  diventando **alcossidi e fenossidi**.

Al fine di creare dei **sali per reazioni di sostituzione** è necessario quindi fornire a questi **basi molto forti**.

## CHETONI E ALDEIDI



“I **chetoni** presentano un gruppo carbonile legato a **due atomi di carbonio**, mentre nelle **aldeidi** il carbonile è legato ad **almeno un atomo di H**.”



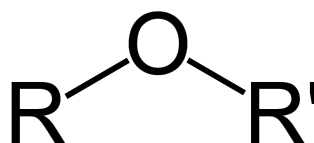
## ETERI

CHETONI		ALDEIDI	
CO		CHO	
-one -carbaldeide		-ale	
$\sigma \pi$		$\sigma \pi$	
Fortemente Polare Legami dipolo-dipolo		Fortemente Polare Legami dipolo-dipolo	
Solubili in acqua Alto PE		Solubili in acqua Alto PE	
Sempre legato ad un carbonio secondario mai alla fine della catena		Sempre legato ad un carbonio primario spesso alla fine della catena	

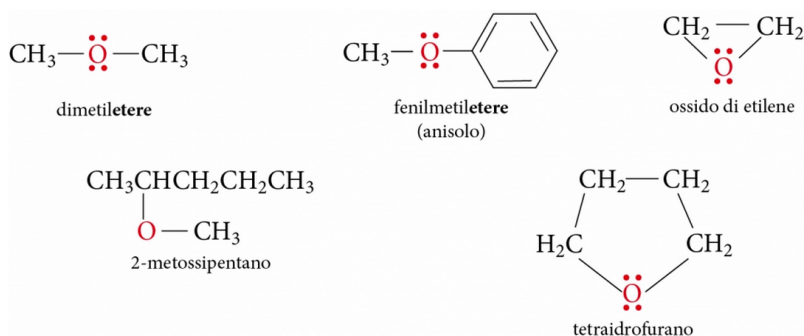
  

H—CHO	CH <sub>3</sub> —CHO	 —CHO	CH <sub>3</sub> —CO—CH <sub>3</sub>
metanale (formaldeide)	etanale (acetaldeide)	benzencarbaldeide (benzaldeide)	propanone (acetone)
CH <sub>3</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CO—CH <sub>3</sub>		 —CO—CH <sub>3</sub>	
2-pentanone (metilpropilchetone)		1-feniletanone (acetofenone)	

“Sono caratterizzati dalla presenza del **legame ponte -O-**. Il nome si ottiene aggiungendo il **suffisso -etere**.”

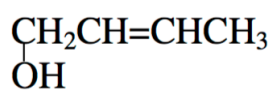
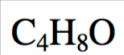


Gli eteri sono **poco polari** e ottimi solventi per estrarre sostanze organiche da foglie e semi.

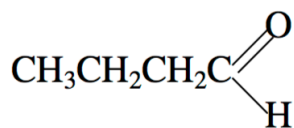




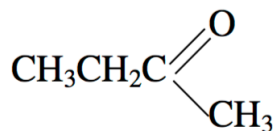
ISOMERIA DI FUNZIONE  
ESEMPIO



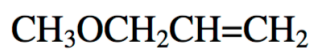
2 BUTENOLO



BUTANALE



BUTANONE



METIL allil ETERE

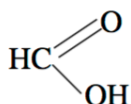
## ACIDI CARBOSSILICI

“Dalla fusione del gruppo OH e del gruppo CO nasce il carbossile **COOH** tipico degli **acidi carbossilici**. Il nome è preceduto dalla dicitura **acido** e termina col suffisso **-oico**”

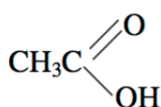
Gli acidi carbossilici tendono a formare **legami a idrogeno** intermolecolari;

Punti di **ebollizione abbastanza alti**.

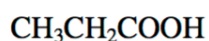
In acqua sono **solubili solo** i primi della serie.



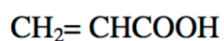
A. METANOICO (a. formico)



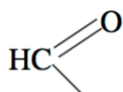
A. ETANOICO (a. acetico)



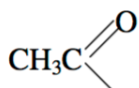
A. PROPANOICO (a. propionico)



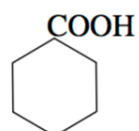
A. PROPENOICO (a. acrilico)



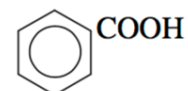
gruppo **acilico** (formile)



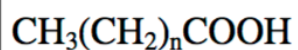
gruppo **acilico** (acetile)



A. CICLOESANOICO



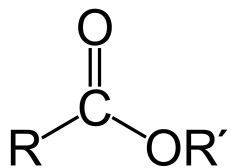
A. BENZOICO



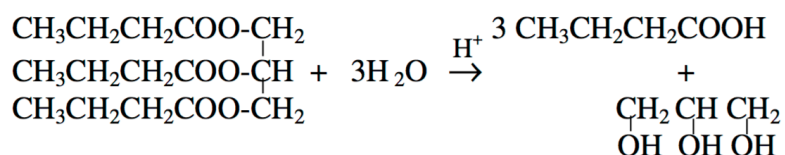
“Acidi **grassi**”  
(n ≥ 2)

“La nomenclatura degli esteri prevede la sostituzione del suffisso -oico dell'acido di partenza con il **suffisso -ato** seguito dal nome del radicale alchilico dell'alcol. “

Sono i sali profumati degli acidi carbossilici.



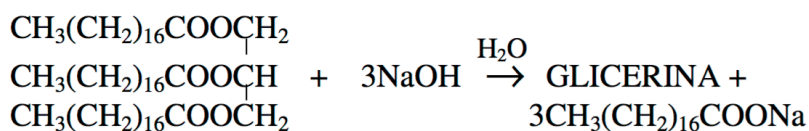
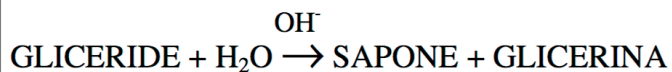
### Idrolisi acida



TRIBUTANOATO di GLICERILE  
(butirrato di glicerile)

GLICERINA

### Idrolisi basica ("saponificazione")



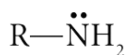
Tristearato di Glicerile  
(**gliceride**)

Stearato di Sodio  
(**sapone**)

## AMMINE

“Sono descritti come derivati dell’ammoniaca per sostituzione di uno o più legami N-H con legami N-C. si usa il **nome ammino** per il gruppo funzionale -NH<sub>2</sub>”

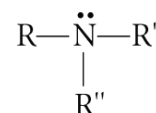
### SP<sup>3</sup> AZOTO TETRAEDRICO”



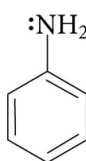
ammina primaria



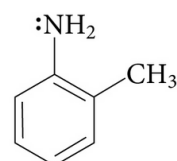
ammina secondaria



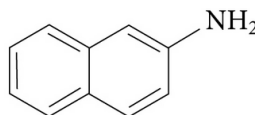
ammina terziaria



anilina

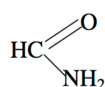


o-toluidina

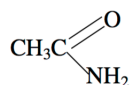


β-naftilammina (2-amminonaftalene)

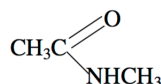
Le ammine sono **sostanze basiche** grazie alla **disponibilità della coppia elettronica** sull' N. Le ammine alifatiche hanno la stessa basicità, o poco più forte dell'NH<sub>3</sub> (K<sub>b</sub> = 1,8 x 10<sup>-5</sup>). Quelle **aromatiche** sono invece **basi più deboli** perché la coppia elettronica dell' N è condivisa con la nube elettronica dell'anello aromatico.



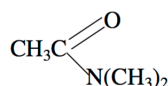
METANAMMIDE (I)  
(formammide)



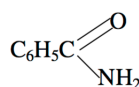
ETANAMMIDE (I)  
(acetammide)



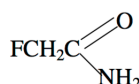
N METIL ETANAMMIDE (II)



N,N DIMETIL ETANAMMIDE (III)



BENZAMMIDE (I)

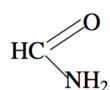
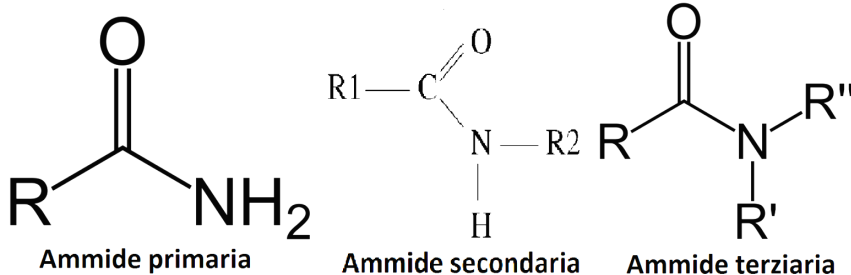


FLUORO ETANAMMIDE (I)

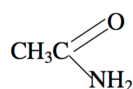
## AMMIDI

“Le ammidi costituiscono una categoria di composti organici di gruppo funzionale **RCONH<sub>2</sub>**. Sono derivati funzionali degli **acidi carbossilici** in cui l'idrossile (**-OH**) è **sostituito** con un **gruppo amminico** (-NR'R'')”

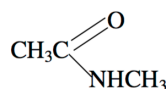
Sono **anfoteri** che si comportano sia da **basi deboli** che **acidi deboli**.



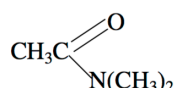
METANAMMIDE (I)  
(formammide)



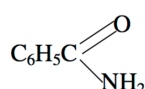
ETANAMMIDE (I)  
(acetammide)



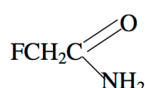
N METIL ETANAMMIDE (II)



N,N DIMETIL ETANAMMIDE (III)

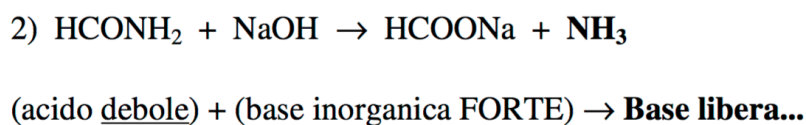
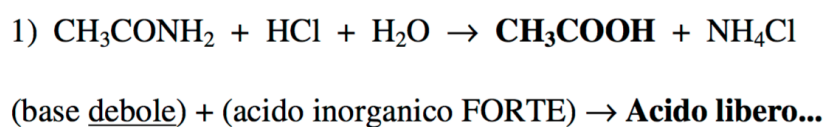


BENZAMMIDE (I)



FLUORO ETANAMMIDE (I)

### REAZIONI con acidi e basi (comportamento **anfotero**)



## POLIMERI

Si definisce polimero un **composto organico ad elevato P.M.** costituito dalla ripetizione della stessa unità semplice, detta **monomero**, derivata da molecole a basso P.M.

### COPOLIMERO

Si definisce **copolimero** un polimero costituito da monomeri diversi tra loro

#### A. POLIMERI TERMOPLASTICI

Rammollimento termico e **risolidificazione reversibile**.  
Costituiti da **catene lineari filiformi orientabili** tramite lavorazione.

#### B. POLIMERI TERMOINDURENTI

**Risolidificazione definitiva**.  
Costituiti da catene reticolate tra loro, per la presenza di **legami trasversali tra le catene**.

## GRADO DI POLIMERIZZAZIONE

Il numero di **unità ripetitive presenti nella struttura** di un polimero.  
Generalmente i PM dei polimeri variano da 5k a 200k.

## GRADO DI CRISTALLINITA'

Il rapporto (sempre minore di uno) tra la **quantità di polimero cristallino e la quantità di polimero totale**.

**A. POLIMERIZZAZIONE PER ADDIZIONE**

Non vengono eliminati atomi: la **composizione percentuale del monomero è uguale** a quella del polimero.

Il monomero deve avere **almeno un doppio legame**.

**Generalmente termoplastici**

**B. POLIMERIZZAZIONE PER CONDENSAZIONE**

Due molecole si uniscono **eliminando molecole a basso PM** (H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, HCl).

Il monomero deve avere **almeno due gruppi funzionali** agli estremi.

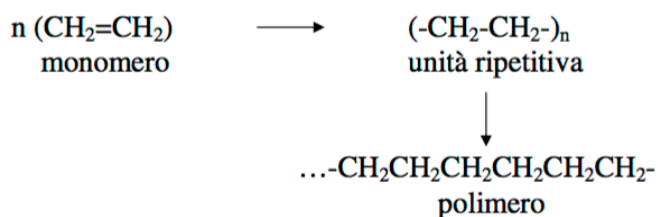
La composizione percentuale cambia

**Sia termoplastici che termoindurenti**

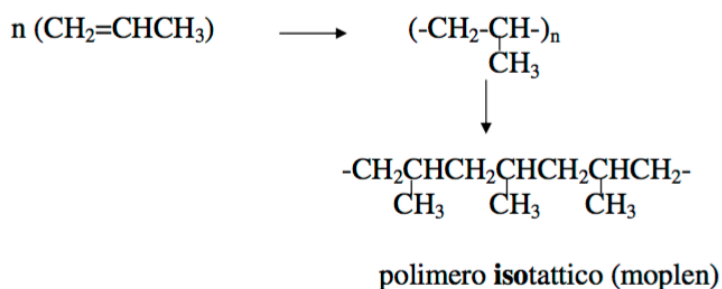
**POLIETILENE** (politene)

polimero poliolefinico termoplastico

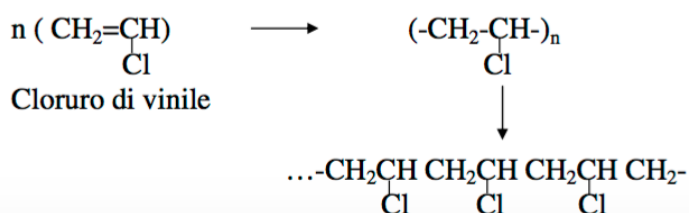
n = grado di polimerizzazione

**POLIPROPILENE**

polimero poliolefinico termoplastico

**POLIVINILCLORURO (PVC)**

polimero polivinilico termoplastico

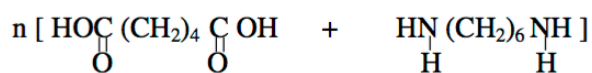






### POLIAMMIDI

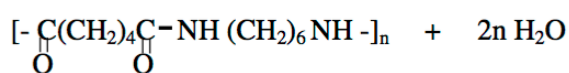
polimeri termoplastici



A. ESANDIOICO

ESAMETILENDIAMMINA

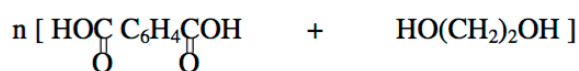
(a. adipico)



(Nailon 6,6)

### POLIESTERI

polimeri termoplastici e termoindurenti

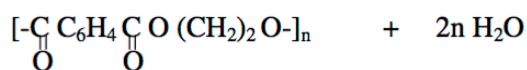


A. para BENZENDIOICO

1,2 ETANDIOLO

(a. tereftalico)

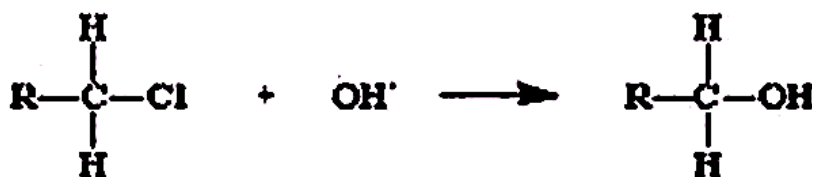
(glicole etilenico)



Polietilentereftalato (PET)

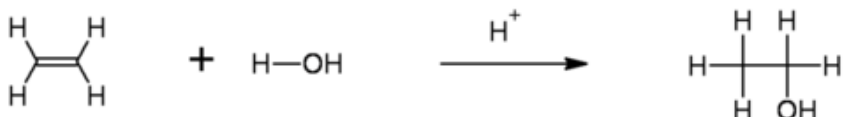
## ALOGENODERIVATI

### 1 SOSTITUZIONE NUCLEOFILA



## ALCOLI

### 1 IDRATAZIONE ALCHENI

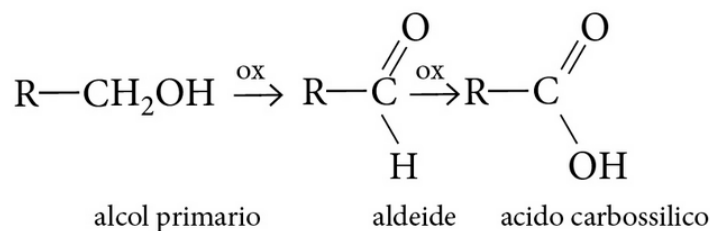


alchene

alcol etilico  
(etanolo)



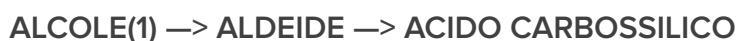
### 2 OSSIDAZIONE (PRIMARI)



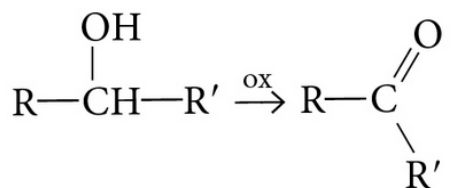
alcol primario

aldeide

acido carbossilico

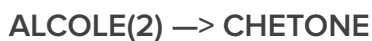


### 3 OSSIDAZIONE (SECONDARI)



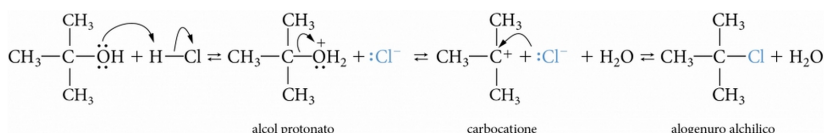
alcol secondario

chetone



Non posso ossidare un alcol terziario

### 4 ROTTURA CO SOSTITUZIONE



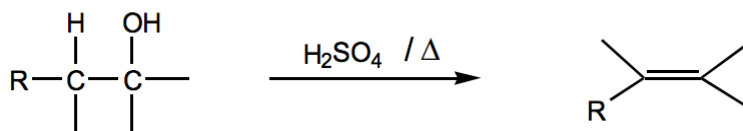
alcol protonato

carbocatione

alogenuro alchilico

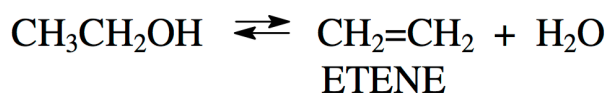


**5**  
ROTTURA CO  
ELIMINAZIONE



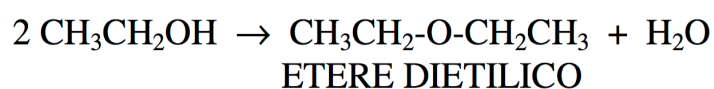
ALCOLE + ACIDO\_FORTE → ALCHENE + ACIDO\_FORTE  
Tappa intermedia con formazione **carbocatione**

**6**  
DISIDRATAZIONE  
INTRAMOLECOLARE



ALCOLE → ALCHENE + ACQUA

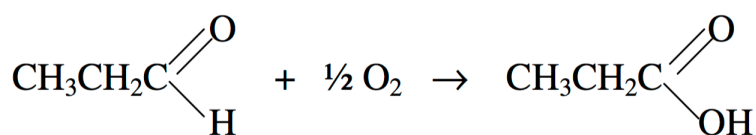
**7**  
DISIDRATAZIONE  
INTERMOLECOLARE



2ALCOLE → ETERE + ACQUA  
**Si forma un ponte ossigeno ibridato sp<sup>3</sup>**

## ALDEIDI

**1**  
OSSIDAZIONE

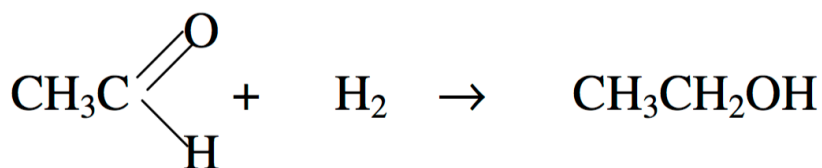


PROPANALE

ACIDO PROPANOICO

ALDEIDE + OSSIGENO → ACIDO CARBOSSILICO

**2**  
RIDUZIONE



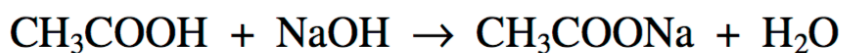
ETANALE

ETANOLO

ALDEIDE + H<sub>2</sub> → ALCOLE

## ACIDI CARBOSSILICI

**1**  
NEUTRALIZZAZIONE

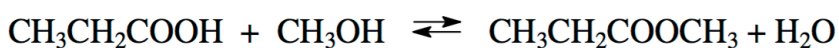


a. **acetico**

**acetato di sodio**



**2**  
ESTERIFICAZIONE



A. **PROPANOICO**

**PROPANOATO DI METILE**

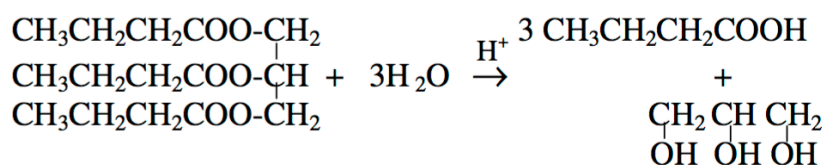


**ESTERI**

**1**  
PREPARAZIONE



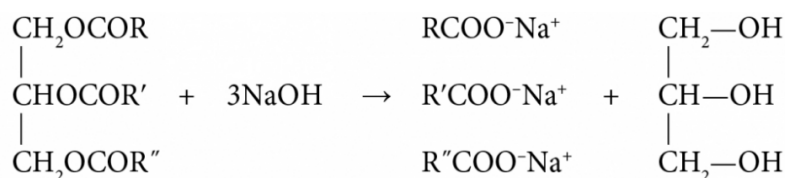
**2**  
IDROLISI ACIDA



TRIBUTANOATO di GLICERILE  
(butirrato di glicerile)

GLICERINA

**3**  
IDROLISI BASICA  
SAPONIFICAZIONE



## Note finali

---

Alcuni dei contenuti presenti nelle seguenti dispense sono stati liberamente tratti dai materiali didattici disponibili al Politecnico di Torino.

Le dispense sono state elaborate dal sottoscritto come complemento allo studio e non intendono in alcun modo sostituire la completezza dei libri di testo e delle lezioni dalle quali sono state liberamente tratte.

Le dispense sono state scritte per l'esame di Chimica I dell'A.A. 2015-2016, docente Alessandro Delmastro.

E' doveroso quindi citare alcuni delle fonti da cui sono stati liberamente tratti alcune parti di esercizi e/o metodologie di soluzione:

- Alessandro Delmastro, Whiteboard e appunti del corso di Chimica I, A.A. 2015-2016.