

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

ATTENZIONE

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

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

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

→ INTRODUZIONE

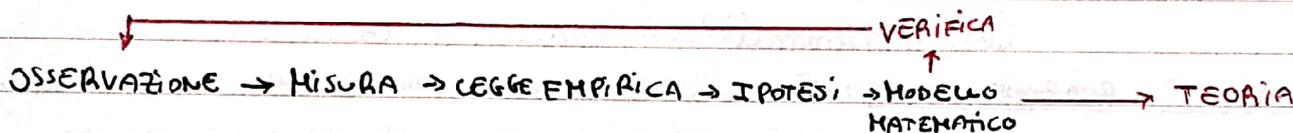
deg

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

nell'ELETTRONICA è fondamentale per:

- I) la COMPrensione a livello molecolare delle PROPRIETÀ dei MATERIALI
- II) PROGETTAZIONE, scelta dei materiali in funzione del loro utilizzo e il loro corretto uso tecnologico.

La chimica è una SCIENZA SPERIMENTALE:



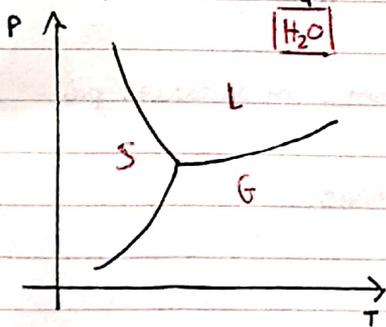
si occupa dell'analisi delle cause MICROSCOPICHE delle diverse proprietà MACROSCOPICHE che osserviamo nella MATERIA.

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

→ GLI STATI DELLA MATERIA

tutti gli elementi esistono in almeno TRE STATI di AGGREGAZIONE vale a dire Liquido, Solido e GASSOSO.

Un DIAGRAMMA di FASE (o di STATO) descrive lo stato di aggregazione in funzione di temperatura e pressione.



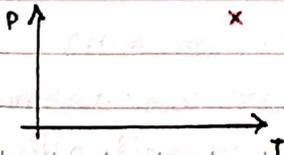
Ad un preciso punto, detto PUNTO TRIPLO, i tre stati coesistono.

Altri stati della materia sono:

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

B) CRISTALLI LIQUIDI: è un liquido con struttura ORDINATA a breve-medio raggio. Molecole che hanno proprietà per cui si orientano a breve raggio secondo DIREZIONI PREFERENZIALI. (si ordinano "a comando" e rapidamente)
(es. DISPLAY)

C) FLUIDI SUPER-CRITICI: è un gas con interazioni simili ad un liquido.
(es. CO_2 super-critica)



→ La MATERIA

def

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

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

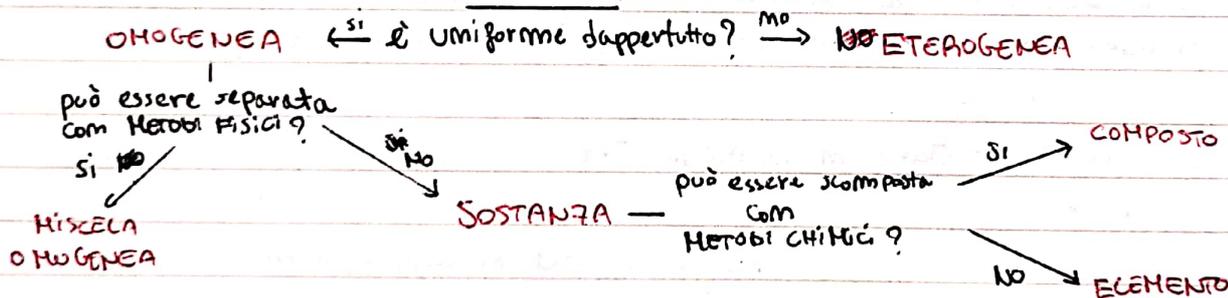
TRASFORMAZIONI FISICHE: il cambiamento NON permanente delle proprietà fisiche di una sostanza (nessuna variazione della composizione chimica) (es. fusione del ghiaccio, variano durezza, densità, etc...)

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

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

TRASFORMAZIONE o REAZIONE CHIMICA: si realizza quando una sostanza o più sostanze si convertono in una sostanza o più sostanze differenti.

MATERIA



def

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

ha nome unico e può esistere in natura in forma elementare

def

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

→ il RAPPORTO IN MASSA tra gli elementi di un composto è fisso.

def

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

→ VISIONE ATOMICA della MATERIA

→ Tutta la materia è costituita da ATOMI, le più piccole particelle di un elemento capaci di partecipare ad una reazione.

Tutti gli atomi di uno stesso elemento sono uguali mentre atomi di elementi differenti sono differenti (anche in MASSA).

→ un COMPOSTO è costituito da atomi di elementi differenti combinanti in proporzioni Fisse espresse con numeri interi semplici (INDIVISIBILITÀ ATOMI).

→ THE LEGGI FONDAMENTALI

I) LEGGE DELLA CONSERVAZIONE DELLA MASSA (LAVOISIER 1785)

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

II) LEGGE DELLE PROPORZIONI (o COMPOSIZIONI) (PROUST 1799)

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

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

es. CO₂ Anidride carbonica → Carbonio 27,3% ; Ossigeno 72,7%.

III) LEGGE DELLE PROPORZIONI MULTIPLE (DALTON 1807)

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

↳ è una conferma della INDIVISIBILITÀ degli atomi.

⇒ l'IPOTESI di AVOGADRO (1811)

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

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

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

Il concetto di molecola risolve questo problema. Ad esempio:

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



→ LEGGE di AVOGADRO: volumi uguali di gas alla stessa pressione e temperatura contengono uguale numero di molecole. ^{diversi}

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

P: peso di un gas
PM: Peso molecolare

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

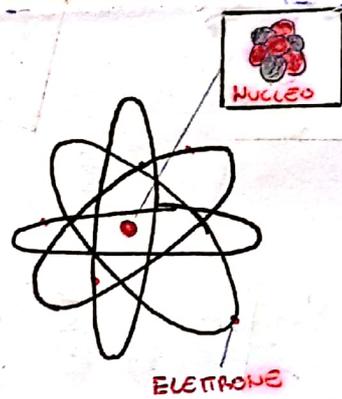
$$PM = PM_r \frac{g}{g_r}$$

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

(osservati numerosi composti contenente l'elemento, si prende il PM ~~minore~~ (minore))

STRUTTURA dell'ATOMO

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



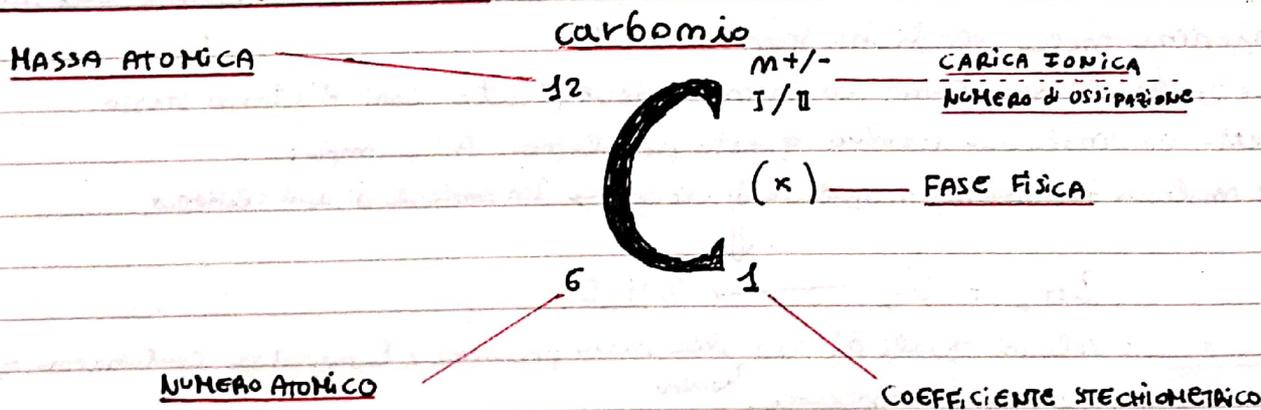
In un certo elemento il numero di PROTONI è sempre lo stesso (ed è uguale al numero di ELETTRONI, conferendo quindi carica totale NEUTRA). Ciò che può variare invece in uno stesso elemento è il numero di NEUTRONI (che non influiscono sulla carica totale), da cui si distinguono i vari ISOTOPi di un elemento.

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

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

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

RAPPRESENTAZIONE di un ELEMENTO



MASSA ATOMICA: è il totale delle particelle presenti in un nucleo (PROTONI + NEUTRONI) |
(SPETTROMETRO DI MASSA) si misura in u, cioè unità di massa atomica, che è $\frac{1}{12}$ della
massa di un isotopo 12 del carbonio (6 neutroni)
 $[1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}]$

NOTA = la massa dovrebbe essere sempre intera, tuttavia nella tavola
periodica appare in numero decimale.

Cio avviene poiché la massa assoluta è la SOMMATORIA
dei pesi atomici di tutti gli isotopi di un elemento in relazio-
ne alla loro ABBONDANZA.

es. ^{35}Ce e ^{39}Ce , dato che ^{35}Ce è molto più presente
rispetto al primo la massa atomica assoluta è 35.453
Dunque è la MEDIA PESATA rispetto alla ABBONDANZA ISOTOPICA.

NUMERO ATOMICO: corrisponde al numero di PROTONI.

COEFF. STECHIOMETRICO (o pedice): indica se in NATURA l'elemento è presente in forma
MONOATOMICA o POLIATOMICA.

FASE FISICA: stato fisico dell'elemento in condizioni standard.

g \rightarrow gassoso; l \rightarrow liquido; s \rightarrow solido.

CARICA IONICA: es. $2+$ \rightarrow usata per ioni, elettroni che ha GIÀ acquisito/liberato.

NUMERO di OSSIDAZIONE: es. II \rightarrow capacità di un elemento di scambiare elettroni.

FORMULE CHIMICHE

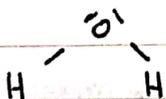
es. ACQUA H_2O

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

formula MOLECOLARE: H_2O

formula di STRUTTURA
di Lewis: $\text{H} - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} - \text{H}$

formula geometrica molecolare:



NOTA: la rappresentazione di Lewis
riporta come punti gli elettroni
spaiati, legami con rette,
coppie di elettroni non
utilizzate con segmenti



STECCHIOMETRIA

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

CALCOLO della MASSA MOLECOLARE es. H_2SO_4

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

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

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

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

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

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

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

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

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

es

$$1 \text{ mole di atomi di idrogeno} = 1 \text{ g}$$

$$1 \text{ mole di molecole di idrogeno} = 2 \text{ g}$$

$$1 \text{ mole di molecole di } H_2O = 18 \text{ g}$$

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

alcune REAZIONI ... reagenti \rightarrow prodotti

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

II) ACIDO-BASE (producono sali)

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

IV) PRECIPITAZIONE

NOMENCLATURA

→ COMPOSTI BINARI

possono essere A) IONICI

B) NEUTRI

Catione → ione positivo (meno elettronegativo) [a sinistra]

Anione → ione NEGATIVO (più elettronegativo) [a destra] (si aggiunge -URO)

es. NaCl → cloruro di sodio

LiH → Idruro di litio

ZnS → Zinco solfuro

~~ClNa~~ NO! ERRORE!

* se l'elemento più ^{elettro}negativo esiste in più stati di ossidazione è necessario specificarne il NUMERO nel nome (es. II)

Cu_2S → solfuro di rame (I)

FeCl_3 → cloruro di ferro (III) - tri-cloruro di ferro

→ OSSIDI

composti binari ottenuti dalla combinazione dei vari elementi chimici con l'ossigeno

possono essere:

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

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

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

BASICI

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

es.

Na_2O → ossido di sodio

FeO → ossido di ferro (II)

Fe_2O_3 → ossido di ferro (III)

ACIDI

< non metallo > < Ossigeno >

n° ossidazione

+1 +2

Cl_2O

ossido di cloro

+1 +4

Cl_2O_3

TRIOSSIDO di cloro

+5 +6

Cl_2O_5

PENTOSSIDO di cloro

+7

Cl_2O_7

ETTOSSIDO di cloro

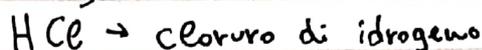
→ IDRACIDI

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

La NOMENCLATURA cambia in base allo stato fisico.

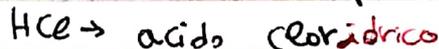
→ stato GASSOSO:

Manteniamo nomenclatura dei composti binari



→ soluzione ACQUOSA:

Rilasciando ioni H^+ si comporta come acido



Cambia da -URO a -IDRICO

NOTA: diventa

acido solo se completa

il suo guscio di elettroni

cioè si lega al

solvente (es. acqua).

NEI BENZENE ciò

NON avviene, dunque

rimane la nomenclatura

-in gassosa.

→ IDROSSIDI

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

Si ottengono per IDRATAZIONE dei corrispondenti ossidi BASICI.

es.

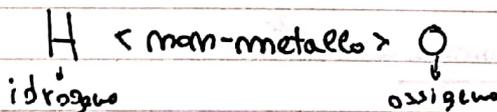


ossido di calcio + acqua \longrightarrow idrossido di calcio (II)

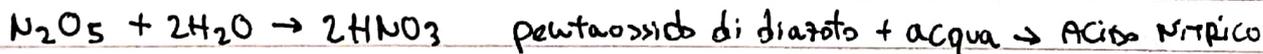
si sostituisce a "ossido" (dell'ossido corrispondente) la parola IDROSSIDO e si aggiunge il ~~numero~~ nome del metallo con relativo stato di ossidazione.

→ OSSACIDI (composto TERNARIO)

Ottenuto per IDRATAZIONE degli OSSIDI ACIDI.



es.



parola acido seguita da radice del non-metallo più -ICO o -OSO

per NOMERALI con più STATI di ossidazione

M^e ossidazione

+1 +2

ipo-

-OSO

HClO

+3 +4

-OSO

HClO₂

+5 +6

-ICO

HClO₃

+7

per-

-ICO

HClO₄

acido

ipocloroso

cloroso

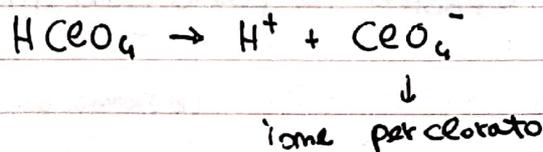
clorico

perclorico

→ ANIONI DERIVATI DA ACIDI:

gli ossidi acidi in acqua si sciolgono IONIZZANDOSI

es.



-ico → -ATO

-oso → -ITO

si MANTENGONO I PREFISSI: -PER e -IP

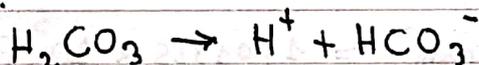
es.

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

→ ACIDI POLIPROTICI

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

es.



acido carbonico → ione idrogeno + ione ~~idrogeno~~ idrogeno carbonato

↑
-di
-tri
etc...

→ SAl

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

es.

LiCl → cloruro di litio

K_2CO_3 → carbonato di potassio

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

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

Cu_2SO_4 → solfato di rame (I)

i GAS

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

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

da qui i TRE STATI di AGGREGAZIONE FONDAMENTALI:

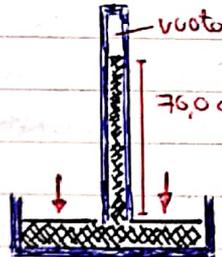
- DISORDINE
- A) Solido (atomi in RETICOLO CRISTALLINO)
 - B) Liquido (atomi vicini ma non abbastanza da formare reticolo)
 - C) Gassoso (molecole libere di muoversi)

• VOLUME $\rightarrow V$ o n ($n = moli$ di sostanza)

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

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

MISURAZIONE



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

• TEMPERATURA \rightarrow termometro e trasduttore degli urti particellari

► Scala CELSIUS (ebollizione acqua / congelamento)

► Scala FAHRENHEIT (temp. corporea)

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

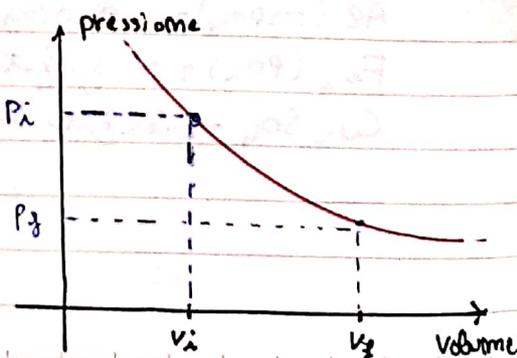
\rightarrow GAS IDEALI (gas trattati idealmente)

\rightarrow Legge di BOYLE

pressione e volume sono in relazione COSTANTE

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

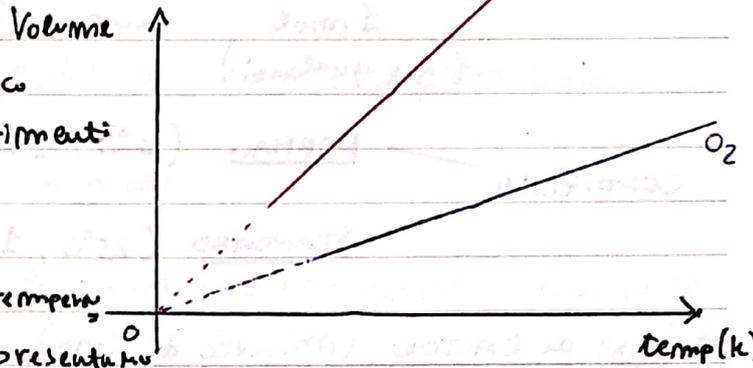
$$V_i P_i = V_f P_f$$



→ Legge di CHARLES

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

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



dunque, il volume diminuisce con la temperatura, e due diversi campioni di gas presentano la medesima VARIAZIONE PERCENTUALE in volume per ogni GRADO di VARIAZIONE di temperatura.

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

$t = (t_1 - T_0) \quad T_0 = 0^\circ \text{C}$
 $\frac{1}{273,15^\circ \text{C}}$

Labels under the equation:
 - V_1 : vol. a t_1
 - V_0 : vol. a T_0
 - c : coefficient

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

LEGGI DEI GAS IDEALI

$V \propto m$
 $V \propto 1/p$
 $V \propto T$

$$\rightarrow V \propto mT/p \rightarrow \boxed{V = R m T / p}$$

dove R è cost. universale = $0.082 \text{ atm} \cdot \frac{\text{l}}{\text{kmol}}$
 $= 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$\rightarrow \boxed{PV = mAT} \rightarrow \frac{P_1 V_1}{M_1 T_1} = \frac{P_2 V_2}{M_2 T_2}$$

$\mu \text{ mole}$ $M = \frac{\text{peso in grammi}}{\text{massa molecolare}} = \frac{g}{M}; \quad PV = \frac{g}{M} AT$

peso molecolare (M) $M = \frac{RT}{PV} g \rightarrow$ DENSITA' GASSOSA $d = \frac{g}{V} = \frac{M P}{RT}$

→ Legge di AVOGADRO

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

1 mole occupa 22.4 L
(gas qualsiasi)

CONDIZIONI — NORMALI (0°C, 1 atm)
 — STANDARD (25°C, 1 atm)

→ Legge di DALTON (miscela di GAS)

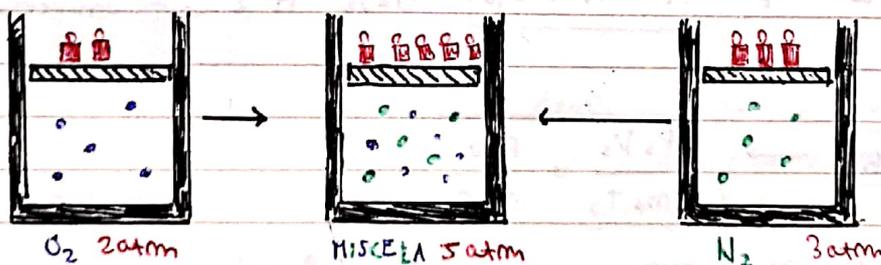
a T e P costanti, quantità uguali di gas diversi occupano lo stesso volume
dunque

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

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

$$x_a = m_a / m_{tot}$$

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



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

TEORIA CINETICA dei GAS

- 1- Un gas è costituito da un grandissimo numero di particelle (atomi, molecole) il cui VOLUME è MOLTO MINORE (milles) rispetto al volume disponibile al gas.
- 2- Le PARTICELLE sono in MOTO COSTANTE, RETILINEO, CASUALE e con una certa DISTRIBUZIONE di VELOCITÀ si muove secondo la CINEMATICA di un PUNTO.
- 3- Le PARTICELLE collidono tra loro e con le pareti con URTI ELASTICI, senza perdita di ENERGIA CINETICA
Le SINGOLE PARTICELLE possono acquistare o cedere energia, ma l'ENERGIA TOTALE resta COSTANTE.
- 4- durante gli URTI le PARTICELLE NON interagiscono tra loro ma con le PARETI del CONTENITORE in cui il GAS è confinato.

+ particelle + urti > pressione
↓ volume + urti > pressione

La TEMPERATURA ...

→ è PROPORZIONALE all'ENERGIA CINETICA TRASLAZIONALE media delle particelle

↓
→ 2 gas diversi che si trovano alla stessa temperatura hanno un'energia cinetica traslazionale media identica

→ dato che energia cinetica dipende da velocità e massa ad una data temperatura MOLECOLE PIÙ PESANTI si muovono PIÙ LENTAMENTE di molecole PIÙ LEGGERE.

→ accostando due gas a diversa temperatura in modo che ci sia trasferimento di calore, si tende a RAGGIUNGERE l'EQUILIBRIO TERMICO.

→ allo ZERO ASSOLUTO (0K) cessa il moto delle particelle, l'energia cinetica traslazionale è zero.

→ maggior temperatura → + energia → + urti → > pressione

→ l'energia CINETICA dipende solo dalla TEMPERATURA, e non dalla natura del gas.

$$\text{per 1 mol } E_c = \frac{3}{2} RT$$

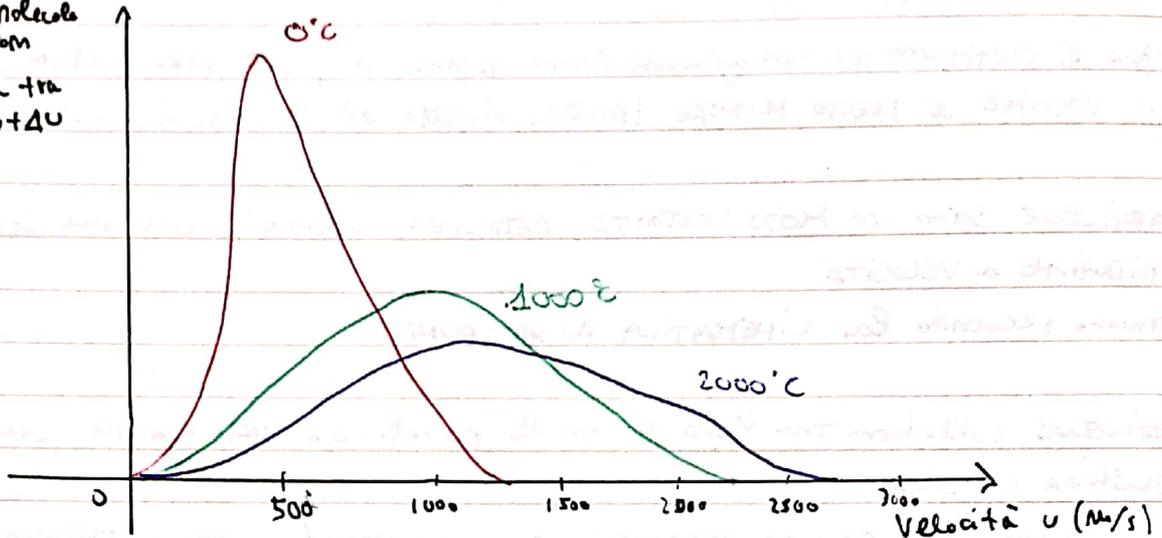
$$\text{per 1 particella } E_c = \frac{3}{2} kT$$

$$k = \frac{R}{N_0}$$

↓
Num Avogadro

distribuzione di Maxwell-Boltzmann

frazione M^2 molecole
totali con
energia
compresa tra
 U e $U+ΔU$



→ GAS REALI

il gas reale devia dalla legge dei gas ideali
questo perché:

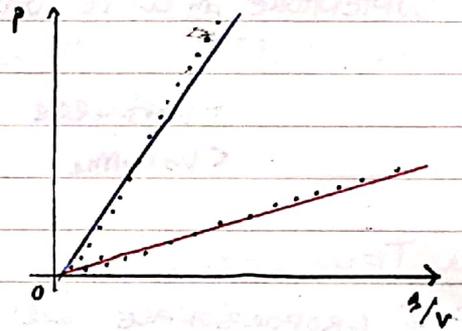
I) ATOMI e MOLECOLE NON hanno volume nullo
dunque il volume ACCESSIBILE al GAS è

$$V - mb$$

\downarrow cost.
 n moli \downarrow $\frac{1}{\text{dimensione per gas}}$

II) fra le PARTICELLE c'è INTERAZIONE:

ATTRAZIONE quando sono DISTANTI, REPUSSIONE
quando sono vicine.



↳ pressione gas REALE < pressione gas IDEALE

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

a : coeff. collisionale

↳ EQUAZIONE di STATO di VAN DER WAALS

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

↓
numero urti totali;
diminuito da attrazioni e
repulsioni

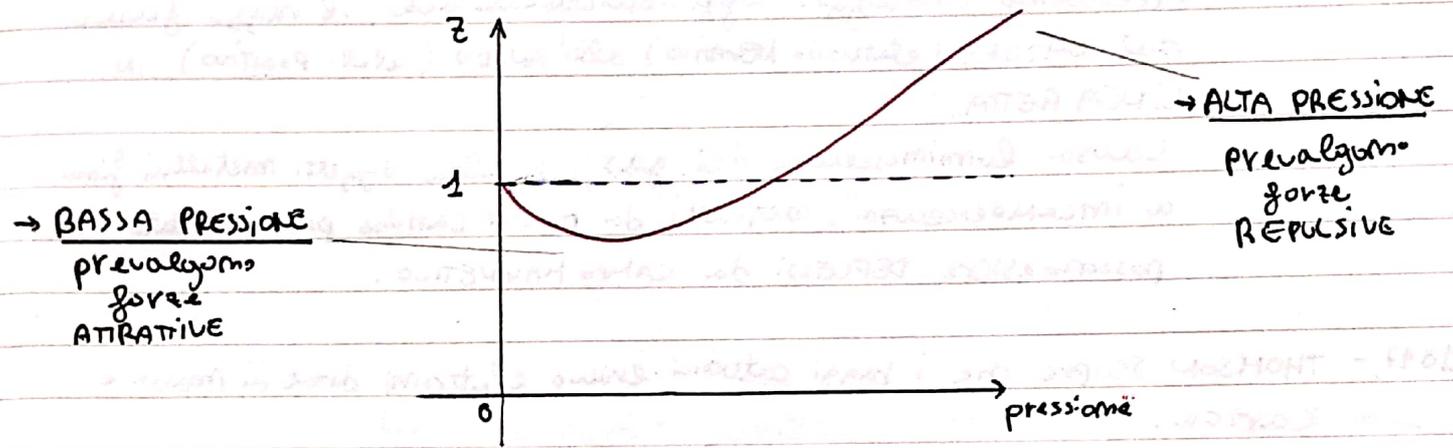
↓
fattori correttivi
volume TOT
meno quello
occupato dalle particelle

COMPRESSIBILITÀ di un GAS

$$z = \frac{PV}{MAT}$$

$z = 1 \rightarrow$ COMPORTAMENTO IDEALE
 $z \neq 1 \rightarrow$ COMPORTAMENTO REALE

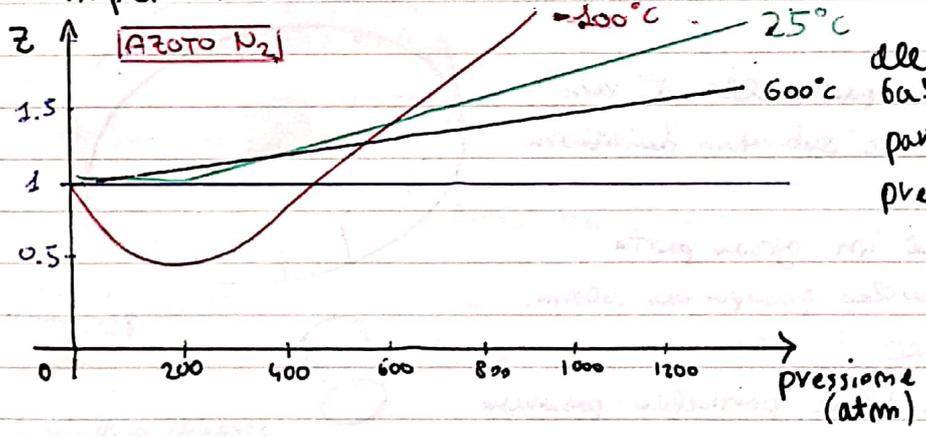
del GAS



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

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

temperature alte → elevata ENERGIA CINETICA → velocità MEDIA elevata



↓
 alla stessa pressione bassa, più urti, dunque particelle sono più vicine e prevalgono forze repulsive.

MODELLO ATOMICO di BOHR

→ un breve excursus storico

1850 - SCOPERTA RAGGI CATHODICI

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

Causa luminescenza dei gas, scaldando oggetti metallici fino a incandescenza, attratti da piastre cariche positivamente possono essere DEFLESSI da CAMPO MAGNETICO.

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

(applicando contemporaneamente campo elettrico e magnetico e bilanciando)

- STUDI di M. e P. CURIE sulla RADIOATTIVITÀ
(contraddisse ipotesi indivisibilità dell'atomo)

1909 - RUTHERFORD identifica NUCLEO degli ATOMI.

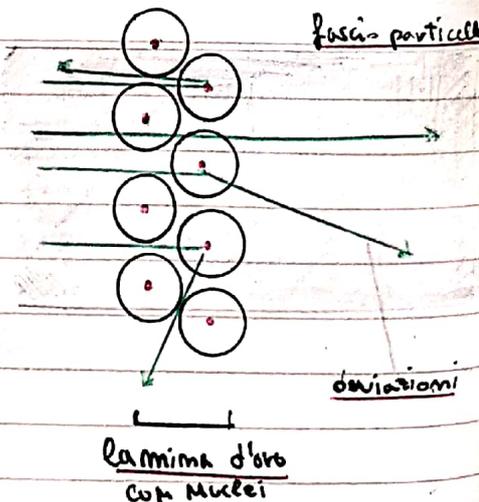
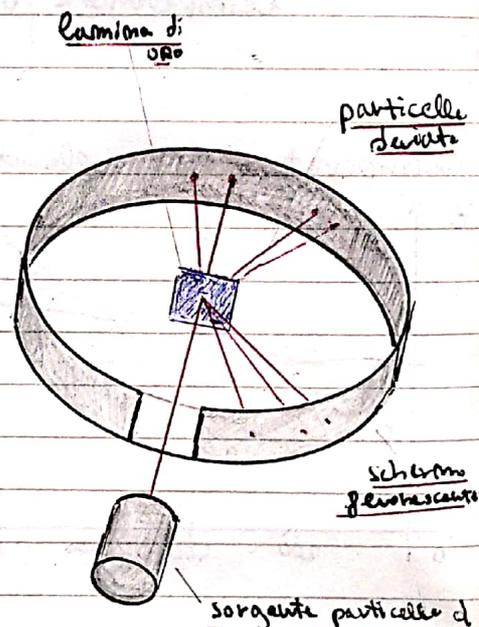
→ inviando un fascio di particelle a verso una lamina d'oro, queste subivano deviazioni più o meno significative.

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

Dunque la maggior parte delle particelle passano attraverso la lamina, mentre alcune, che colpiscono il nucleo venivano deviate (differentemente in base all'angolo).

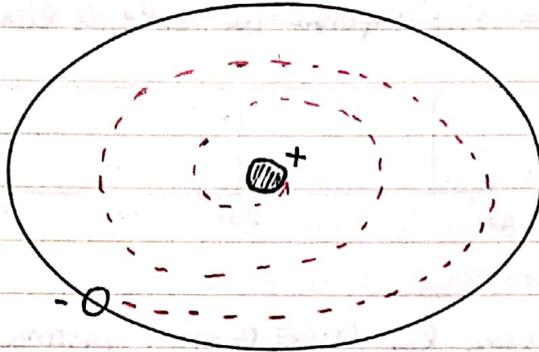
Rutherford aveva appena identificato l'atomo e il suo nucleo come oggi lo concepiamo.

	massa	carica
PROTONE	$1.67 \cdot 10^{-27}$ kg	$+1.60 \cdot 10^{-19}$ C
NEUTRONE		
ELETTRONE	$9.31 \cdot 10^{-31}$ kg	$-1.60 \cdot 10^{-19}$ C



paradossi...

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

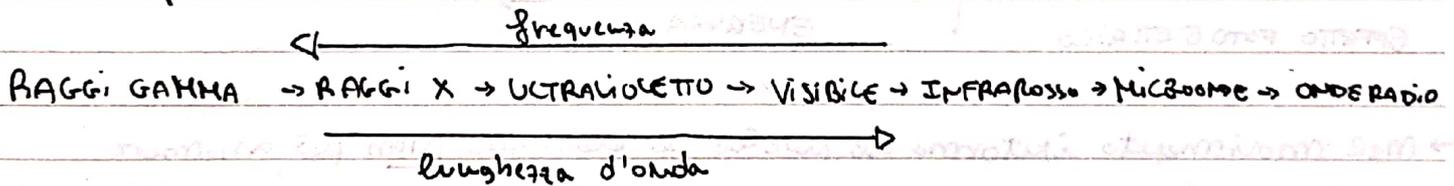


Non vi è perdita della QUANTITÀ di MOTO, la teoria KEPLERIANA e NEWTONIANA non valgono.

onde elettromagnetiche e stazionarie

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

Le ONDE possono essere:



ONDE STAGIONARIE: possiede almeno due modi

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

$$2\pi r = n \lambda$$

SAGGIO ALLA FIAMMA

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

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

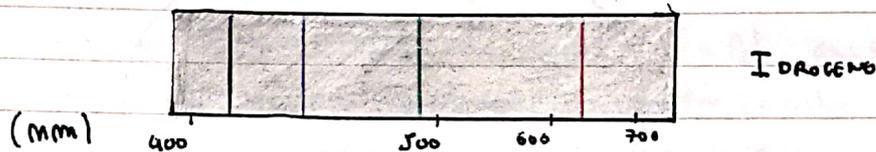
SPETTRO DEL VISIBILE

Rosso → Blu

SPETTRO DI EMISSIONE

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

→ se invece facciamo passare la luce di un TUBO di SCARICO a GAS costantemente IDROGENO, questa si scompone in sole 4 linee, generando lo SPETTRO DI EMISSIONE.



SPETTRO DI ASSORBIMENTO

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

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

LIVELLI ENERGETICI

SPETTRI a RIGHE ATOMI

RADIAZIONE del CORPO NERO

EFFETTO FOTOELETTRICO

— VISIONE QUANTIZZATA ENERGIA → MODELLO ATOMICO DI BOHR

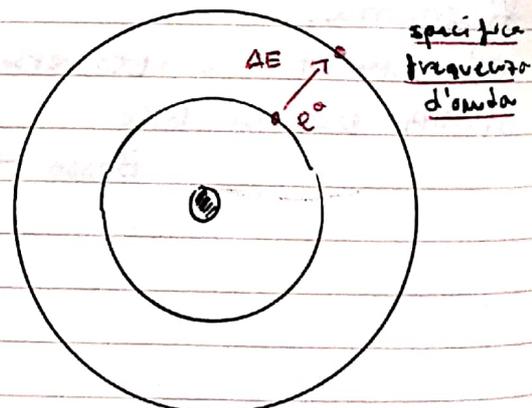
→ Nel movimento intorno al nucleo, l'elettrone non può assumere qualunque posizione, ma deve muoversi secondo ORBITE DISCRETE (onde stazionarie circolari) cioè può trovarsi solo ad alcuni specifici valori di distanza dal NUCLEO

l'elettrone è bloccato nel suo ORBITALE e può fare salti ENERGETICI solo a determinati MOTI LIVELLI DI ENERGIA (che sono le linee degli SPETTRI!) passando da a un STATO ECITATO.

Il livello più basso è detto STATO FONDAMENTALE e non si può scendere al di sotto di esso.

può RICADERE allo STATO FONDAMENTALE emettendo ENERGIA.

→ l'ATOMO può ASSORBIRE SOLTANTO LE STESSSE FREQUENZE ELETTROMAGNETICHE CHE EMETTE, indicate negli SPETTRI.



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

es. Idrogeno può fare solo 4 transizioni

→ dualismo ONDA-MATERIA

De Broglie si chiese se gli elettroni ambassero considerati come ONDE o PARTICELLE MASSIVE.

→ ad ogni PARTICELLA di massa m a velocità v è associata una LUNGHEZZA D'ONDA

$$\lambda = h/mv$$

Dunque ad ogni ELETRONE può essere associata un'onda STAZIONARIA CIRCOLARE localizzata attorno al nucleo.

ONDA di PROBABILITÀ: l'ampiezza dell'onda che associamo a un qualunque oggetto caratterizzato da una quantità di moto p è PROPORZIONALE alla probabilità di LOCALIZZARE l'oggetto in una determinata ZONA DELLO SPAZIO

~~INVECE~~ SOSTITUZIONE

della CONOSCENZA ESATA con CONCETTO di PROBABILITÀ.

PRINCIPIO di IMPETERMINAZIONE di HEISENBERG

impossibile conoscere contemporaneamente POSIZIONE e QUANTITÀ di MOTO di una PARTICELLA

EQUAZIONE di SCHRÖDINGER (descrive la particella)

al quadrato è correlata con la PROBABILITÀ di TROVARE l'ELETTRONE in una data REGIONE

ORBITALI

deg

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

DIPENDE dai NUMERI QUANTICI

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

per det. energia elettrone e DISTANZA NUCLEO

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

FORMA DELL'ORBITALE

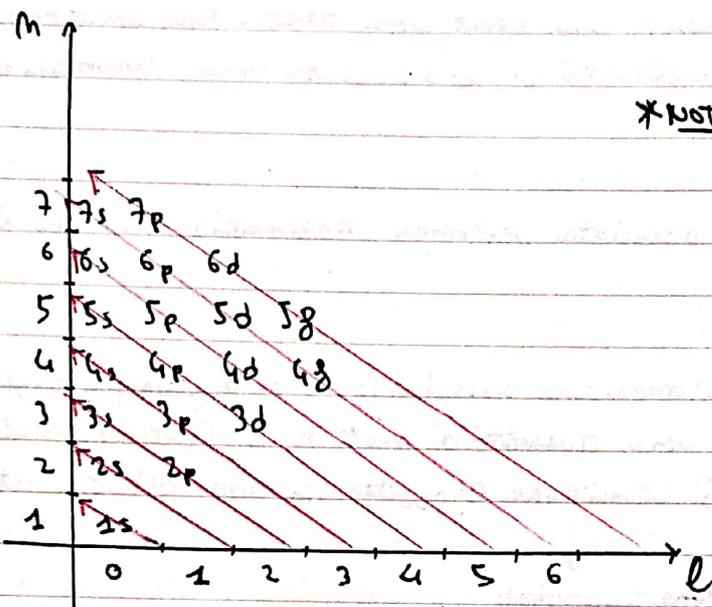
III) m_l (momento magnetico) = -l, ..., 0, ..., l

ORIENTAZIONE nello spazio ORBITALI

IV) m_s (spin) = $\pm 1/2$ (ROTAZIONE SENSO)

→ ogni ORBITALE è definito da n, l, m_l

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



*NOTA: gli ORBITALI sono SEMPRE PIÙ ENERGETICI gli elettroni possono allinearsi in maniera PARALLELA o ANTIPARALLELA.

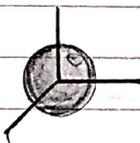
→ al MAX due elettroni di spin opposto nello stesso ORBITALE (PRINCIPIO di ESCLUSIONE di PAULI)

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

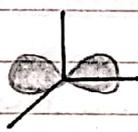
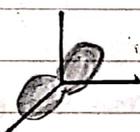
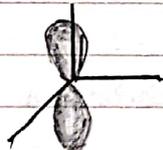
PRINCIPIO AUFBAU: riempire gli orbitali secondo energie crescenti e rispettando la regola di Pauli e Hund.

ORBITALI

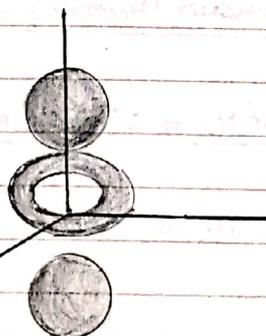
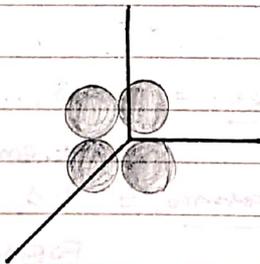
s →



p →



d →



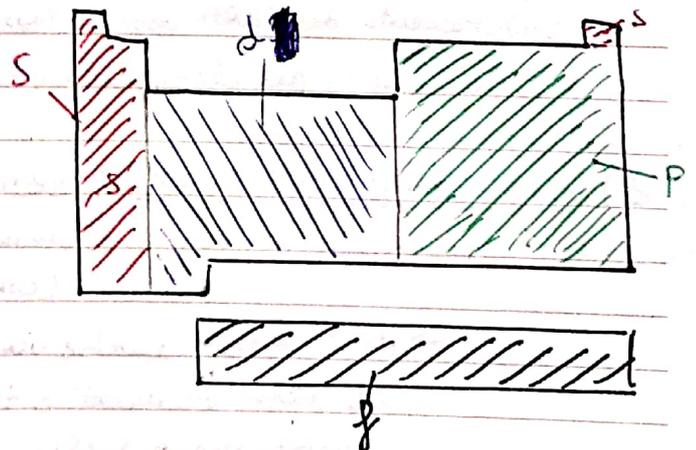
RIEMPIMENTO ORBITALI

elemento	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
H	↑				
He	↑↓				
Li	↑↓	↑			
Be	↑↓	↑↓			
B	↑↓	↑↓	↑		
C	↑↓	↑↓	↑	↑	
N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

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

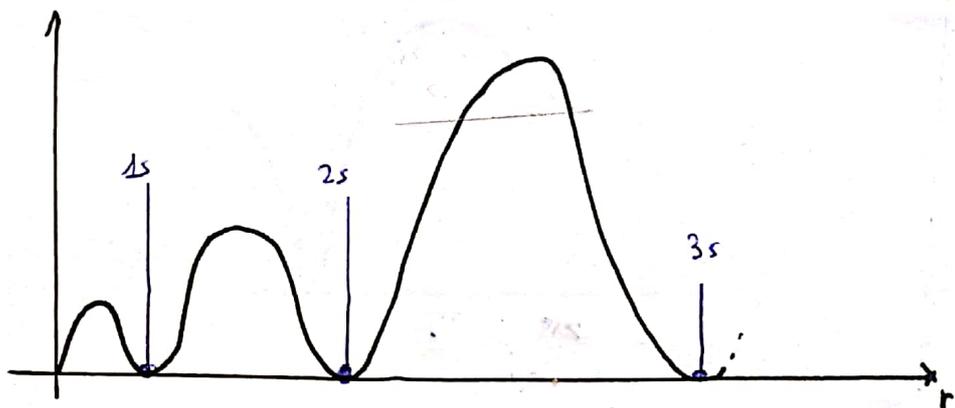
- ad esempio, l'idrogeno H tende a completare il proprio **GUSCIO ELETTRONICO ESTERNO** (H_2)
- l'elio He lo ha già completo, dunque esiste in natura **MONO-ATOMICAMENTE** (gas nobile)
- il litio Li avrebbe bisogno di 7 elettroni, difficili da trovare, dunque si libera dell'elettrone in eccesso.
- lo stesso il berillio Be, cede 2 elettroni

tabella periodica (ORBITALI)



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

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



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

$$\Psi_{n, l, m_l} \leftarrow \text{rapp. orbitale.}$$

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

→ La TAVOLA PERIODICA

Chiameremo:

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

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

Ad esempio, analizziamo alcune proprietà degli elementi:

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

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

2) RAGGIO ATOMICO: Crescente alto \rightarrow basso (gruppo), decrescente $s_x \rightarrow d_x$ (periodo)

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

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

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

l'elettronegatività crece nel periodo e decresce nel gruppo.

4) ENERGIA di IONIZZAZIONE: ^{deg} è la MINIMA QUANTITÀ di ENERGIA NECESSARIA per RIMOVERE UN ELETTRONE da un ATOMO ~~minimale~~ nello STATO FONDAMENTALE. È l'ENERGIA NECESSARIA PER TRASFORMARE l'ATOMO di un ELEMENTO nel suo CATIONE MONOPPOSITIVO.

es.

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

ma richiede molta più energia per il secondo.

l'ENERGIA di IONIZZAZIONE DECRESCe NEL GRUPPO e CRESCe NEL PERIODO.

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

*RICORDA: ELEMENTO PERDE ELETTRONE \rightarrow POSITIVO \rightarrow CATIONE.
ACQUISTA ELETTRONE \rightarrow IONE NEGATIVO \rightarrow ANIONE.

5) AFFINITÀ ELETTRONICA: ^{deg} QUANTITÀ di ENERGIA che un atomo libera allorché cattura un elettrone che si trova a distanza infinita con valore ZERO di ENERGIA cinetica.

CRESCe NEL PERIODO, DECRESCe NEL GRUPPO.

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



\downarrow
rilascio energia (reaz. esotermica)

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

- GRUPPO I METALI ALCALINI

elementi della prima colonna ($s^x \rightarrow d^x$), hanno un solo elettrone di VALENZA nel ~~guscio~~ GUSCIO ELETTRONICO ESTERNO.

tendono a liberarsi dell'elettrone e a diventare cationi, formando dei sali.

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

- GRUPPO II METALI ALCAINO-TERROSI

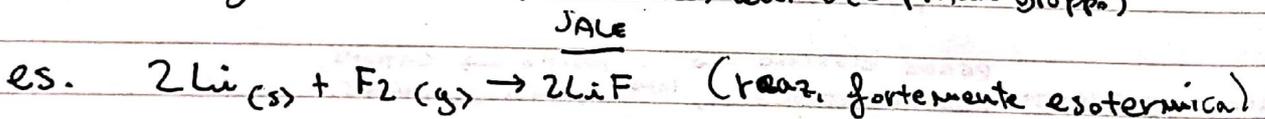
elementi nella seconda colonna, con due elettroni di VALENZA. ²⁺
tendono a cedere i due elettroni formando cationi bivalenti (es. Be)

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

- GRUPPO VII ALOGENI

esistono in natura come gas biatomici, e possiedono 7 elettroni nel guscio elettronico esterno.

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



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

- GRUPPO VIII GAS NOBILI

possiedono per natura l'OTTETTO COMPLETO, dunque sussistono in molecole di natura monoatomica

- e il RESTO?

A) METALI DI TRANSIZIONE: proprietà di CONDUCEBILITÀ ELETTRICA, TERMICA, LUMINESCENZA

(prop. tendono a cedere da $s^x \rightarrow d^x$, fino a NON-METALI)

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

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

RELAZIONI INTER e INTRA - MOLECOLARI

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

- REGOLA DELL'OTTETTO:

alla base delle relazioni che vi sono tra gli atomi vi è una costante TENDENZA a RAGGIUNGERE l'OTTETTO, vale a dire ad avere 8 ELETTRONI nel GUSCIO ELETTRONICO più ESTERNO (di valenza) [Condizione di STABILITÀ]
gli ORBITALI del GUSCIO di VALENZA si ridistribuiscono dunque secondo DUE PRINCIPI:

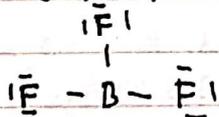
- Cessione di elettroni da un atomo ad un altro
- Condivisione di elettroni tra gli atomi

→ Ci sono tuttavia ECCEZIONI alla REGOLA DELL'OTTETTO; quando:

I) sono presenti un NUMERO DISPARI di ELETTRONI di valenza

II) quando gli ELETTRONI di valenza sono Pochi o troppi

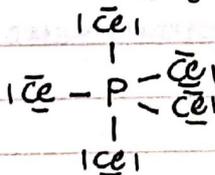
es. Boro (B) in BF_3



il boro ha 6 elettroni di valenza

ELETRONDEFICIENTE

es. PCl_5 (fosforo)



*NOTA: elementi dal TERZO PERIODO in poi
creano spesso eccezioni

il fosforo (P) ha 10 elettroni di valenza

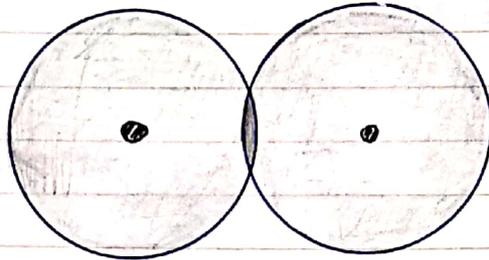
→ MOLECOLA IPERVALENTE

→ LEGAMI CHIMICI: ogni legame è frutto di INTERAZIONI ELETTROSTATICHE e consiste nella COMPARTICIPAZIONE ^(o cessione) di DUE ATOMI per un DOPIETTO ELETTRONICO, rispettando la REGOLA DELL'OTTETTO-DUETTO ideata da Lewis.

deg

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

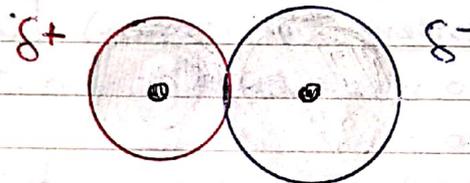
La FORMAZIONE di LEGAME avviene quando due orbitali vengono a contatto:



LEGAME IONICO

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

La MOLECOLA RISULTANTE NON SARÀ ELETTRICAMENTE NEUTRA



ad esempio tra POTASSIO e FLUORO, per generare FLUORURO di POTASSIO



*NOTA: e' ELEMENTO CHE SI TROVA A SX SULLA TAVOLA cede ELETTRONI a quello a DX.

*NOTA2: entrambi gli atomi hanno raggiunto l'OTTETO.

→ analizzando ENERGETICAMENTE osserviamo che:

Ⓘ è un PROCESSO ENDOTERMICO (Energ. ion. di K: 419 kJ/mol)

Ⓚ è ESOTERMICO (affinità elettronica F: -328 kJ/mol)

TOT = +91 kJ/mol (ENDOTERMICO)

dunque il processo NON dovrebbe avvenire SPONTANEAMENTE

⇒ SPERIMENTALMENTE, QUESTO NON AVVIENE!

al contrario la formazione è ESOTERMICA!

questo perché vi è ATTRAZIONE RECIPROCA tra CARICHE di SEGNO OPPOSTO che coinvolge tutti gli ANIONI e CATIONI.

↳ ENERGIA di STABILIZZAZIONE = ENERGIA RETICOLARE
ELETTROSTATICA

considerando infatti anche la LEGGE di COULOMB risulta:

$$\Delta H = 640 \text{ kJ/mol} \rightarrow \text{REAZIONE ESOTERMICA}$$

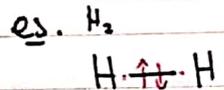
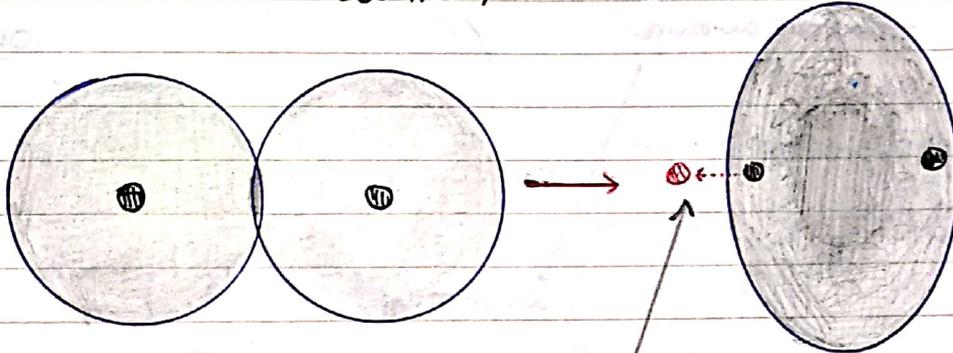
(TOT = 563 kJ/mol)

→ quindi:

- I) rispetto all'ATOMO NEUTRO, un CATIONE è sempre più piccolo, ANIONE più GRANDE.
- II) ogni ANIONE attrae tutti i cationi che lo circondano e viceversa.

LEGAME COVALENTE

ⓑ Se i due atomi hanno ELETTRONEGATIVITÀ PARAGOMABILE, gli ELETTRONI possono localizzarsi in mezzo ai DUE ATOMI; dando origine a un LEGAME COVALENTE



*NOTA: se $\Delta E < 0.4$
 il legame covalente è PURO.

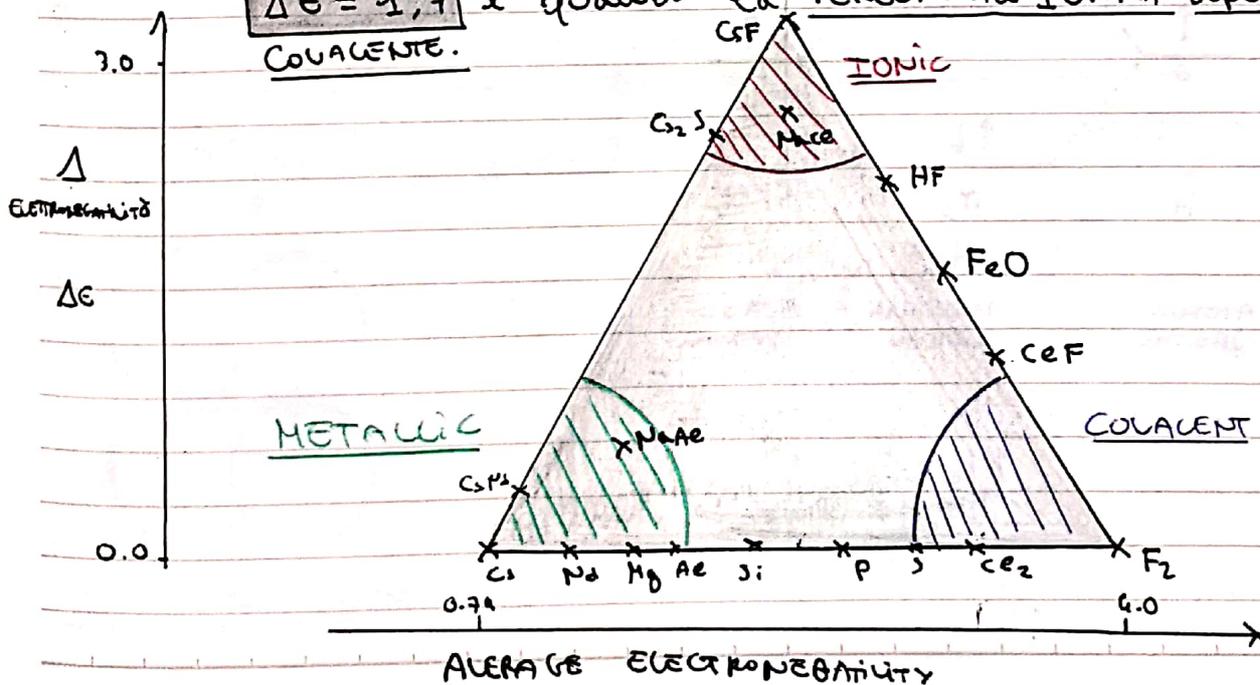
ⓒ se i due atomi hanno ELETTRONEGATIVITÀ DIVERSA MA NON TROPPO gli ELETTRONI sono leggermente spostati a favore dell'atomo più ELETTRONEGATIVO.
 Si forma un LEGAME COVALENTE-POLARE (componente polare rende il legame più forte)

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



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

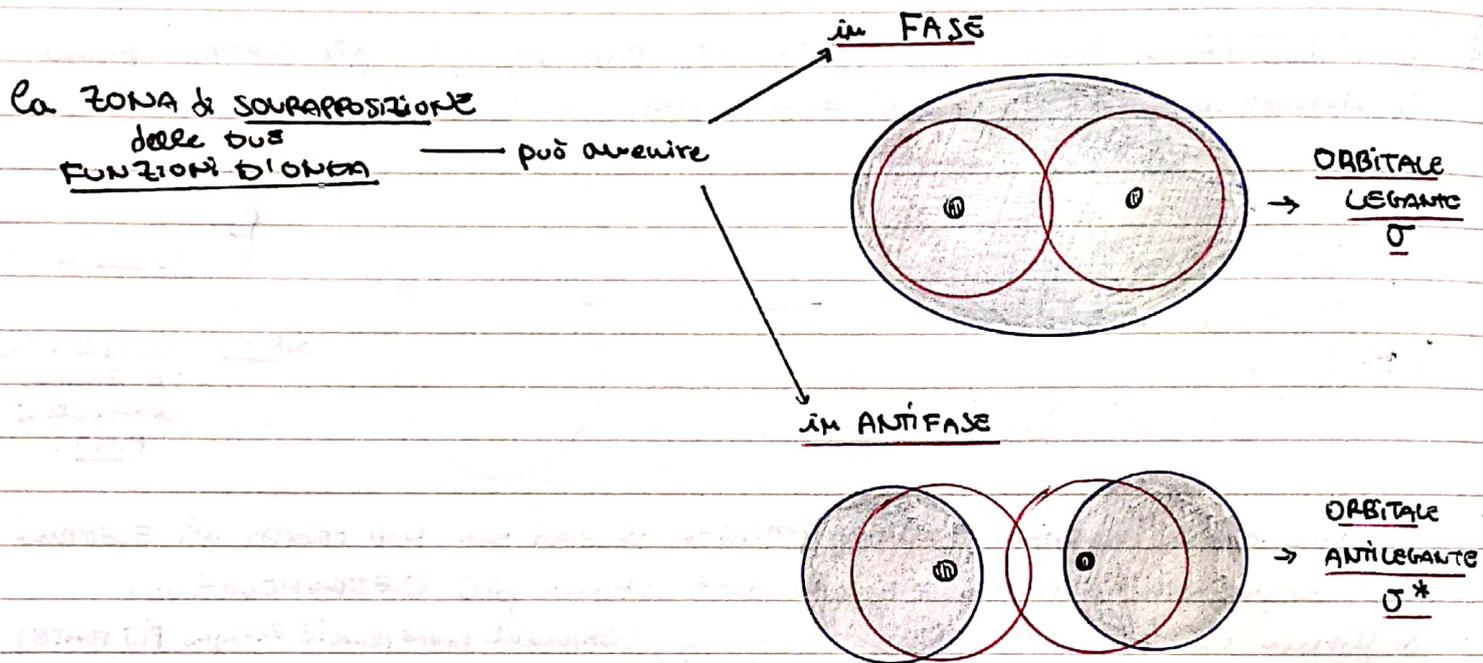
$\Delta E = 1,7$ è quando la PERCENTUALE IONICA supera quella COVALENTE.



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

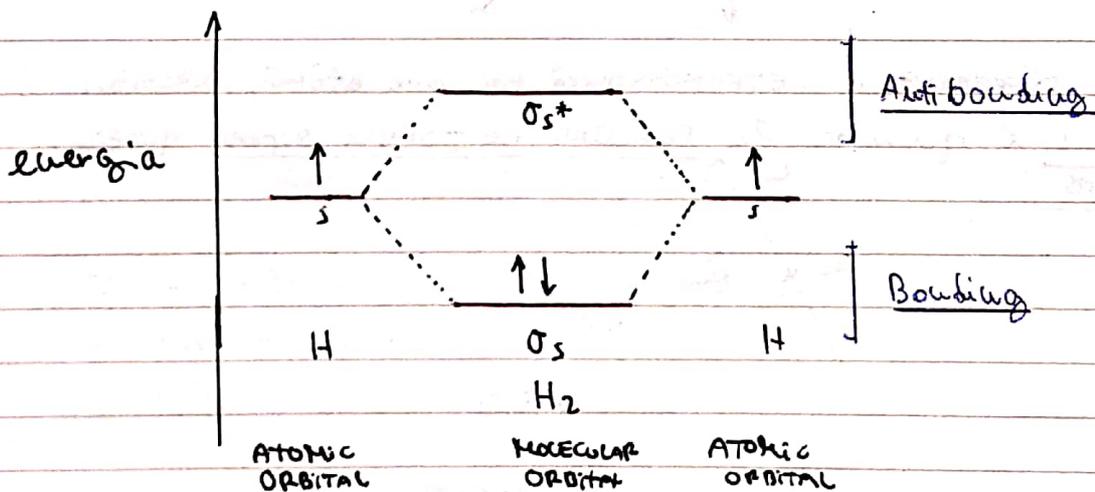
→ IL LEGAME COVALENTE: H_2 (TEORIA ORBITALI MOLECOLARI)

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

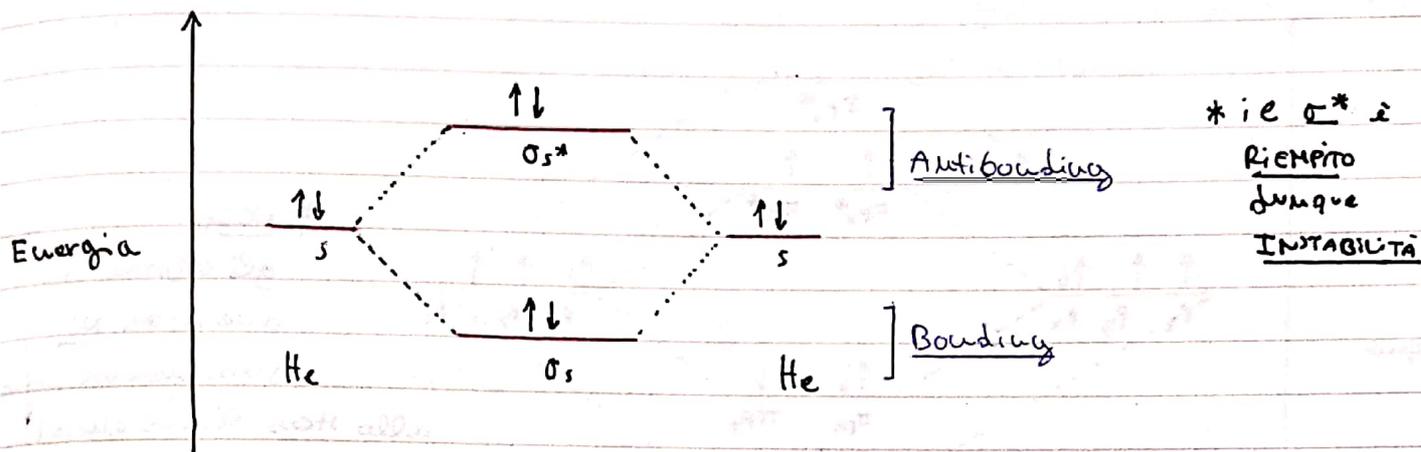


È possibile dunque rappresentare i legami con un diagramma di ORBITALI MOLECOLARI per livelli di ENERGIA

es. H_2



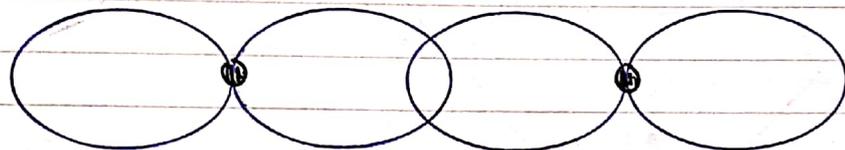
es. He_2 (instabile)



* il σ^* è
RIEMPIUTO
INQUE
INSTABILITÀ

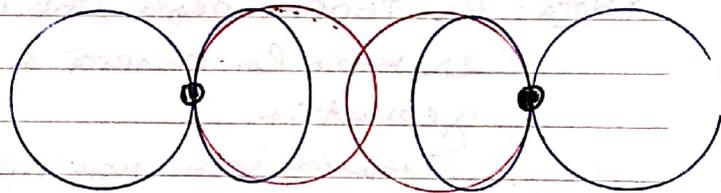
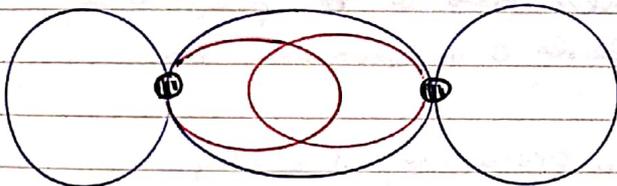
Osservando i due esempi, H_2 e $\text{He} + \text{He}$ possiamo notare come si comportano σ e σ^* :

ORBITALI σ



in FASE

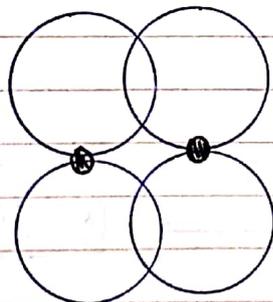
in ANTIFASE



σ ORBITALE LEGANTE

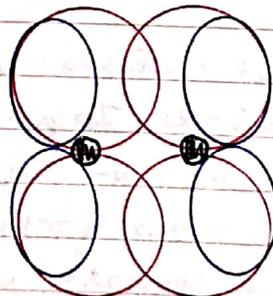
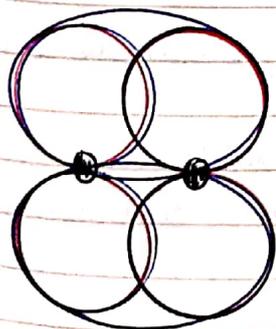
σ^* ORBITALE ANTILEGANTE

ORBITALI π



in FASE

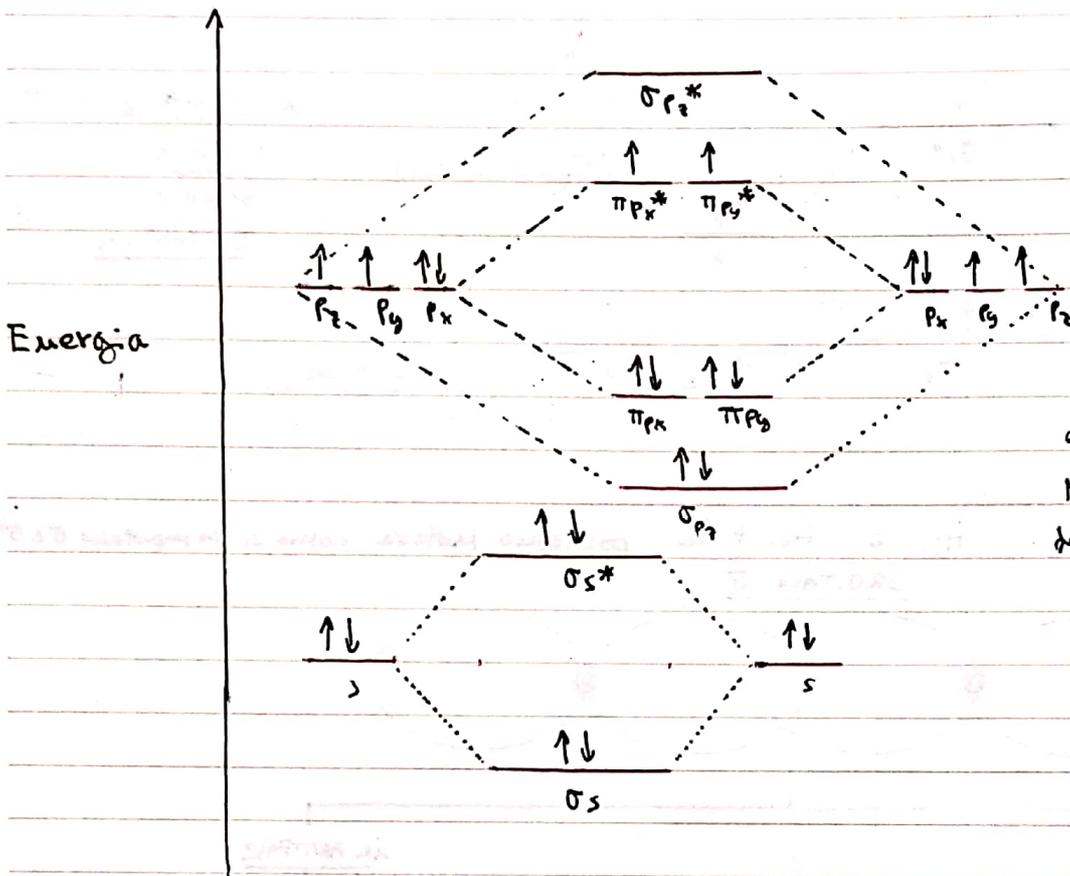
in ANTIFASE



π ORBITALE LEGANTE

π^* ORBITALE ANTILEGANTE

es. O_2



*NOTA:

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

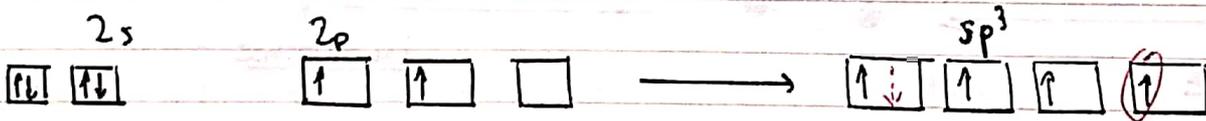
*NOTA: La TEORIA degli ORBITALI può essere utile a spiegare ad esempio la polarità di alcune molecole e a spiegarne la geometria.

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

È per questo che stata elaborata la teoria degli ORBITALI IBRIDI.

→ TEORIA ORBITALI IBRIDI

Prendiamo in esame il CARBONIO:

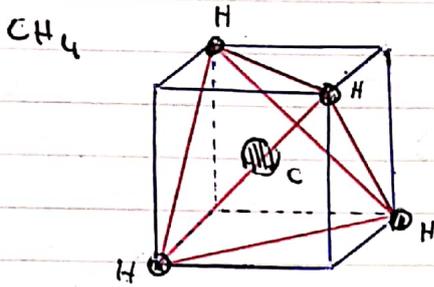


di regola il carbonio ha già completato gli orbitali $2s$, e avrebbe disponibili solo 3 orbitali $2p$ per formare legami.

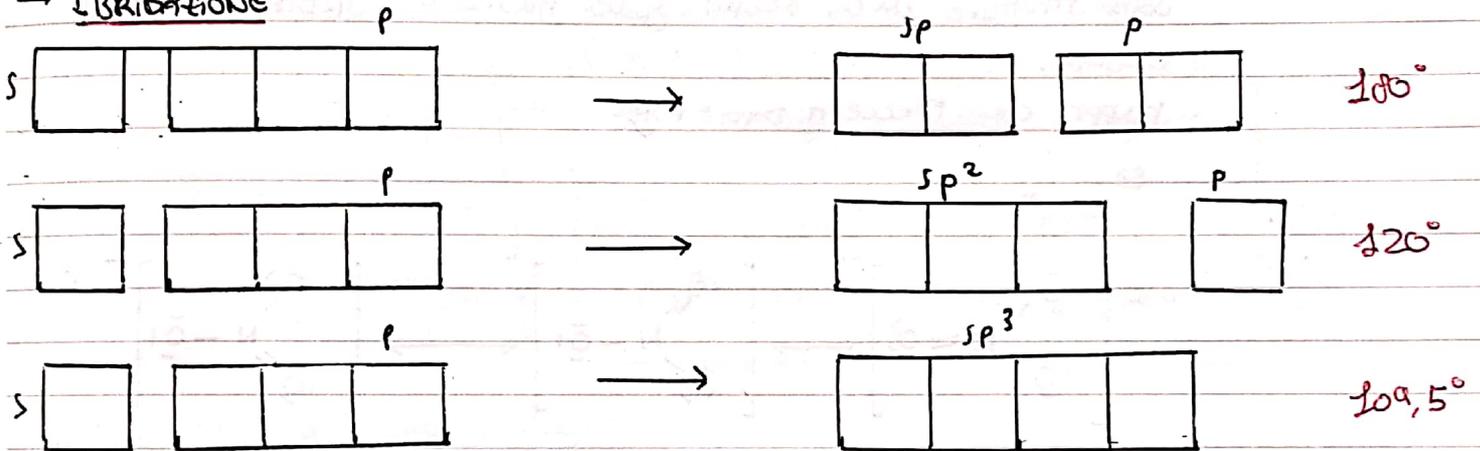
Invece, ad esempio in CH_4 , il carbonio crea 4 legami. Perché? In realtà si sono formati 4 orbitali sp^3 tutti uguali, con l'elettrone in $2s$ che si è spostato nell'orbitale libero in $2p$.

→ SI RICERCA AFFINITÀ degli ORBITALI per sovrapposizione.

più precisamente avviene una COMBINAZIONE LINEARE tra le funzioni ψ_{2s} e ψ_{2p} (x 3 volte), formando ψ_{sp^3} , di orbitali ibridi posti ad un angolo di 109.5° , formando una STRUTTURA TETRAEDRICA APOLARE



→ IBRIDAZIONE



→ formule di Lewis e teoria VSEPR

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

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

gli ELETTRONI sono RAPPRESENTATI TRAMITE PUNTI, i doppietti tramite TRATTINI.
La RAPPRESENTAZIONE deve RISPETTARE REGOLA OTTETTO (salvo ECEZIONI).
Md. IPERVALENTI

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

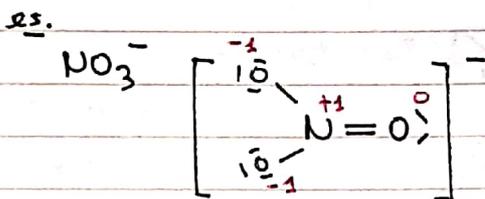
Tale somma deve CORRISPONDERE al numero di elettroni di valenza dell'atomo preso in considerazione.

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

è possibile inoltre rappresentare:

A) IONI:

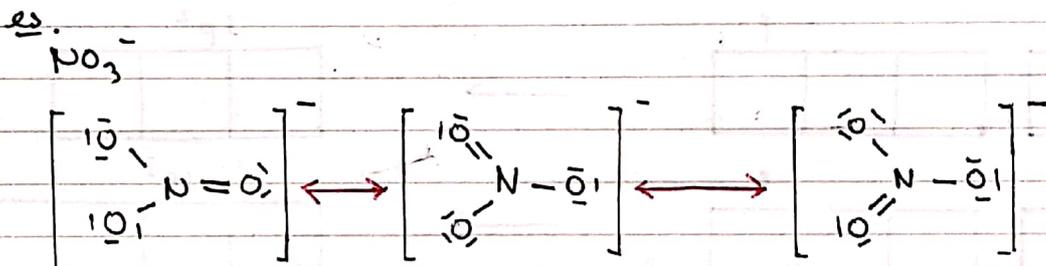
tra parentesi quadre con carica espressa in alto a destra, e che indica quanti sono gli ELETTRONI in PIÙ/MENO rispetto alla REGOLA.



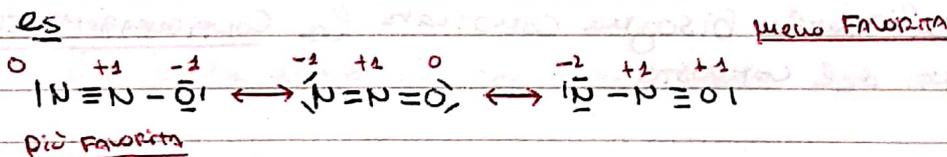
B) FORMULE DI RISONANZA:

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

RAPPR. con FRECCHE A DOPPIE PUNTE



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



TEORIA VSEPR

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

→ si basa sul principio secondo cui le COPPIE ELETTRONICHE ATTORNO all'ATOMO CENTRALE tentano di respingersi, e si posizionano per rendere minima questa repulsione.

Si definiscono COPPIE STRUTTURALI e INSIEME delle COPPIE ELETTRONICHE di LEGAME e NONLEGAME ATTORNO all'ATOMO CENTRALE, i LEGAMI MULTIPLI CONTANO come SINGOLA coppia STRUTTURALE (in quanto gli elettroni sono nella stessa regione).

es.

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

(doppietti non di legame)

basta dunque TROVARE il N° STERICO e SEGUIRE LA TABELLA:

N° STERICO	2 LINEARE 180° sp	LINEARE 			
	3 TRIGONALE 120° sp ²	BENT 	PLANAR 		
	4 TETRAEDRICA 109,5° sp ³	BENT 	TRIGONAL PYRAMIDAL 	TETRAEDRAL 	
	5 TRIGONALE BIPIRAMIDALE sp ³ d	LINEAR 	T-SHAPED 	SAWHORSE 	BIPYRAMIDAL
	6 OCTAEDRICA sp ³ d ²	LINEAR 	T-SHAPED 	SAW HORSE PLANAR 	SAW HORSE PYRAMIDAL

/// = LONE PAIRS

→ GEOMETRIA MOLECOLARE e POLARITÀ

queste sono strettamente correlate. e l'INTENSITÀ di un dipolo si esprime attraverso la determinazione del suo MOMENTO DIPOLORE μ

$$\mu = \underset{\substack{| \\ \text{carica}}}{Q} \cdot \underset{\substack{| \\ \text{distanza}}}{r}$$

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

→ MODELLI di METALLO e LEGAMI METALLICI

La STRUTTURA ORBITALE dei METALLI è invece concettualmente diversa. Nei METALLI gli ATOMI sono legati in RETICOLI CRISTALLINI, mediante ibridi legami covalenti-ionici.

→ Gli ATOMI dei METALLI in fatti si AUTO-IONIZZANO tutti contemporaneamente liberandosi di elettroni.

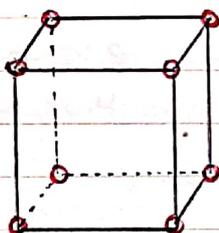
Si formano così nuove orbitali molecolari estesi all'intero oggetto fisico, in cui gli elettroni risultano de-localizzati in tutta la struttura orbitale e sono liberi di muoversi.

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

→ uguali per numero agli orbitali di valenza degli atomi

→ L'INSIEME di questi ORBITALI MOLECOLARI costituisce il LEGAME METALLICO la cui energia varia dai 50 ai 900 kJ/mol.

→ Gli orbitali metallici sono estremamente numerosi e la differenza di energia tra essi è ESTREMAMENTE PICCOLA.



possiamo dunque immaginare il CRISTALLO METALLICO come un RETICOLO di IONI POSITIVI immerso in una NUBOLA di ELETTRONI distribuiti sugli orbitali estesi all'intero cristallo.

→ Proprietà

ne derivano specifiche proprietà uniche per i metalli quali:

I) MALLEABILITÀ

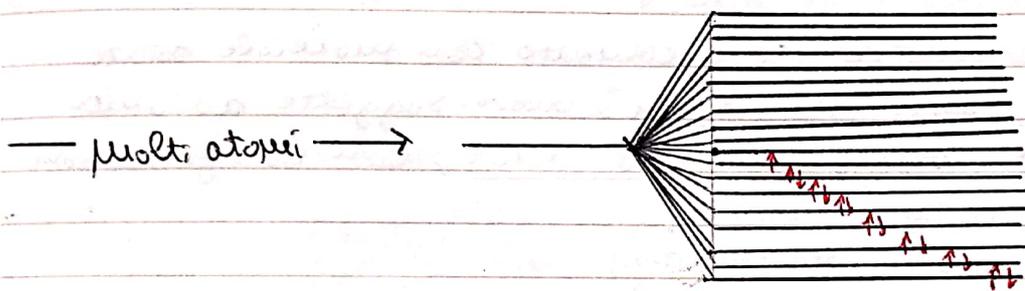
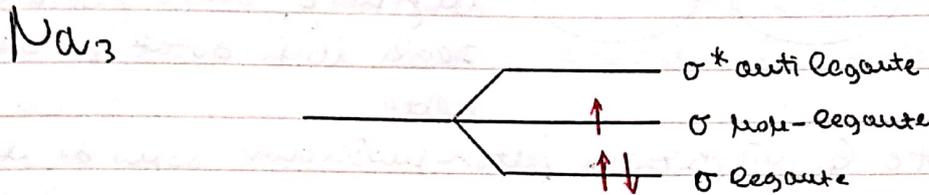
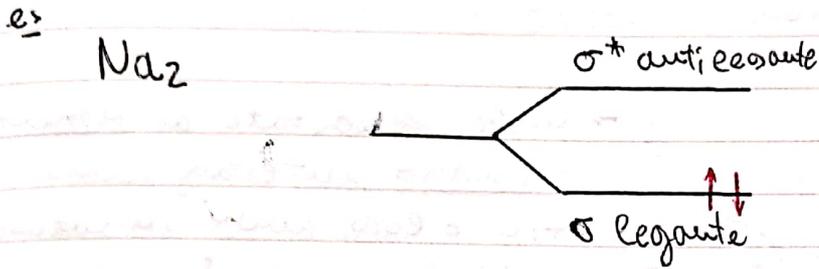
II) DUTTILITÀ

III) CONDUCEBILITÀ ELETTRICA/TERMICA

IV) LUCENTEZZA

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

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



*NOTA: gli elettroni saltano e scendono per ΔE piccoli. riescono dunque (i METALLI) ad assorbire molta RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA.

(e_{non})
Nello specifico i METALLI tendono ad avere gruppi di bande per orbitali (livelli energetici), la cui disposizione determina PROPRIETA' del MATERIALE.

Nello specifico le BANDE possono essere:

- A) SORAPPOSTE
 - B) ADIACENTI
 - C) SEPARATE (da ΔE) → ISOLANTI (SEMICONDUCTORI se $50 < \Delta E < 150$ kJ/mol)
- } CONDUTTORI

→ Dato che il LEGAME METALLICO trae origine dagli elettroni di valenza degli atomi, quanto è MINORE l'ENERGIA di IONIZZAZIONE di un METALLO tanto più è favorita la formazione del CRISTALLO METALLICO.

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

MALLEABILITÀ e DUTILITÀ poiché mancano LEGAMI FORTI ed è possibile muovere le PARTICELLE. RESISTENZA, resistenza opposta dal metallo alla conduzione.

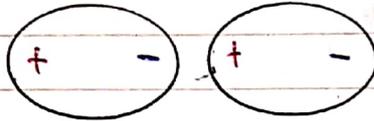
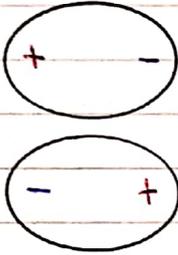
⇒ è possibile infine creare LEGHE METALLICHE, che consentono di avere proprietà del tutto nuove. Le leghe possono essere di due tipi:

- I) SOSTITUZIONALI: atomi sostituiscono nel loro e proprio reticolo.
- II) LEGHE INTERSTITIALI: atomi vanno nei "buchi", "RIEMPONO" il reticolo.

→ RELAZIONI INTER-MOLECOLARI

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

ad esempio:



→ molecole dotate di MOMENTO DIPOLARE interagiscono tra di loro, anche in catene infinite, meno fortemente degli ioni dotati di cariche nette.

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

→ perfino le molecole neutre, se a contatto con molecole dotate di MOMENTO DIPOLARE, sono "POLARIZZABILI", ovvero soggette ad una RIDISTRIBUZIONE ISTANTANEA della DENSITA' di CARICA, con la formazione di un DIPLO ISTANTANEO (INDOTTO).

(istantaneo quando si auto-polarizza)

le molecole sono anche in grado di AUTO-POLARIZZARSI, ottenendo un momento dipolare e generando attrazioni nelle molecole vicine, dando così origine alle FORZE di DISPERSIONE di LONDON.

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

	<u>interazione più FORTE</u>	<u>PUNTO</u> <u>EBOLLIZIONE</u>	<u>STATO</u>	
IONE - IONE	↓	ALTO	Solido	
IONE - DIPLO		↓	MEDIO	Liquido
DIPLO - DIPLO			↓	BASSO
DIPLO - DIPLO INDOTTO (ist.)		<u>interazione più DEBOL</u>		
[LONDON] DIPLO INDOTTO (ist) - DIPLO INDOTTO (ist)				

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

→ affinché vi siano dei cambiamenti, ad esempio nelle reazioni o scioglimento in soluzione, il NUOVO LEGAME deve essere più CONVENIENTE.

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

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

→ esistono per particolari tipi di interazioni intermolecolari:

→ LEGAME A IDROGENO

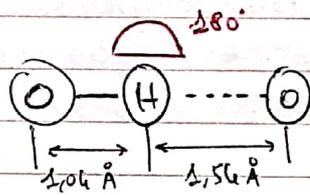
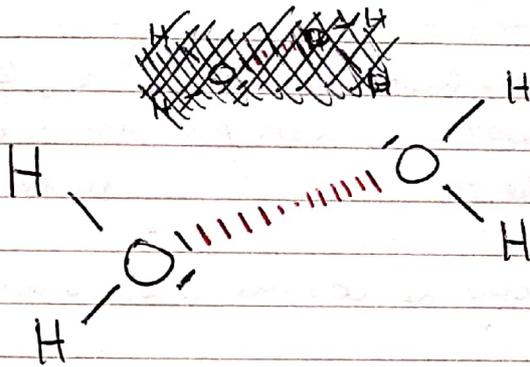
è una INTERAZIONE che si realizza tra un atomo di idrogeno legato ad un elemento particolarmente ELETRONEGATIVO (O, N, F) e un'altro ATOMO dello stesso tipo.

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

È inoltre costituito da una COMPONENTE ELETTROSTATICA e una COMP. COVALENTE, che determinano assieme la particolare forza della interazione.

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

Elter, 1990



$$\Delta H = -(10-60) \text{ kcal/mole}$$
$$d = 170-180^\circ$$

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

*NOTA2: il legame è il più utilizzato in natura, ad esempio del DNA, e non è il più forte per favorire ad esempio le mutazioni.

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

Osserviamo, per raggi X, come si legano molecole di I_2

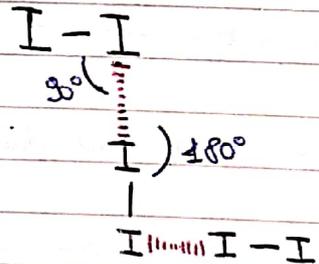
possiamo notare come ci sia interazione tra i vari atomi alogeni, con legami con notevole componente COVALENTE (60 kcal/mole).

Gli ORBITALI non hanno densità elettronica sferica,

ma sussiste un MOMENTO QUADRU-POLE, con

geometria orbitale piatta frontalmente ed

ottica longitudinalmente equatorialmente.



Come interagisce una ione I^- nella formazione di legame ad alogeno?
il DOPPIETTO ELETTRONICO di I^- va
nell'antilegame σ^* di $I-I$ disponendosi $I - I \overset{\curvearrowright 180^\circ}{\cdots} I^-$
con angolo di 180°

def (IUPAC) 2013

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

→ applicazioni del legame ad alogeno sono ad esempio nella TIRIDINA che genera il METABISMO ed è utilizzato al posto di quello a idrogeno per distinguersi, data l'importanza funzionale, è inoltre strettamente correlata con lo stress, dato che in tali condizioni le molecole-proteine tendono ad ALOGENARSI.

*NOTA: per quanto riguarda SOLVENTE e SOLUBILITÀ vale la "regola"
"il simile scioglie il simile", ovvero solventi APOLARI sciogliono
molecole apolari, e accade lo stesso per solventi-polari.

*NOTA 2: FATTORI CHE PREVENGONO FORMAZIONE DI LEGAME A IDROGENO:

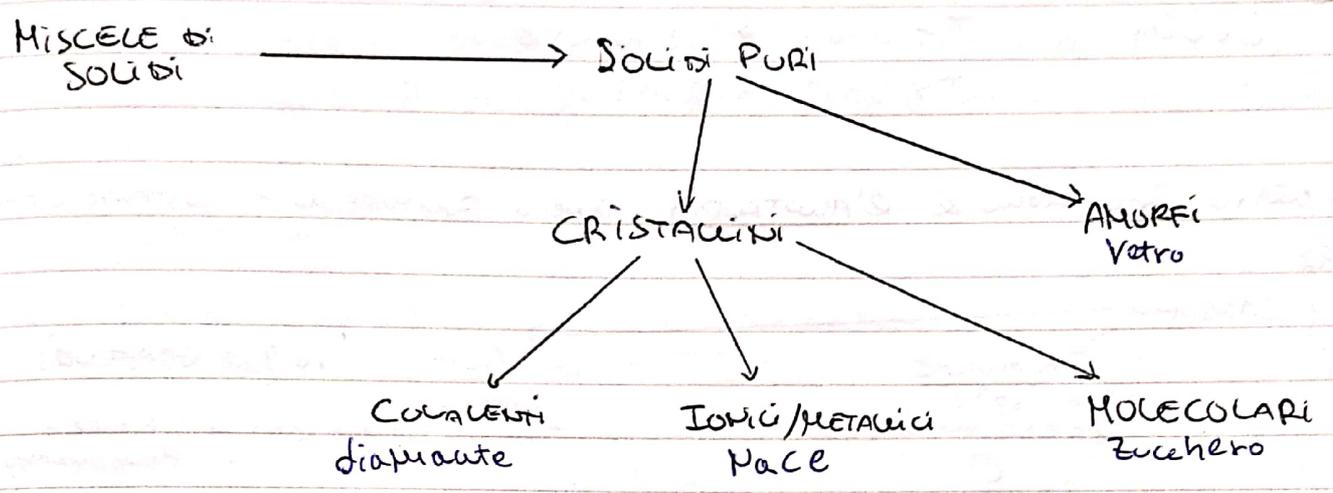
I) ELETRONEGATIVITÀ

A) se ΔE tra idrogeno e atomo a cui è legato è basso.

B) QUANDO È ASSENTE MOMENTO DI POLARE.

II) GRANDezza ATOMO (es: Cl)

i Solidi



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

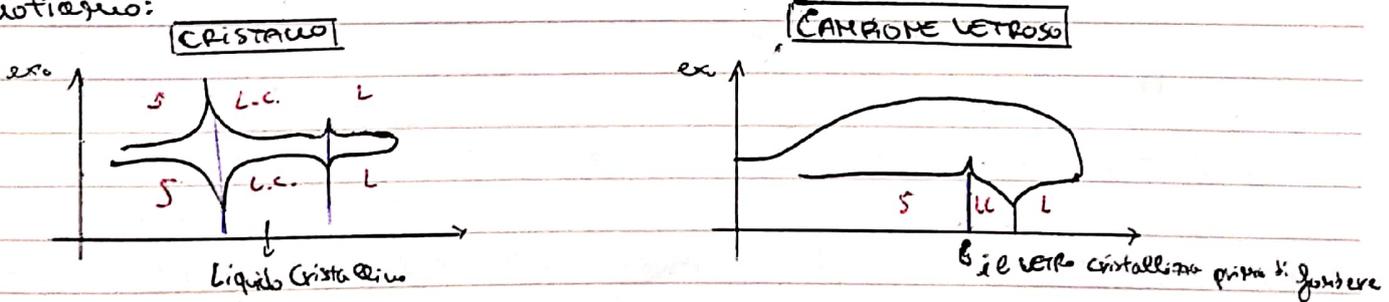
→ In base all'ORDINE è possibile classificare i solidi:

- I) AMORFO: disposizione casuale di atomi
- II) CRISTALLO SINGOLO: l'ordine si ripete nell'intero blocco di materiale
- III) POLICRISTALLINO: materiale composto da molti cristalli singoli
- IV) VETROSO: ordine a breve distanza.

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

ad esempio, tramite DSC (Differential Scanning Calorimetry), osservando come reagisce il materiale ad una esposizione costante di calore

esempio:

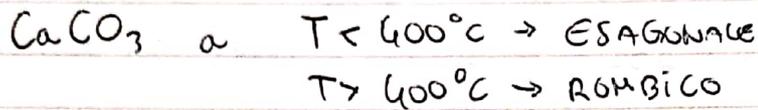


i solidi tendono a occupare più spazio possibile in modo COMPATTO, ovvero tendono a CRISTALLIZZARE.

Le STRUTTURE GEOMETRICHE che i cristalli possono assumere prendono il nome di CELLE PRIMITIVE, che possono variare anche per ORIENTAMENTO, NUMERO di FACCE, etc... (es. CUBICO, TETRAEDRALE, TRIGONALE, ROMBOICHO, etc...)

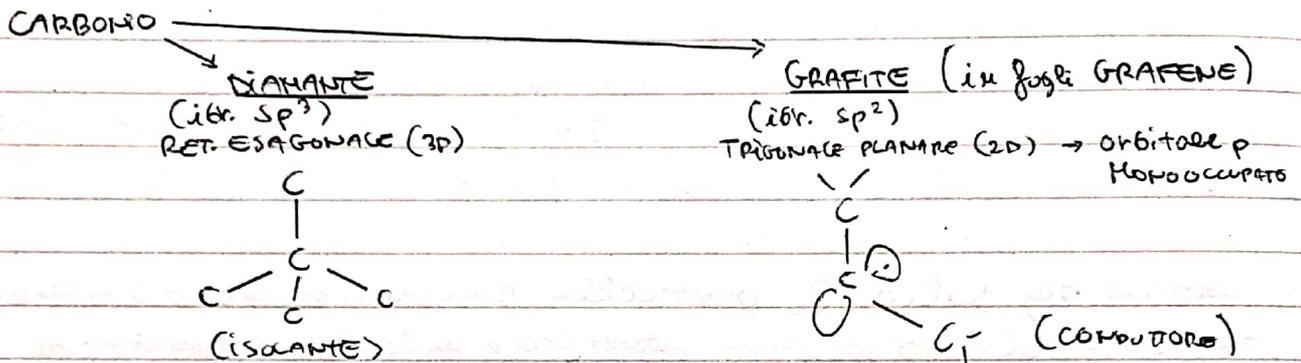
ne consegue quindi anche il POLIMORFISMO, ovvero l'esistenza di un cristallo in diverse forme di celle primitive.

es.



→ un altro fenomeno è l'ALLOTROPIA, ovvero polimorfismo di sostanze elementari

es



→ ISOMORFISMO: analogia strutturale tra sostanze diverse.

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

Ci possono essere DIFETTI RETICOLARI come quelli di Schottky (vacanza nel reticolo) o di Frankel (ioni piccoli occupano buchi struttura)

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

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

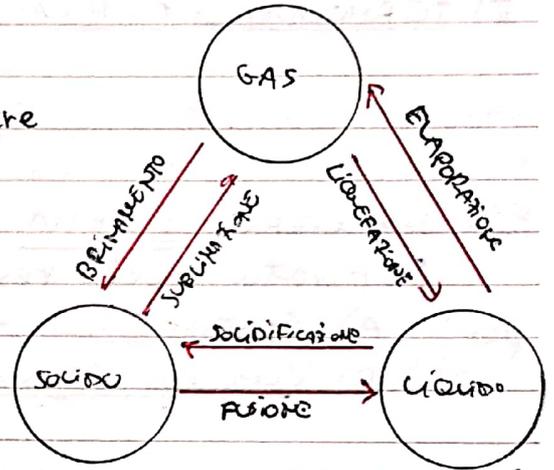
i Liquidi

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

TRANSIZIONI di FASE

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

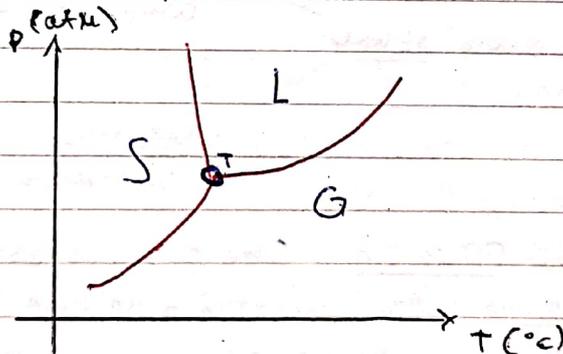
→ si tende a raggiungere una condizione di equilibrio dinamico tra le fasi, con situazione macroscopicamente statica, microscopicamente dinamica.



OS. TENSIONE di VAPORE di un liquido:

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

è possibile delimitare per ogni composto un DIAGRAMMA di FASE, che mette in relazione la FASE a PRESSIONE/TEMPERATURA.



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

dopo questo punto è IMPOSSIBILE distinguere fase liquida e gassosa, ottenendo così un FLUIDO SUPERCRITICO, vale a dire un nuovo stato con caratteristiche intermedie. (GAS con proprietà liquido) [lavanderie o caffè]

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

TERMODINAMICA

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

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

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

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

per A) CONFINI FISICI → sist. REALE

B) CONDIZIONI MATEMATICHE → sist. IMMAGINARIO

Un SISTEMA può essere:

I) ISOLATO: non scambia né MATERIA né ENERGIA

II) CHIUSO: scambia ENERGIA, non MATERIA

III) APERTO: scambia ENTRAMBI.

RELAZIONI
CON
AMBIENTE

relazione

(ENDOTERMICA)

l'ENERGIA SCAMBIATA può avere SEGNO

POSITIVO
ambiente → sistema

NEGATIVO

sistema → ambiente (ESOTERMICA)

il SISTEMA viene descritto da PROPRIETÀ, che possono essere:

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

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

def definiamo STATO TERMODINAMICO una CONDIZIONE MACROSCOPICA di un SISTEMA per cui le PROPRIETÀ che lo descrivono, NON VARIANO nel TEMPO e sono DETERMINATE in MODO UNIVOCO.

(è determinato in modo univoco da P e V)

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

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

un PROCESSO TERMODINAMICO può essere:

- IRREVERSIBILE: passaggio per CAMBIO RENTINO
- REVERSIBILE: passaggio per CAMBIOENTI INFINITESIMI

deg def definisce FUNZIONI di STATO quelle proprietà determinate univocamente dallo stato termodinamico del sistema.

(es. VOLUME, TEMPERATURE, PRESSIONE, ENERGIA, MASSA)

deg def definisce ENERGIA INTERNA di una sostanza è data dai Movimenti e posizioni relative delle PARTICELLE che costituiscono il sistema e che possiedono ENERGIA cinetica, vibrazionale e ROTAZIONALE.



ENERGIA CHIMICA: associata ad una REAZIONE CHIMICA, è legata alla FORZA dei LEGAMI CHIMICI Rotti e formati.

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

è possibile misurare tramite CALORIMETRO (dotato di termometro e liquido che minimizza "perdite" durante il trasferimento).

deg def CAPACITÀ TERMICA di un corpo: calore necessario per innalzare di un grado ($^{\circ}\text{C}$ o K) la temperatura di un corpo.

calcolata a p_0 o v cost: $Q_V = M C_V \Delta T$ $Q_P = M C_P \Delta T$

deg def CALORE SPECIFICO SOSTANZA: calore necessario per innalzare di un grado ($^{\circ}\text{C}$ o K) e l'UNITÀ di MASSA di una sostanza.

~~può essere calcolato a p_0 o v costante~~

$Q_V = M C_V \Delta T$	$q = M c_s \Delta T$
$Q_P = M C_P \Delta T$	

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

→ PRINCIPI TERMODINAMICA

Analizziamo dunque i principi SPERIMENTALI della TERMODINAMICA:

I) 1° PRINCIPIO TERMODINAMICA

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

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

deg

LAVORO di ESPANSIONE

$$W = P \Delta V$$

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

\rightarrow VARIATIONE ENERGIA INTERNA
(funz. di STATO)

$$\Delta E = q - w$$

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

\rightarrow a PRESSIONE COSTANTE

deg ENTALPIA $H = PV + E$

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

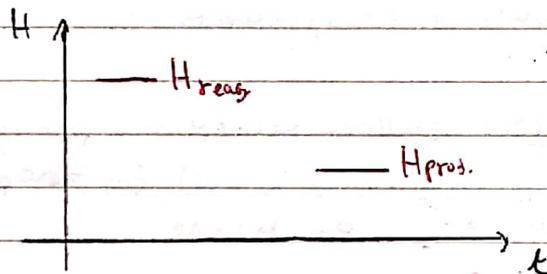
Integriamo

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

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

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

*NOTA: LAVORO e CALORE NON SONO funzioni di stato



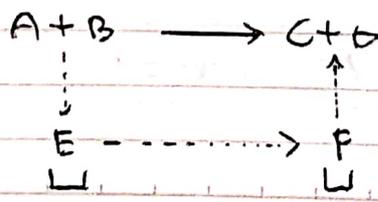
\rightarrow Non è possibile calcolare il CONTENUTO ENTALPICO ASSOLUTO degli elementi, si può sapere solo quello relativo alle reazioni. (ENTALPIA di FORMAZIONE)

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

\rightarrow LEGGE di HESS:

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

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



INTERMEDI di REAZIONE

possiamo avvenire

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

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

II) 2° PRINCIPIO TERMODINAMICA

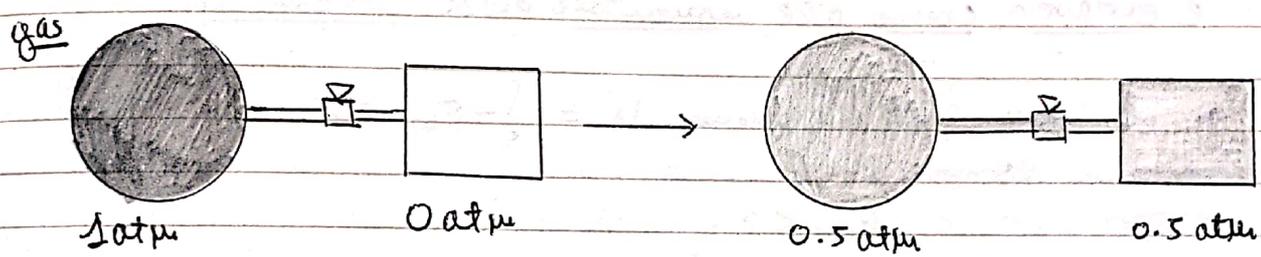
Tutti i processi sembrano andare verso un'unica direzione preferenziale: quella del DISORDINE.

il processo inverso "richiede lavoro".

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

es2. un muro tende nel tempo a sgretolarsi, ma non si forma)

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



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

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

→ SPONTANETÀ REAZIONE

i fattori che favoriscono una reazione sono

A) MINIMIZZAZIONE ENERGIA (ESOTERMISMO)

B) DISORDINE

↳ Me conseguenza che reazioni ESOTERMICA e DISORDINANTE } sono più nuove
ENDOTERMICA e DISORDINANTE } SPONTANEE
ESOTERMICA e ORDINANTE }

⇒ reazioni ENDOTERMICHE e ORDINANTI → NON SPONTANEE

→ funzione di stato del DISORDINE è:

ENTROPIA (S)

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

Quantità di calore fornita al SISTEMA / Temperatura

$$\Delta S = S_F - S_I$$

dipende solo da CONDIZIONE INIZIALE e FINALE

$q_{rev} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$ (espansione/compressione ISOTERMA $V_1 \rightarrow V_2$) [REV]

$q_{rev} = \Delta H_{fus}$ (fusione, solidificazioni)

(una STATO) ereditata da TEMPERATURA

ancora una volta i processi possono essere:

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

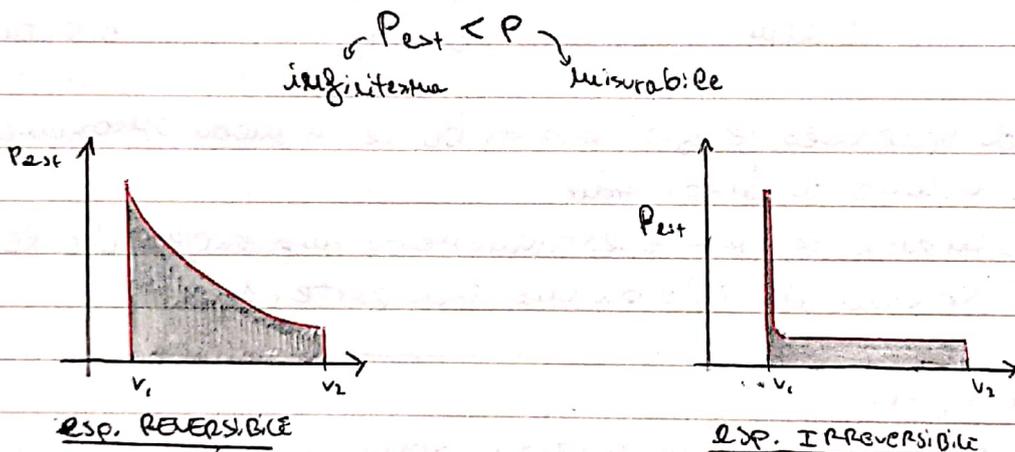
*NOTA: CRISTALLIZZAZIONE e DISORDINE sembrerebbero essere in disaccordo, ma NON è così perché bisogna considerare l'ambiente dunque nelle ANALISI NON bisogna limitarsi al SISTEMA

~~→ ambiente + sistema > 0 → universo verso disordine~~

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

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

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



$-W_{rev} = -W_{irrev}$
 $Q_{irrev} < Q_{rev} \rightarrow$ CALORE ASSorbito è Massimo se il processo è REVERSIBILE

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

- PROC. REVERSIBILE $\Delta S = 0$
 - PROC. IRREVERSIBILE $\Delta S > 0$
- $\Delta S < 0$ impossibile
 ↳ entropia universo aumenta

→ $\Delta S \rightarrow 0$ per $T \rightarrow 0K$

↳ entropia qualunque sostanza (stato di equilibrio)
(cristallo perfetto)

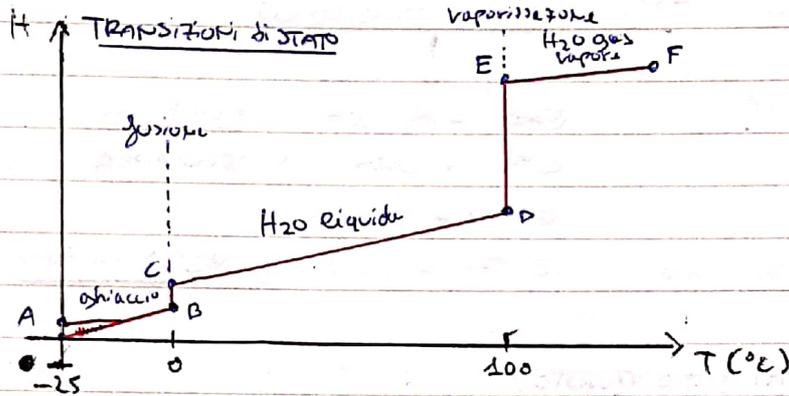
definisco MICROSTATO una distribuzione particolare delle molecole tra posizioni e istanti ad esse accessibili

→ $S = k_B \ln \Omega$ k_B : cost Boltzmann

III) 3° PRINCIPIO TERMODINAMICA

→ OGNI SPECIE CHIMICA ha ENTROPIA FINITA e POSITIVA, funzione CRESCENTE con la TEMPERATURA e a 0K presenta ENTROPIA COSTANTE, INDIPENDENTEMENTE da PRESSIONE, STATO DI AGGREGAZIONE, FORMA ALLOTROPICA o STRUTTURA CRISTALLINA.

→ SOLO SOSTANZE PURE aggregate come CRISTALLO PERFETTO hanno ENTROPIA NULLA a 0K.



→ ENERGIA LIBERA di GIBBS

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

$$G = H - TS$$

$\Delta G_{sis} \rightarrow < 0 \Rightarrow$ SPONTANEO
 $\rightarrow = 0 \Rightarrow$ REVERSIBILE
 $\rightarrow > 0 \Rightarrow$ NON SPONTANEO

$$\Delta G = \sum \Delta G_{prod}^{\circ} - \sum \Delta G_{reat}^{\circ}$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad \left. \begin{array}{l} \Delta H = 6 \text{ kcal} \\ \Delta S = 10 \text{ cal/K} \end{array} \right\} \text{ è un RETA}$$

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

→ RICAPITOLANDO:

Ⓐ ENTALPIA: misura quantità di ENERGIA che un SISTEMA CAMBIA con l'AMBIENTE.

$$H = PV + E$$

gode della legge di HESS. se $\Delta H < 0$ REAZ. ESOTERMICA (P cost.)
 $\Delta H > 0$ REAZ. ENDOTERMICA

Ⓑ ENTROPIA: misura grado di DISORDINE del SISTEMA.

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T} \rightarrow \text{quantità calore trasferita al sistema / processo}$$

$$S = k_B \ln \Omega \quad \left. \begin{array}{l} k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \\ \Omega = \text{microstati} \end{array} \right\} \text{Cost. Boltzmann}$$

$$\Delta S_{TOT} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb}$$

$\Delta S > 0$ spontaneo
 $\Delta S = 0$ reversibile ($t \rightarrow +\infty$)
 $\Delta S < 0$ impossibile

inoltre:

I) ENTROPIA aumenta da SOLIDI → GAS
 cresce all'aumentare di T

II) i SISTEMI tendono a

- MINIMIZZARE ENERGIA INTERNA

- MASSIMIZZARE DISORDINE

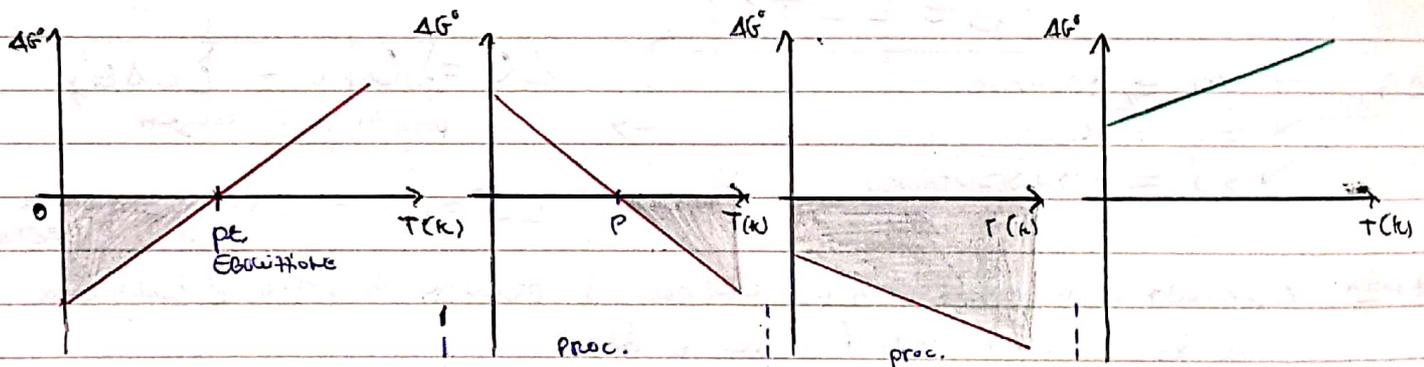
$\left. \begin{array}{l} \text{EXO} + \text{DISORD} \\ \text{EXO} + \text{ORD} \\ \text{ENDO} + \text{DISORD} \end{array} \right\} \text{ Reazione SPONTANEA}$
 $\left. \begin{array}{l} \text{ENDO} + \text{ORD} \end{array} \right\} \text{ NON SPONTANEA}$

tenendo conto di tutto questo:

③ ENERGIA LIBERA di GIBBS, per valutare SPONTANEAITÀ REAZIONE (T e P cost.)

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ → $\Delta G < 0$ SPONTANEO se processo A → B è $\Delta G > 0$
 $\Delta G = 0$ REVERSIBILE allora B → A è $\Delta G < 0$
 $\Delta G > 0$ NON SPONTANEO

rappresentato da una retta:



PROC. ORDINANTE e ESOTERMICO	ENDOTERMICO e DISORDINANTE	ESOTERMICO e DISORDINANTE	ENDOTERMICO e ORDINANTE
$\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(l)}$			
$\Delta H^\circ < 0$ (eso)	$\Delta H^\circ > 0$ (endo)	$\Delta H^\circ < 0$ (eso)	$\Delta H^\circ > 0$ (endo)
$\Delta S^\circ < 0$ (ordinante)	$\Delta S^\circ > 0$ (disord.)	$\Delta S^\circ > 0$ (disord.)	$\Delta S^\circ < 0$ (ord)
SPONTANEO (da 0 a P.E.)	SPONTANEO (da P a ∞)	$\Delta G^\circ < 0$ sempre SPONTANEO	$\Delta G^\circ > 0$ NON SPONTANEO

STANDARD: TUTTI REAGENTI e PRODOTTI a 25°C e 1 atm

CONDIZIONI

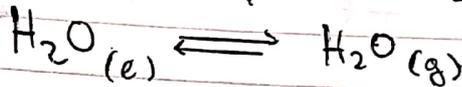
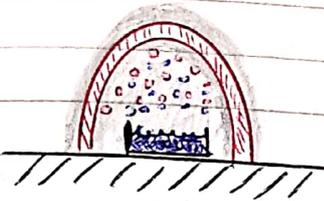
ΔH°

STANDARD di: relativa a reazione che produce COMPOSTO (2 mole)
 FORMATION quando elementi costituenti sono STAGILI,
 a 25°C e 1 atm. e)

ΔH_f°

→ EQUILIBRIO CHIMICO

Prendiamo ad esempio un contenitore con acqua, e mettiamolo sotto una campana di vetro. Dopo del tempo noteremo del vapore sulla campana (la superficie si è appannata).



*NOTA: Le due frecce possono essere di lunghezza diversa sbilanciando a favore di prodotti o reagenti.

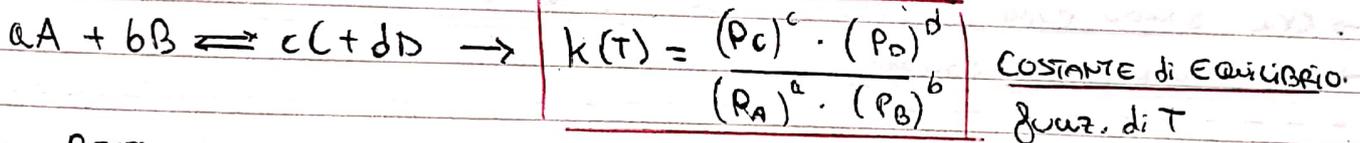
ciò avviene perché si raggiunge progressivamente una situazione di EQUILIBRIO DINAMICO tra FASE VAPORE e FASE LIQUIDA.

(SITUAZIONE MACROSCOPICAMENTE STATICA, MICROSCOPICAMENTE DINAMICA)

→ i SISTEMI in EQUILIBRIO:

- NON MOSTRANO a livello macroscopico alcuna VARIAZIONE misurabile
- SONO raggiunti per REAZIONI SPONTANEE
- BILANCIAMENTO DIRETTO TRA PROCESSO DIRETTO E INVERSO (stessa velocità)
- EQUILIBRIO raggiunto sia PARTENDO dai REAG. che dai PRODOTTI

→ LEGGE DELL'AZIONE di MASSA



REAZIONE

- $k > 1$ sbilanciata a dx (prodotti)
 $k < 1$ sbilanciata a sx (reagenti)

*NOTA: pressioni elevate o loro coeff. stechiometrico.
PRESSIONE dei COMPONENTI all'EQUILIBRIO

→ Le LEGGI dell'EQUILIBRIO NON SONO INFLUENTATE dalla PRESENZA nel SISTEMA di altre SPECIE e EQUILIBRI SIMULTANEI

definisce QUOTIENTE di REAZIONE la MEDESIMA FORMULA della LEGGE dell'AZIONE di MASSA però con le PRESSIONI dei COMPONENTI Istantanei

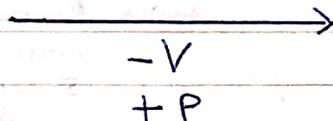
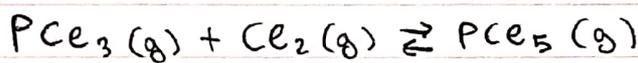
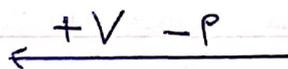
$Q \neq K$ se sistema NON è in EQUILIBRIO ($Q \rightarrow K$ per $t \rightarrow +\infty$)

- ⇒ se $Q > K$ REAZIONE PROCEDE VERSO REAGENTI (sbilanciata da PRODOTTI)
 $Q < K$ REAZIONE PROCEDE VERSO PRODOTTI (sbilanciata da REAGENTI)

fino a quando non si verifica $Q = K$

→ PRINCIPIO di LE CHATELIER: quando un SISTEMA in EQUILIBRIO è SOGGETTO a una MODIFICA dall'ESTERNO, REAGISCE PER RIPRISTINARE l'EQUILIBRIO

I) PERTURBAZIONE di VOLUME



$$Q = \frac{P_{P_{Ce_5}}}{P_{P_{Ce_3}} P_{Cl_2}} = K$$

$$\text{se } V \rightarrow V/3$$

$$Q = \frac{P_{P_{Ce_5}} \cdot 3}{P_{P_{Ce_3}} \cdot P_{Cl_2} \cdot 9} \Rightarrow Q < K$$

II) PERTURBAZIONE di TEMPERATURA

reazione

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

reazione

TRATTARE il CALORE come se fosse PRODOTTO/REAGENTE

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

EQUILIBRI ETEROGENI

SE in una REAZIONE le FASI dei COMPONENTI sono DIFFERENTI, allora nel calcolo di K , alcune PRESSIONI sono TRASCURABILI, ovvero vi sono GERARCHIE:

\rightarrow le PRESSIONI dei GAS PREVALGONO su TUTTO.

\rightarrow tra solido puro e solido disciolti, prevalge solido disciolti

\rightarrow il SOLVENTE non compare

\rightarrow se k_1 è la COST. di EQUILIBRIO di una data reazione, allora risulta che k_2 , relativa a REAZIONE INVERSA è

$$k_2 = 1/k_1$$

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



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

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

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

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

$$K_c = K_p (RT)^{\Delta n}$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \right) = \boxed{-RT \ln k} \quad \text{equilibrio}$$

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

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

1 GRANDE FAVORISCE
SPONTANEITÀ

$\rightarrow k$ è GRANDE se

$\Delta S^\circ > 0$ e grande

$\Delta H^\circ < 0$ e grande

\rightarrow relazione con TEMPERATURA:

Sia k_1 a T_1 e k_2 a T_2

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

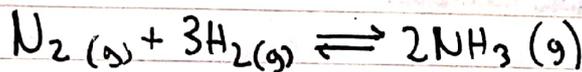
REAF.

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

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

\uparrow
tensione di
vapore

es. PROCESSO HABER (produzione ammoniacca)



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

è una reazione ~~ENDO~~ ESOTERMICA ORDINANTE, dunque SPONTANEA.

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

\rightarrow finito infatti un ciclo di produzione, si variano le condizioni di P e T in modo da mettere l'ammoniaca in una fase diversa estraibile meccanicamente.

Acidi e BASI

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

I) **ARRHENIUS**: un **ACIDO** è una sostanza che in soluzione acquosa rilascia ioni H^+ (protoni nudi)
 analogamente, una **BASE** libera ioni OH^-

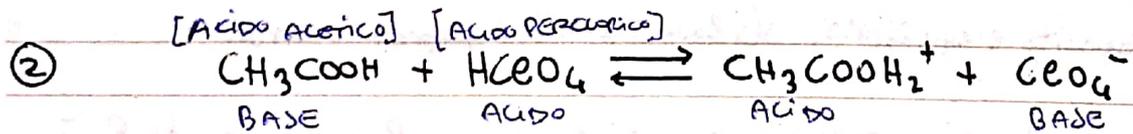
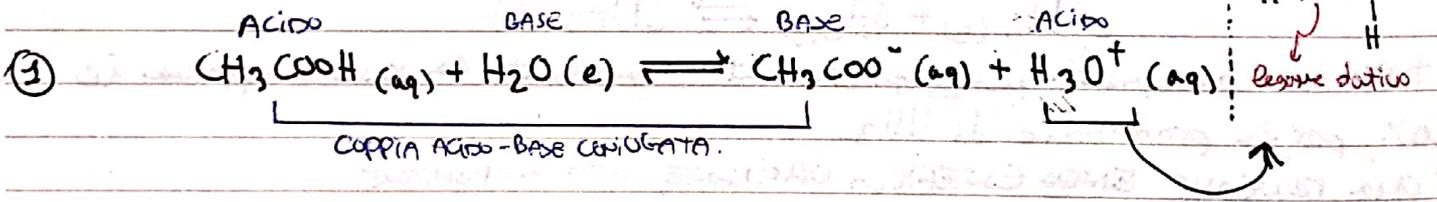
II) **BRONSTED-LOWRY**: si definisce **ACIDO** una sostanza che **TRASFERISCE** un **PROTONE** al solvente, e **BASE** una sostanza che è capace di accettare i protoni H^+ .

deg
 III) **LEWIS**: si definisce **ACIDO** una sostanza che **ACCETTA** una o più coppie di elettroni liberi, al contrario, si definisce **BASE** una sostanza che **DONA** una o più coppie di elettroni liberi.

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

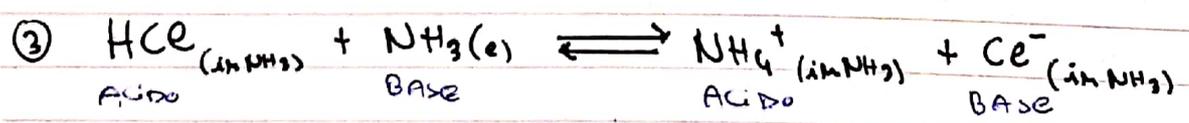
deg **COPPIA ACIDO-BASE CONIUGATA**: secondo la teoria di Bronsted-Lowry ogni acido, ^{donando} ~~rilasciando~~ H^+ si trasforma in una ^{coniugata} **BASE**, e analogamente una **BASE**, accettando i protoni si trasforma in **ACIDO CONIUGATO**.

di seguito, alcuni esempi di reazioni acido-base:

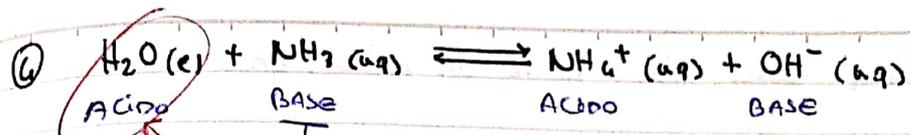


*NOTA: UN COMPOSTO è **ACIDO** o **BASICO** in FUNZIONE DEL PARTNER con cui INTERAGISCE

deg **AMFOTERE**:
 specie che funzionano sia da acidi che da basi, a seconda delle condizioni della reazione.

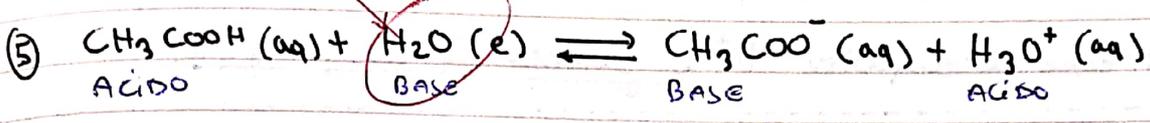


→ deg. applicabile in QUALSIASI SOLENTE.

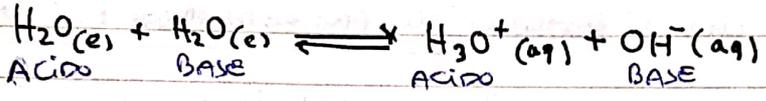


↓
 DONA DI PROTONI O LIBERA
 O UN PROTONI LIBERATO
 dall'ACQUA.

} LEWIS



⇒ l'ACQUA può comportarsi sia da ACIDO che da BASE
 inoltre può anche interagire in questa maniera con altre molecole d'ACQUA:

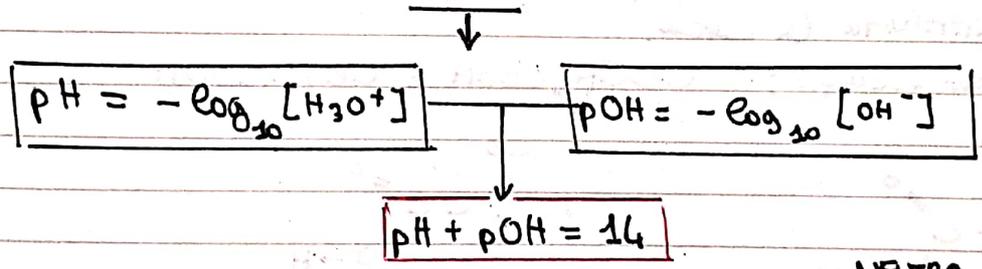


monostante e l'EQUILIBRIO sia spostato a SX, ovvero pochissime molecole si comporta
 no come tale.

Calcolando infatti la COSTANTE di EQUILIBRIO:

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O][H_2O]} = 10^{-14}$$
 *Nota:

←
 TRASCURABILI
 (liquidi, presenza disciolto)



- NEUTRA pH = 7
- ACIDA pH < 7
- BASICA pH > 7

→ in base al valore pH diremo che una SOSTANZA è

⇒ si poteva inoltre di:

A) ACIDO FORTE = se in sol. acquosa si ionizza completamente
 equilibrio fortemente spostato a destra.

B) BASE FORTE = in sol. acquosa si dissocia completamente.

Introduciamo dunque due costanti di equilibrio:

$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$
 A B AC BC

$$K_A = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

acido

$BOH + H_2O \rightleftharpoons B^+ + OH^-$
 B A AC BC

$$K_B = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$$

base

(C: coniugato)

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

⇒ vale dunque la seguente relazione, che mette in relazione K_A, K_B, K_W :

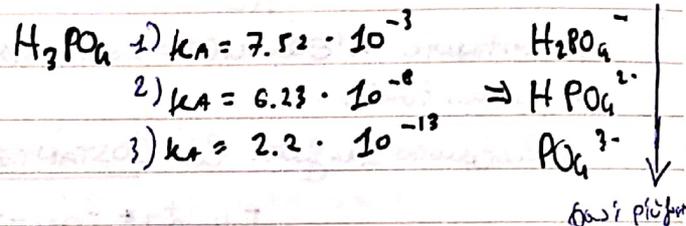
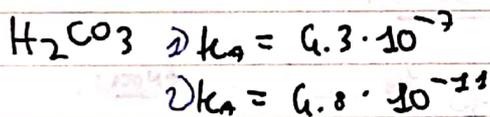
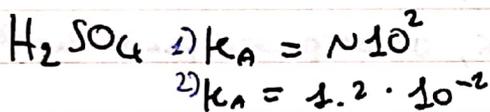
$$K_W = K_B K_A \rightarrow pK_A + pK_B = 14$$

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

⇒ è possibile dunque distinguere ACIDI MONOPROTICI (che rilasciano un solo protone) e ACIDI POLIPROTICI (che ne rilasciano di più)

tuttavia il VALORE della CONSTANTE di DISSOCIAZIONE ACIDA K_A va DECRESCENDO, ovvero le BASI CONIUGATE che si formano sono PROGRESSIVAMENTE PIÙ FORTI.

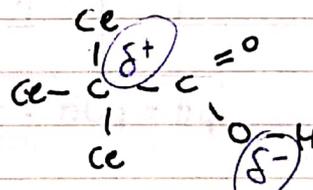
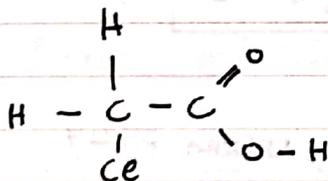
es.



→ Confronto tra acidi

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

Confrontiamo ad esempio: $ClCH_2COOH$ e Cl_3CCOOH



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

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

→ sia invece un composto $X-O-H$:

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

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

→ DISSOLUZIONE DI SALI

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

bisogna dunque considerare alcuni fattori:

- I) gli ANIONI che sono BASI CONIUGATE di ACIDI FORTI sono BASI DEBOLI tanto quasi da non avere effetto su PH
- II) tutti gli ANIONI BASICI sono BASI CONIUGATE di ACIDI DEBOLI
- III) negli ACIDI ACIDOPROTI:

UN ACIDO totalmente DEPROTONATO si comporterà come BASE.

UNO PARTIALMENTE DEPROTONATO si comporterà sia come ACIDO che come BASE (AMFIPATICO)

IV) CATIONI di METALLI ALCALINI / ALC. TERROSI non hanno effetto su PH soluzione

V) CATIONI BASICI sono BASI CONIUGATE di CATIONI ACIDI

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

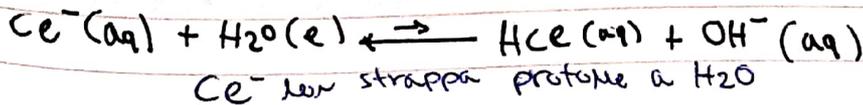
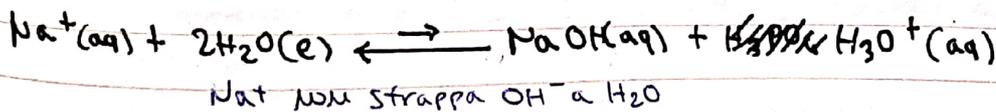
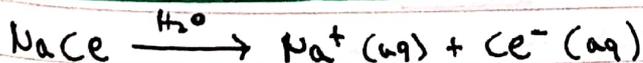
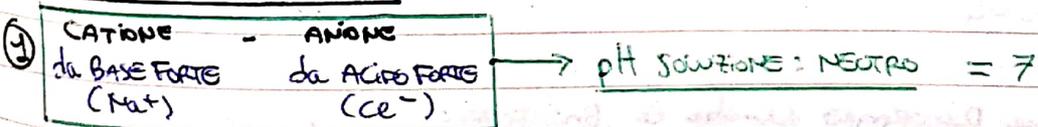
→ decidere se SALE è ACIDO/BASICO/NEUTRO:

FORMULA → Distinguo CATIONE/ANIONE → IDENTIFICO NATURA CATIONE → DECIDO 2° BASE A PROPRIETÀ

di seguito TABELLA di PROPRIETÀ di ALCUNI IONI:

<u>ANIONI</u>	Cl ⁻ NO ₃ ⁻ Br ⁻ ClO ₄ ⁻ I ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻ F ⁻ PO ₄ ³⁻ HCO ₂ ⁻ CN ⁻ SO ₄ ²⁻ CO ₃ ²⁻ PO ₃ ³⁻ HPO ₄ ²⁻ S ²⁻ H ₂ CO ₃ SO ₃ ²⁻ HS ⁻ OCl ⁻	H ₂ SO ₄ ⁻ H ₂ PO ₄ ⁻ HSO ₃ ⁻
<u>CATIONI</u>	Li ⁺ Ca ²⁺ Na ⁺ Ba ²⁺ K ⁺	[AL(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺ (esempio)	[AL(H ₂ O) ₆] ³⁺ e CATIONI IDRATI di METALLI di TRANSIZIONE
<u>NEUTRE</u>		<u>BASICHE</u>	<u>ACIDE</u>

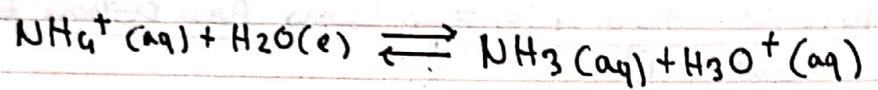
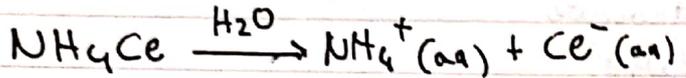
→ SOLUZIONI ACQUOSE di SALI



②

CATIONE da BASE DEBOL (NH ₄ ⁺)	- ANIONE da ACIDO FORTE (Cl ⁻)
--	---

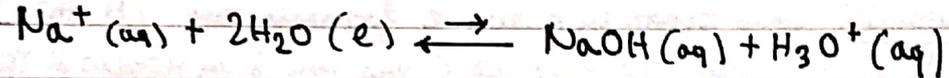
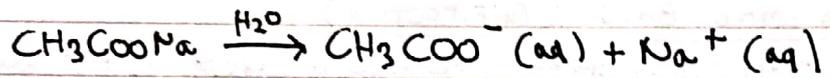
 → pH soluzione: ACIDA (INDICIS ACIDA)
< 7



③

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

 → pH soluzione: BASICA (INDICIS BASICA)
> 7



④

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

 → pH soluzione: dipende da FORZA RELATIVA ACIDA di BH⁺ e FORZA BASICA di A⁻

deg FORZA RELATIVA ACIDA $\text{pK}_a = -\log_{10} K_a$

→ ACIDO/BASE, FORTE o DEBOL? ←

La via più facile è ricordare QUEI POCCHI ACIDI che sono FORTI, tutti gli altri sono probabilmente deboli.

ACIDI FORTI

- ALCOGENIDRICI HCl, HBr, HI (NO HF!)
- NITRICO HNO₃
- SOLFURICO H₂SO₄ (solo per PERDITA PRIMO H⁺)
- PERCLORICO HClO₄

Analogamente conviene ricordare anche le Basil FORTI:

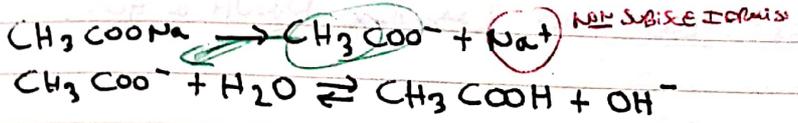
- INDICIS GRUPPO 1A LiOH, NaOH, KOH, R₄OH, CsOH
- INDICIS GRUPPO 2A Sr(OH)₂, Ba(OH)₂ (NO Mg(OH)₂, Ca(OH)₂)

non si sciolgono
apprezzabilmente
per alcuni testi li
riportano.

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

→ SOLUBILITÀ e REATIVITÀ di molti composti in acqua dipende dal pH
 → la SOLUZIONE TAMPONE si ottiene da:

- I) ACIDO DEBOLE e da un SALE che quest'acido forma con una BASE FORTE.
- II) BASE DEBOLE e SALE FORMATO CON ACIDO FORTE.



$K_1 = K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \rightarrow [H_3O^+] = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ Acido
Base

$\rightarrow [H_3O^+] = K_a \frac{C_a}{C_s} \Rightarrow \boxed{pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}}$
CORREZIONE

le LOGARITMO rende
 variazioni pressoché
INSIGNIFICANTI

es1 aggiungo HCl → formazione Cl^-
 CH_3COO^- più forte di Cl^- → PROTEZIONE CH_3COO^-

$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}$ C_s diminuisce
 C_a aumenta

es2 aggiungo NaOH → formazione Na^+
 aumenta CH_3COO^- diminuisce CH_3COOH
 $[CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + H_2O]$

$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}$ C_s aumenta
 C_a diminuisce
cattura CH_3COO^-
 e sposta
 equilibrio
 a DESTRA

NOTA:

- I) a determinare il pH di un TAMPONE sono MENO INFLUENTI le CONCENTRAZIONI ASSOLUTE dell'ACIDO e della BASE CONIUGATA, che il loro RAPPORTO.
- II) le CONCENTRAZIONI ASSOLUTE influenzano su CAPACITÀ REAZIONE di RESISTERE a VARIAZIONE pH
- III) un TAMPONE è più EFFICACE QUANTO MAGGIORE è il VALORE DELLA CONCENTRAZIONE DELL'ACIDO e del SALE (possibilmente UGUALI)

→ TITOLAZIONE ACIDO - BASE

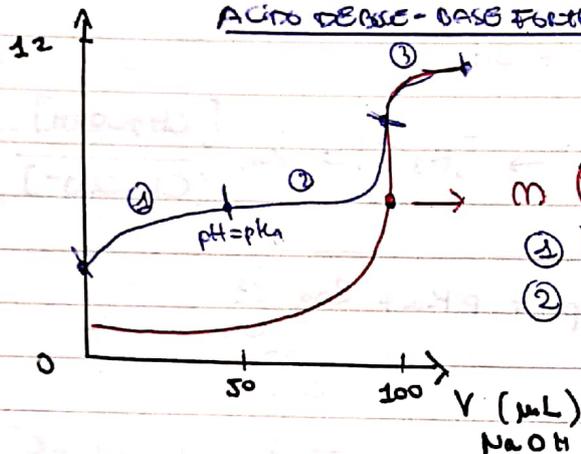
Def

è una ADDIZIONE di volumi accuratamente misurati di una Soluzione Basica a titolo noto ad una Soluzione Acida di concentrazione incognita fino al raggiungimento di un PUNTO FINALE

↳ Segnalato da VARIATIONE COLORE (Indicatore)
o NETTO AUMENTO pH

↳ CURVA di TITOLAZIONE (pH/volume)

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



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

$$\textcircled{1} [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a}$$

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

$$\textcircled{3} [\text{OH}^-] \approx C_{\text{base}} \quad (\text{in eccesso})$$

per CONOSCERE pH

↳ METODO ELETTROCLINICO (PRECISO)

↳ INDICATORI (ECONOMI)

↳ Cambiano colore (viraggio)

in base a concentrazione H^+

es. BCl a titolo (ampio spettro pH)

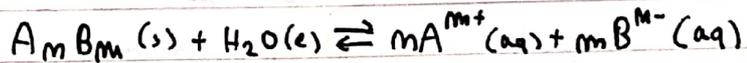
→ SOLUBILITÀ

es. AgCl

Sia K_{ps} il PRODOTTO di SOLUBILITÀ

$$K_{ps} = [A^{m+}]^m [B^{n-}]^n$$

vale per
SISTEMI all'EQUILIBRIO



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

S	$> 10 g L^{-1}$	SOLUBILI
	$0.1 < S < 10 g L^{-1}$	PARZIAMENTE SOLUBILI
	$< 0.1 g L^{-1}$	INSOLUBILI

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

Def. QUOTIENTE di REAZIONE

$$Q_0 = [Ag^+]_0 [Cl^-]_0$$

0: COND. INIZIALE alla FINE del MISCELAMENTO

SISTEMA
 $Q_0 = K_{ps}$ EQUILIBRIO

$Q_0 > K_{ps}$ PRECIPITA AgCl per abbassare concentrazioni Ag^+ e Cl^-

$Q_0 < K_{ps}$ NO PRECIPITAZIONE

→ SISTEMA TENDE A RIPRISTINARE EQUILIBRIO

⇒ la quantità di AgCl che può essere disciolta in NaCl (aq) è MINORE di quella che può essere disciolta in H_2O .

↳ effetto IONE COMUNE

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

Def. COMPLESSI di COORDINAZIONE: molti METALLI, soprattutto di TRANSIZIONE formano tali complessi il CATIONE METALLICO è CIRCONDATO da un certo numero di ANIONI o MOLECOLE neutre (LEGANTI) con cui si forma LEGAME PARZIAMENTE COVALENTE

$$K_g = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n \quad (\text{varie COMBINAZIONI})$$

→ CINETICA e VELOCITÀ REAZIONI ←

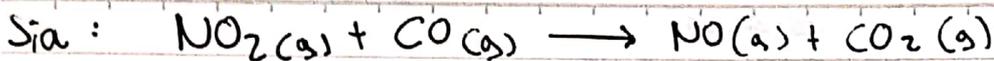
La VELOCITÀ REAGENTI → PRODOTTI è uguale a VELOCITÀ PRODOTTI - REAGENTI. certe reazioni (es. carboranio → diacborano) sono SPONTANEE, MA MOLTO LENTE.

I) CONCENTRAZIONI REAGENTI

La VELOCITÀ di una REAZIONE CHIMICA dipende da: II) TEMPERATURA REAZIONE

III) SUPERFICIE dei REAGENTI

più sono MAGGIORI, MAGGIORE è la VELOCITÀ.



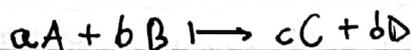
allora la VELOCITÀ MEDIA è: $\frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{[\text{NO}]_f - [\text{NO}]_i}{t_f - t_i}$

sperimentalmente si osserva che:

la VELOCITÀ DIMINUISCE con la DIMINUIZIONE della CONCENTRAZIONE dei REAGENTI.

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

in generale, sia:



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

$v_{\text{reazione}} = k[\text{A}]^m$ → ORDINE di REAZIONE, non prevedibile dalleq. chimica
 dipende da T $v = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$
 $m+n = \text{ORDINE TOTALE REA}$
 (ottenibile sperimentalmente)

inoltre:

se $[\text{A}] = \text{C} \rightarrow \frac{d\text{C}}{dt} = -k\text{C} \rightarrow \frac{1}{\text{C}} d\text{C} = -k dt$

$\Rightarrow \ln \text{C} - \ln \text{C}_0 = -kt \Rightarrow \ln \left(\frac{\text{C}}{\text{C}_0} \right) = -kt$

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

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

MECCANISMO di REAZIONE = molte reazioni non avvengono in un singolo stadio.

ogni stadio è una REAZIONE ELEMENTARE; il MECC. di REAZIONE sono una SERIE di REAZIONI ELEMENTARI

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

- REAZIONI a CATENA anche RAMIFICATA.
- ① INIZIO di CATENA (si formano 1 o più intermedi di reat)
 - ② PROPAGAZIONE di CATENA (si formano prodotti e si rigenerano intermedi)
 - ③ TERMINI di CATENA (gli intermedi si combinano formando prodotto stabile)

TEMPERATURA e VELOCITÀ di UNA REAZIONE

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

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

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

velocità di reazione
energia di attivazione

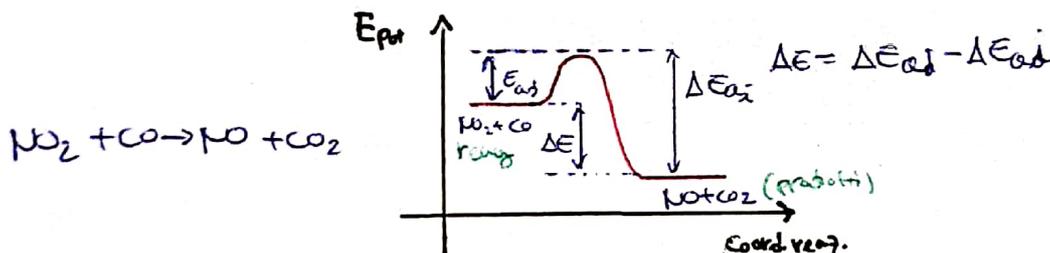
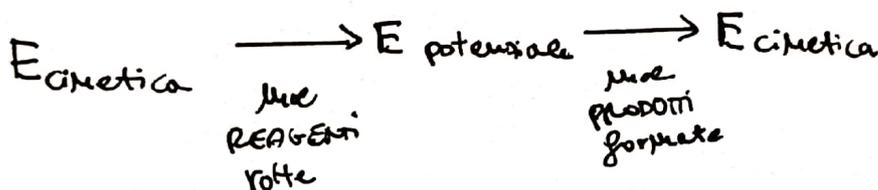
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

⇒ per avere URTI EFFICACI questi devono possedere una ENERGIA di COLLISIONE che supera un certo VALORE CRITICO. (energia di attivazione). (nota esakm.)
 se T è bassa, solo poche molecole provocheranno urti efficaci.

*NOTA:

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



CATALISI

oss sostanza che consente alla reazione un decorso diverso caratterizzato da ENERGIA di ATTIVAZIONE MINORE.

partecipa alla REAZIONE senza subire cambiamenti (non compare nell'eq. chimica)
 → accelera formazione dei prodotti.

possono essere ETEROGENI (fase diversa da quella dei reagenti e prodotti)
OMOGENI (fase uguale ~)

REAGENTI GASSOSI in SOLUZIONE vengono ATTIVATI sulla SUPERFICIE del CATALIZZATORE (ASSORBIMENTO)

(DISTRIBUZIONE) dei reagenti adsorbiti sul catalizzatore

REAZIONE

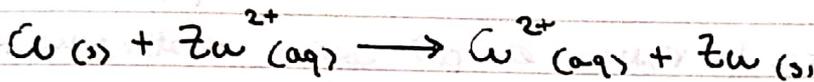
(DESORBIMENTO) dei PRODOTTI FORMATI

LE REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE

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

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

es.



analizzando i numeri di ossidazione:

il rame Cu	0	→	2	⇒	si ossida
	lo zinco Zn	2	→	0	⇒

diremo dunque che una specie

- si OSSIDA se aumenta il n° di ossidazione. (RIDUCENTE)
- si RIDUCE se diminuisce il n° di ossidazione. (OSSIDANTE)

→ BILANCIAMENTO:

- 1) individuare la specie che si ossida e quella che si riduce.
- 2) scrivere in forma ionica le due SEMI-REAZIONI (specie che partecipano attivamente)
- 3) fare il bilancio di massa per tutti gli atomi eccetto idrogeno e ossigeno
- 4) calcolare nella SEMI-REAZIONE la differenza di n° di ossidazione e scriverlo espresso come numero di elettroni
- 5) bilanciare le cariche mettendo H^+ (ambiente acido) o OH^- (ambiente basico)
- 6) bilanciare atomi con H_2O
- 7) moltiplicare le semi-reazioni per rendere uguali elettroni ceduti/acquistati
- 8) sommare le semi-reaz. e semplificare.

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

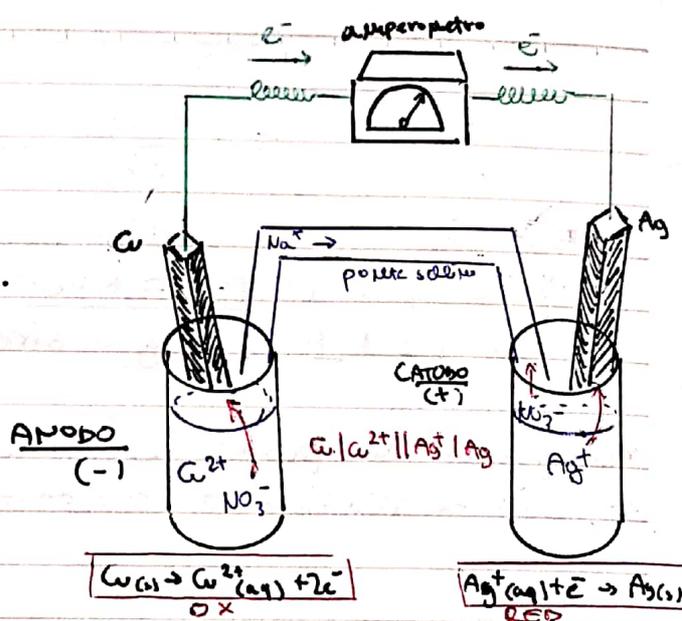


→ LA CELLA GALVANICA

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

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

Lo stesso accade per Ag^+ .



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

deg (POTENZIALE di CELLA) ΔE

permette alla corrente di fluire attraverso una cella galvanica. per misurarla si inserisce una corrente esterna ΔE_{est} tale da opporsi perfettamente e non consentire passaggio di corrente.

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(\text{catodo}) - E^{\circ}(\text{anodo})$$

se $\Delta E_{est} > \Delta E$ gli elettroni si muovono in senso opposto a quello della reazione spontanea (CELLA ELETTROLITICA) → trasforma energia elettrica in energia chimica

CELLA	POLO NEGATIVO	POLO POSITIVO	ΔE	ΔG
GALVANICA	ANODO (ossidazione)	CATODO (riduzione)	> 0	< 0
ELETTROLITICA	CATODO (riduzione)	ANODO (ossidazione)	< 0	> 0

La QUANTITÀ delle SPECIE FORMATE agli Elettrodi è proporzionale:

- I) alla quantità di carica elettrica che è passata
- II) ai pesi equivalenti delle specie interessate

$$\text{peso equivalente} = \frac{\text{peso atomico, molecolare}}{\text{nr di moli di } e^- \text{ scambiati per atomo}}$$

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

Cost. di Faraday ~~100~~ ~~1000~~

$$F = 96485,31 \text{ C/mole}$$

→ Leggi di FARADAY

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

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

$$It = mF$$

Cost. Faraday
 m = moli di elettroni

→ LAVORO ELETTRICO

$$W_{\text{elett}} = Q \Delta E$$

Carica totale
 Lavoro compiuto
 Volt/coulomb (V) = Volt

$$W_{\text{elett}} = -It \Delta E$$

< 0 GALVANICA
 = 0 Cella
 > 0 ELETTROLITICA

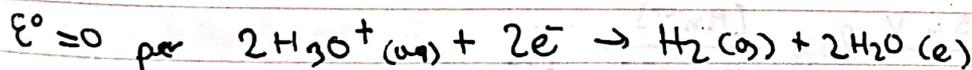
il ΔG di una reazione spontanea (T, P cost) è il MASSIMO LAVORO ELETTRICO CHE LA REAZIONE È in grado di PRODURRE

$$\Delta G = W_{\text{elett, rev}}$$

$$\Delta G = W_{\text{elett, rev}} = -Q \Delta E = -mF \Delta E$$

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

$$\Delta E^\circ = E^\circ_{\text{catodi}} - E^\circ_{\text{anodi}}$$



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

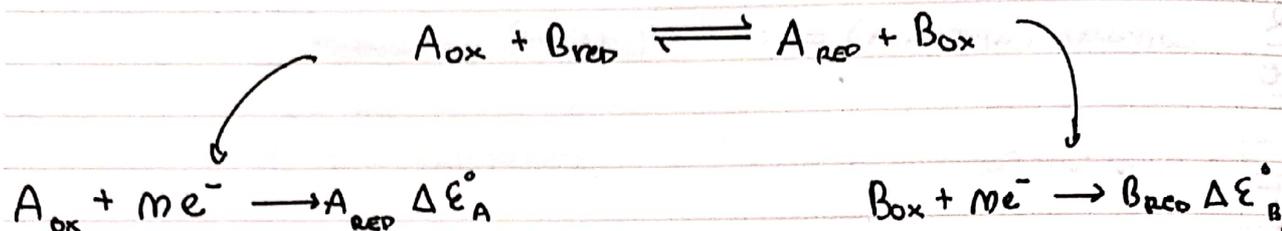
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = -mF \Delta E \rightarrow -mF \Delta E = -mF \Delta E^\circ + RT \ln Q$$

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

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

per una generica pila:



$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}_A^\circ - \Delta \mathcal{E}_B^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{m} \log_{10} \frac{[A_{red}][B_{ox}]}{[A_{ox}][B_{red}]}$$

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

$$\Delta \mathcal{E}^\circ_{cat} - \Delta \mathcal{E}^\circ_{anodo} = \Delta \mathcal{E}^\circ_{\text{specie che si riduce}} - \Delta \mathcal{E}^\circ_{\text{specie che si ossida}}$$

NOTA: dai POTENZIALI di CELLE ELETTROCHIMICHE si possono calcolare i VALORI DELLE COSTANTI di EQUILIBRIO.

→ ad esempio, per calcolare il POTENZIALE di RIDUZIONE di MnO_4^- / Mn^{2+}



$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}^\circ - \frac{0,0592 \text{ V}}{5} \log \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H_3O^+]^8}$$

dunque è fortemente dipendente dal pH.

Ricapitolando:

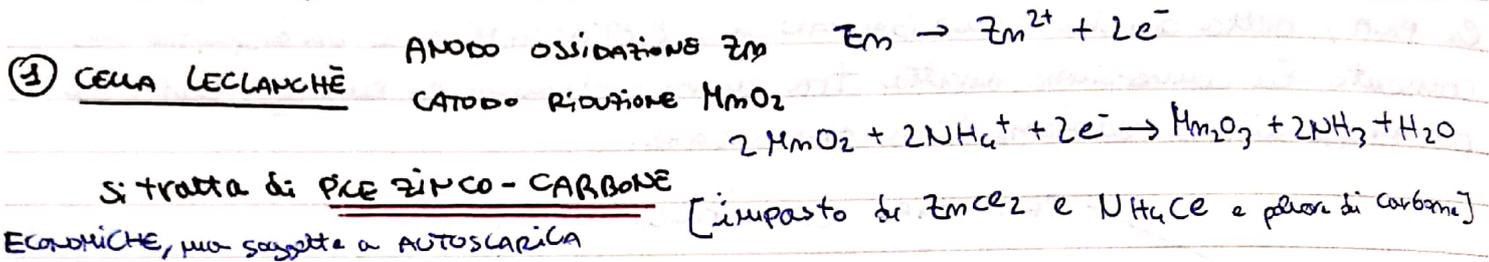
- il POTENZIALE di RIDUZIONE è una misura della TENDENZA di una specie chimica ad acquisire elettroni, cioè a essere ridotta.
- più è positivo tale valore, maggiore è l'affinità elettronica della specie e maggiore sarà la TENDENZA a essere ridotta.

PROF. R. TAVOLA PERIODICA

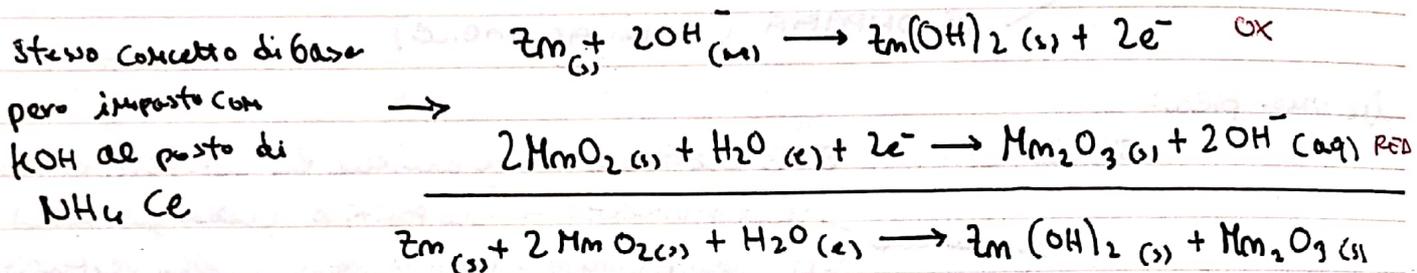
POTENZIALE di RIDUZIONE STANDARD a 25°C (298K), 1 atm, per una concentrazione 1M di ogni ione partecipante.

questo viene definito in base ad un elettrodo standard a idrogeno a cui viene assegnato arbitrariamente il valore 0,00 V.

alcuni tipi di pile:

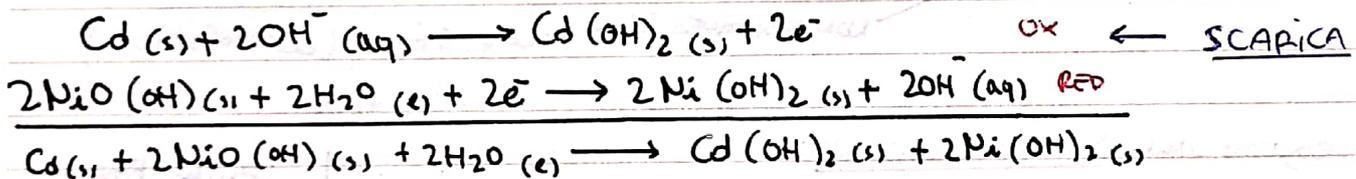


② PILA ALCALINE



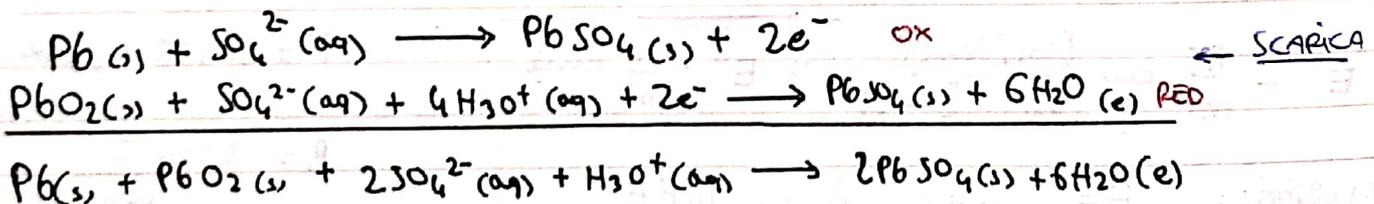
(MODIFICA ha permesso di TRIPPLICARE la durata di scarica rispetto a ZINCO-CARBONE)

③ CELLA al NICHEL-CADMIUM



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

④ ACCUMULATORI al PIOMBO ANODO di Pb in sol. di H_2O e H_2SO_4
 CATODO di PbO_2

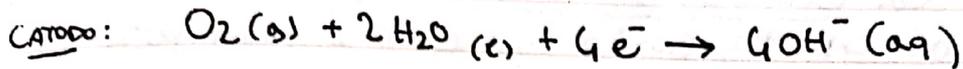
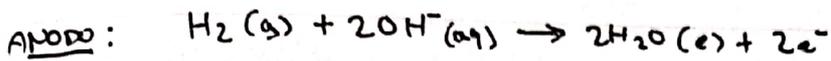


RICARICA → le reazioni si invertono.

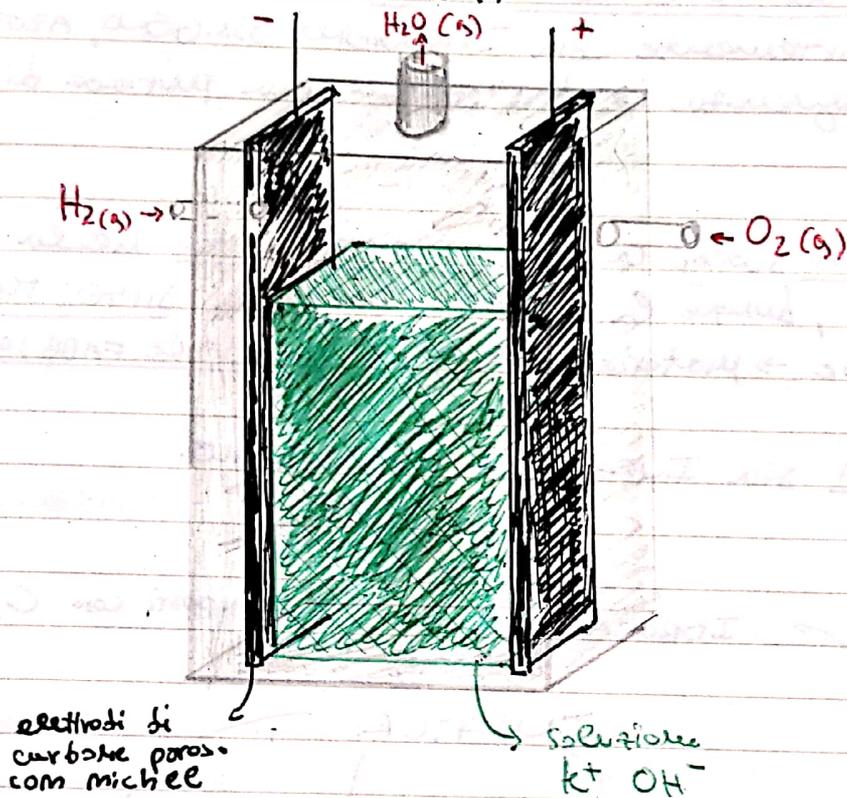
⑤ PILA a Litio o SODIO e ZOLFO

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

⑥ CELLA A COMBUSTIBILE IDROGENO-OSSIGENO



elektrodi di carbone poroso contenenti nichel
soluzione calda con $\text{K}^+(\text{aq})$ e $\text{OH}^-(\text{aq})$



*NOTA: difficoltà nello stoccaggio dell'idrogeno, altamente esplosivo.

CHIMICA ORGANICA

La CHIMICA ORGANICA è la CHIMICA dei COMPONENTI contenenti il CARBONIO (a eccezione di CARBAMI, BISSIDO di CARBONIO e CIANURI METALLICI)

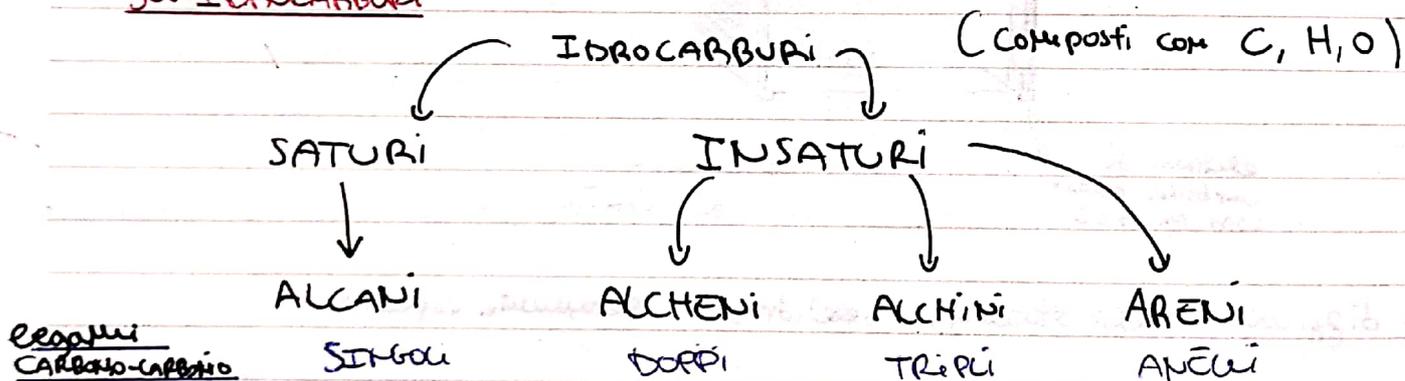
il CARBONIO è l'unico elemento capace di legarsi fortemente con se stesso e FORMARE LUNGHE CATENE o ANELLI.

Inoltre si lega fortemente con IDROGENO, OSSIGENO, AZOTO e GLI ALOGENI. una diretta conseguenza è che ci sono una miriade di composti (milioni).

La CHIMICA ORGANICA svolge un ruolo FONDAMENTALE nella COMPRESIONE dei SISTEMI VIVENTI, dunque la SINTESI di FARMACI; SINTESI MATERIALI POLIMERICI (molecole organiche \rightarrow materie plastiche); SODDISFARE FABBISOGNO ENERGETICO.

per la NOMENCLATURA sia IUPAC che TRADIZIONALE.

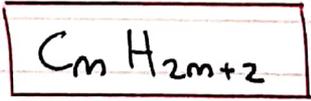
\rightarrow gli IDROCARBURI



\rightarrow ALCANI

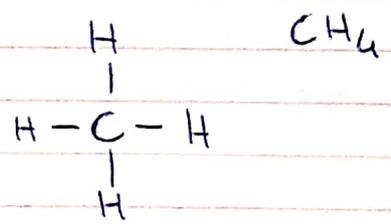
Ogni atomo di CARBONIO HA IBRIDAZIONE sp^3 ($109,5^\circ$)
LEGATO a 4 ATOMI mediante legami σ

FORMULA GENERALE

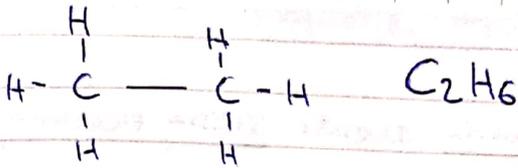


\Rightarrow ogni elemento differisce dal successivo di un TERMINO COSTANTE CH_2 detto GRUPPO METILENE

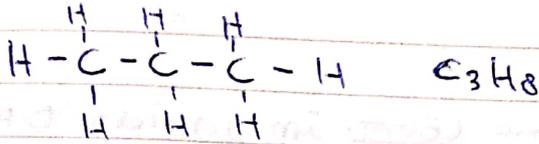
METANO



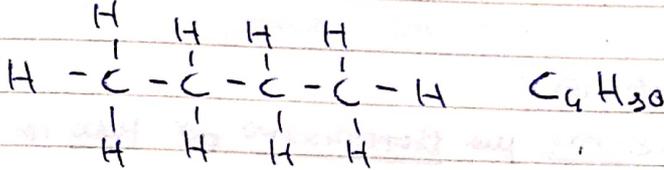
ETANO



PROPANO



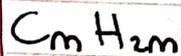
BUTANO



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

CICLOALCANI

FORMULA GENERALE



CICLO BUTANO, CICLO PENTANO, CICLO ESANO, CICLO EPTANO, etc...

*NOTA:

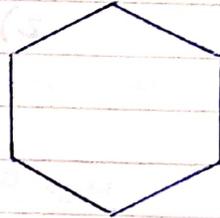
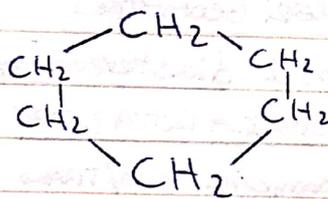
Solo il CICLO ESANO riesce

a RISPETTARE gli ANGOLI del

CARBONIO IBRIDATO sp^3



NON HA TENSIONE. gli altri sì.



*NOTA 2: Sono ABBONDANTI IN NATURA.

è possibile la ROTAZIONE intorno al LEGAME σ SU ASSE C-C; ma è INFLUENZATA la SOVRAPPOSIZIONE dei DUE ORBITALI sp^3 .

(interazioni deboli)

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

→ Le PROPRIETÀ tuttavia variano anche a seconda del COMPOSTO e dei suoi ISOMERI (per PARAMETRI come: AREA SUPERFICIALE e FORTE DI DISPERSIONE)

ISOMERIA

deg

si definiscono ISOMERI DUE O PIÙ MOLECOLE aventi STESSA FORMULA MOLECOLARE ma DIFFERENTE FORMULA di STRUTTURA.

ISOMERIA → STRUTTURALE
ATOMI di CARBONIO LEGATI in maniera DIFFERENTE.
(es. iso-butano e normale-butano)

ISOMERIA → STEREoisomeria
STESSI LEGAMI ma DIFFERIScono per MODO in cui gli ATOMI sono ORIENTATI nello SPAZIO.
PER TRASFORMARE uno STEREOISOMERO è NECESSARIO ROMPERE E RIFORMARE ALMENO UN LEGAME.



1) DIAStereoisomeri
stereoisomeri che NON sono uno l'IMMAGINE SPECULARE dell'altro.

2) ISOMERI GEOMETRICI
sono i diastereoisomeri che esistono per la MANCANZA di LIBERA ROTAZIONE INTORNO ai DOPPI LEGAMI.
(isomeria cis/trans nel 2-BUTENE)

3) ISOMERI OTTICI o ENANTIOMERI
ISOMERI NON SOVRAPPONIBILI alla loro IMMAGINE SPECULARE
ottici perché hanno STESSE PROPRIETÀ CHIMICHE ma RUOTANO luce polarizzata in senso DESTROGIRO o LEVOGIRO

4) ISOMERI CONFORMAZIONALI
isomeri che POSSONO TRASFORMARSI l'UNO nell'ALTRO SENZA la ROTTURA di LEGAMI.
(conformazioni ANTI e GAUCHE nel n-butano)

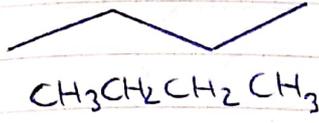
in base al tipo di ISOMERO possono CAMBIARE, anche NOTEVOLMENTE le PROPRIETÀ FISICHE - CHIMICHE del COMPOSTO.

ad esempio: ESANO: + AREA SUPERFICIALE, + FORZE DI DISPERSIONE, + PUNTO EBULLIZIONE
2,2-DIMETILBUTANO: - AREA SUP, - FORZE DI DISPERSIONE, - PUNTO EBULLIZIONE

→ ISOMERIA NEGLI ALCANI

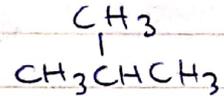
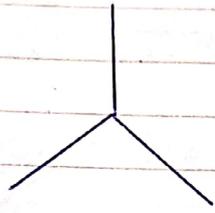
isomeria strutturale

BUTANO



P.TO EBOLLIZIONE $-0,5^\circ C$

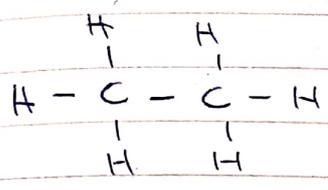
2-METILPROPANO



P.TO EBOLLIZIONE $-31,6^\circ C$

isomeri conformazionali alcani

ETANO

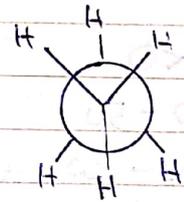


PROIEZIONE di NEWMAN (visione frontale)



CONFORMAZIONE ECLISSATA

(rotazione così veloci che i due non sono isolabili)



CONFORMAZIONE SFALCIATA

ENERGIA POTENZIALE MASSIMA a CONFORMAZIONE ECLISSATA (bassa, avviene a temperatura ambiente).

NECESSARIA per passare DA UNA CONFORMAZIONE all'ALTRA.

isomeri conformazionali cicloalcani

CICLOPENTANO



CONFORMAZIONE PLANARE

CONFORMAZIONE RIEPIEGATA a BUSTA (più stabile)

riepegamento elimina tensione torsionale

CICLOESANO



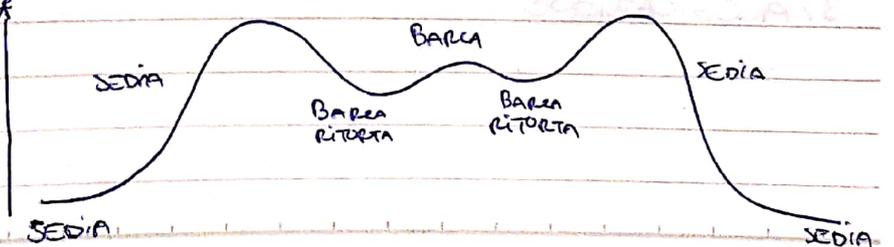
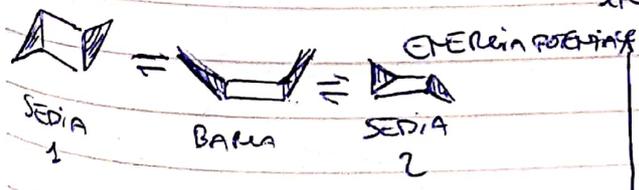
CONFORMAZIONE a SEDIA

Idrogeni disposti
6 ASSIAMENTE e
6 EQUATORIALMENTE in
modo ALTERNATO

INTERCONVERSIONE tra due
CONF. a SEDIA
(IDROGENI SI SCAMBIANO)

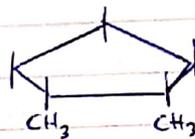
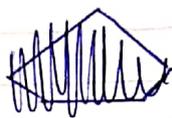
INTERMEDIATA da:
in modo aciclico.

- 1) CONFORMAZIONE a BARCA
- 2) CONFORMAZIONE a BARCA RIEPIEGATA

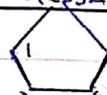


isomeria cis/trans nei CICLOALCANI

CIS-1,2 DIMETIL-CICLOPENTANO



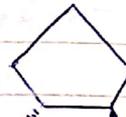
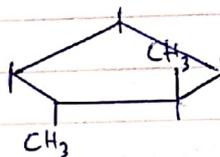
CIS → STESSA PARTE



H₃C (wedge) CH₃ (wedge)

TRANS → PARTI OPPOSITE

TRANS-1,2 DIMETIL-CICLOPENTANO



H₃C (wedge) CH₃ (dash)

più STABILE quella dove
CH₃ EQUATORIALE (NO ASSIALE)

→ UTILIZZI degli ALCANI

<u>COMPOSIZIONE</u>	<u>P.TO EBULLIZIONE (°C)</u>	<u>TIP</u>	<u>USI</u>
C ₁ - C ₄	< 0	gas	COMBUSTIBILI GASSOSI
C ₅ - C ₇	0 - 50	etere di petrolio	SOLVENTI
C ₈ - C ₈	50 - 100	Esigrama	SOLVENTI
C ₉ - C ₉	70 - 150	benzina	CARBURANTE
C ₁₀ - C ₁₆	150 - 300	Kerosene	COMBUSTIBILE
C ₁₆ - C ₂₀	300 +	gasolio	COMBUSTIBILE, CRACKING
C ₁₈ - C ₂₀	\	Cera	CANDELE
C ₂₁ - C ₁₈	\	Cere paraffiniche	CATRAME, MATER. STRADALI
C ₂₁	\	residuo	

ES. PETROLIO: composto di IDROCARBURI di LUNGHEZZA VARIABILE

*NOTA: gli ALCANI NON si CARATTERIZZANO DA REAZIONI TIPICHE, hanno BASSA REATTIVITÀ perché il LEGAME C-H è MOLTO FORTE. Per questo sono chiamati PARAFFINE.

PROCESSI TIPICI riguardanti gli ALCANI sono:

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

→ ISOMERIZZAZIONE: Più un ALCANO è RAMIFICATO più è alta la COMPRESIONE alla quale può essere sottoposto SENZA IGNIZIONE SPONTANEA
→ È dunque il PROCESSO per AUMENTARE la % di ALCANI RAMIFICATI
→ si utilizzano CATALIZZATORI

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

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

→ ALCHENI

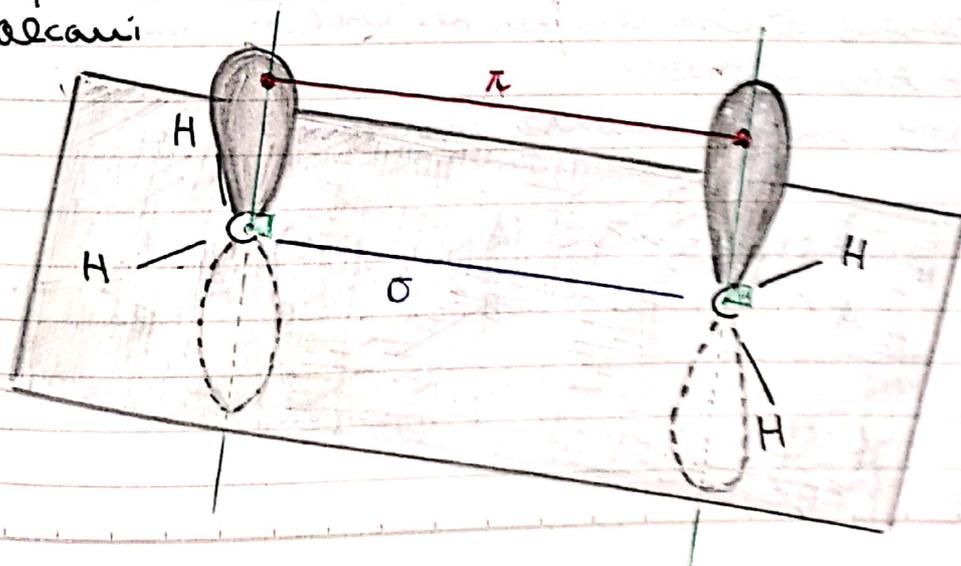
gli ALCHENI sono IDROCARBURI con un LEGAME DOPPIO C=C, dovuti a IBRIDAZIONE sp^2 .

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

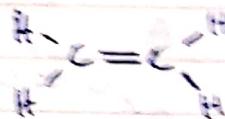
il DOPPIO LEGAME C=C è caratterizzato da:

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

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



ETILENE

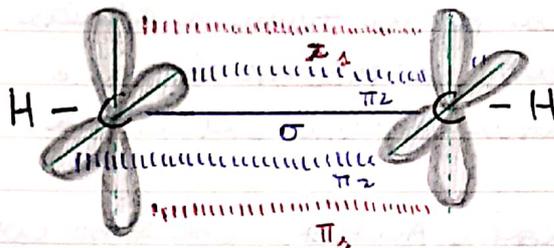


→ ALCHINI

gli ALCHINI sono IDROCARBURI con n LEGAME TRIPLO CARBONIO CARBONIO $C \equiv C$, dovuto a IBRIDAZIONE sp .

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

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



⇒ anche negli ALCHINI è impedita la ROTAZIONE attorno all'asse C-C

→ PROPRIETÀ FISICHE ALCHENI e ALCHINI

→ si tratta di COMPONENTI NON POLARI, INSOLUBILI in H_2O .

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

inoltre:

ALCHENI → GEOMETRIA TRIGONALE PLANARE intorno a ciascun carbonio.
(120°)

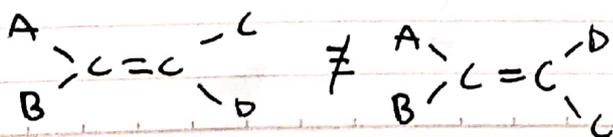
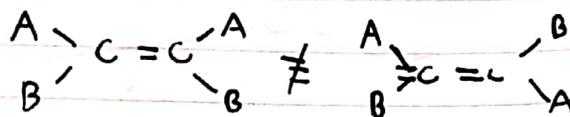
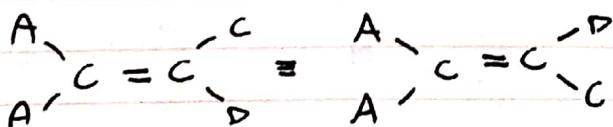
ALCHINI → GEOMETRIA LINEARE intorno a ciascun carbonio.
(180°)

→ ISOMERIA CIS-TRANS degli ALCHENI

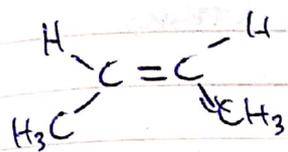
dal momento che intorno ai doppi legami la ROTAZIONE è IMPEDITA, la ISOMERIA GEOMETRICA cis-trans diventa possibile.

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

questi isomeri NON sono facilmente interconvertibili

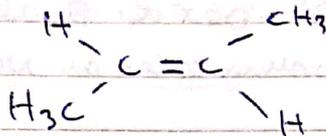


CIS-2-BUTENE



P.T.O. EBOL. 4°C
P.T.O. FUS -139°C

TRANS-2-BUTENE



1°C
 -206°C



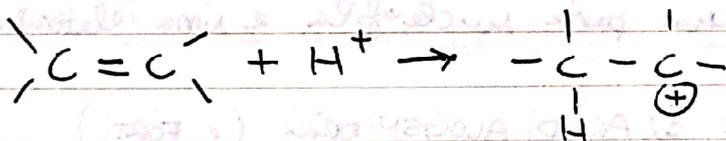
→ è possibile ottenere ISOMERIA CIS/TRANS anche nei CICLOALCHENI
La CONFIG. TRANS NON è possibile in CICLOALCHENI CON MENO di 8 CARBONI
→ HANNO UNA CONSIDEREBILE TENSIONE INTRAMOLECOLARE.

→ DIENI: ALCHENI CON DUE COPPI LEGAMI ⇒ $\left. \begin{array}{l} \text{CUMULENI} \\ \text{DIENI ISSOLATI} \\ \text{DIENI CONIUGATI} \end{array} \right\}$

Nei ALCHENI, il LEGAME π è un SITO ELETTRON-DONATORE, che si rompe facilmente mettendo a disposizione due elettroni.
(ADDIZIONI RADICALICHE)

è MODERATAMENTE NUCLEOFILO (ADDIZIONI ELETTROFILI)

↳ si aggiunge sostituito che necessita di elettrone



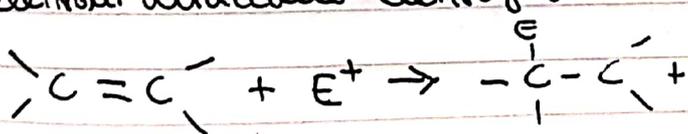
*NOTA: si forma un CARBOCATIONE, altamente REATIVO.

REAGENDO CON HCl, il Cl si ATTACHERÀ al CARBONIO con VACANZA ELETTRONICA

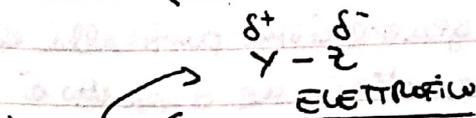
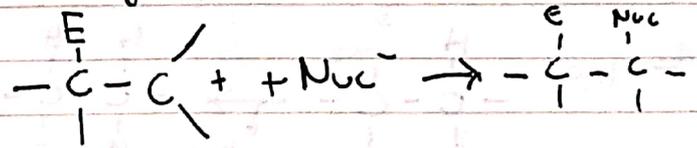
nel legame π elettroni trattati debolmente

→ ADDIZIONE ELETTROFILA

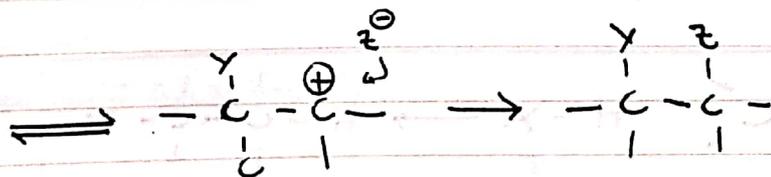
1) elettroni attaccano elettrofilo



2) Nucleolo attacca il carbocatione



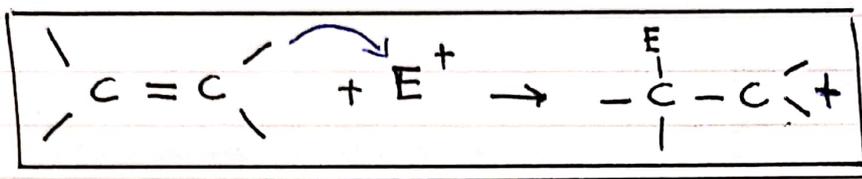
NUCLEOFILO



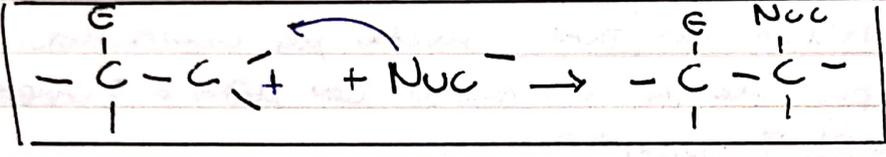
Gli ELETTRONI π sono MOBILI e NUCLEOFILI, reagiscono con ELETTROFILI!

$\text{Y}-\text{Z}$ formato da una parte ELETTROFILA e una NUCLEOFILA; Aldeide e metilene
⇒ con gli ALCHENI e gli ALOGENI si crea prima un LEGAME AD ALOGENO che imbolisce il legame ALOGENO-ALOGENO e che si rompe in maniera eterolitica.
che imbolisce il legame elettronico e si forma carbocatione che si lega con alogeno.

ricapitolando, l'**ADDIZIONE ELETTROFILA** è un processo riguardante gli **ALCHENI** e gli **ALCHINI** per il quale il **DOPIO (TRIPLO) LEGAME** è sciolto con la formazione di un **ALCANO**.



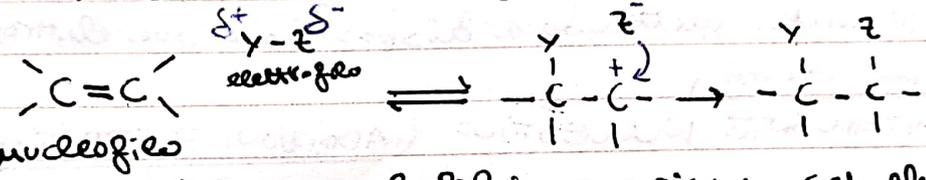
1- **ELETTRONI π ATTACCAFO**
ELETTROFILA



2- **NUCLEOFILO ATTACA**
CARBOCATIONE

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

→ il **LEGAME π** è **CONVERTITO** in **DUE NUOVI LEGAMI σ**

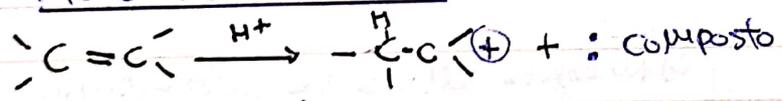


gli **elettroni π** sono **mobili** e **nucleofili**, reagiscono con **elettrofili** e l'**elettrofilo Y-Z** è formato da una parte **nucleofila** e una **elettrofila**.

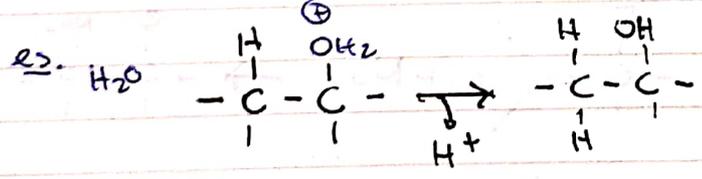
- **ADDIZIONE ELETTROFILA** avviene con:
- 1) **ACIDI ALOGENIDRICI** (e forti)
 - 2) **ACIDO SOLFORICO**
 - 3) **ALOGENI**
 - 4) **ALCUNA SU CATALISI ACIDA**

analizziamo alcuni casi:

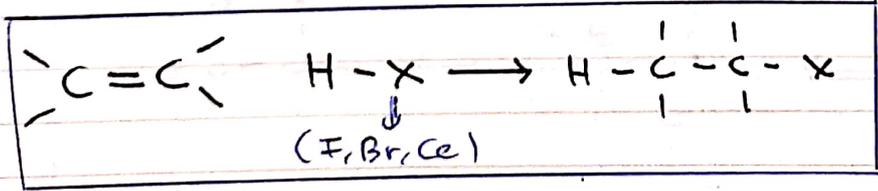
→ **ACIDI ALOGENIDRICI**



→ qualsiasi composto abbia un **DOPIETTO ELETTRONICO LIBERO**



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



inoltre **PIÙ FORTE ACIDO = MIGLIOR ELETTROFILA** ($\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$)

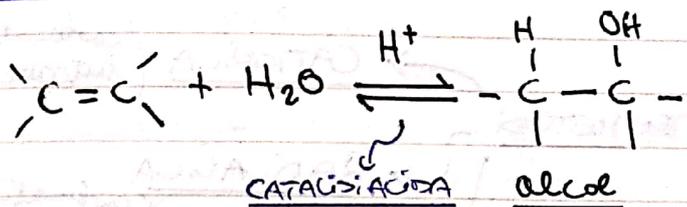
CARBOCATIONI

Le CARBOCATIONI si formano, come abbiamo detto, nell'ADDIZIONE NUCLEOFILA. Tutti i CARBOCATIONI sono ACIDI di LEWIS e sono ELETTROFILI, in quanto non hanno ottaetto completo; dunque reagiscono rapidamente con nucleofili. Alternativamente, possono perdere un H^+ e generare un LEGAME π .

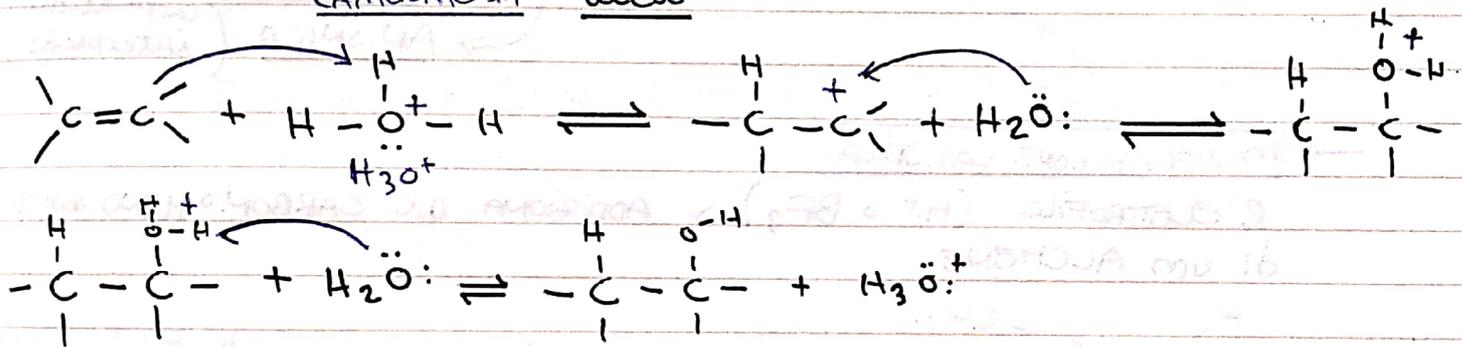
Per STABILITÀ sono favoriti i CARBOCATIONI piú RAVIFICATI.

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

→ IDRATAZIONE (addizione H_2O)



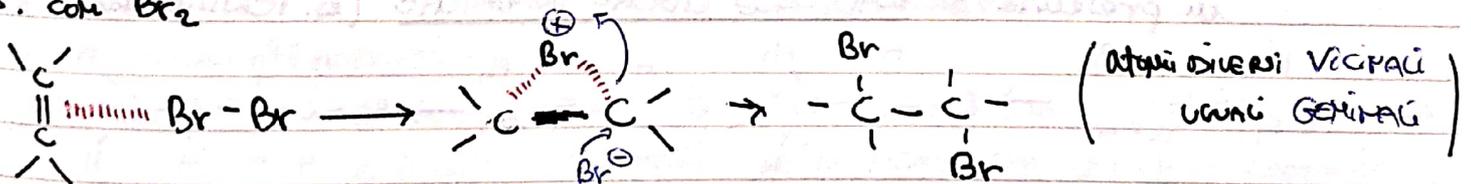
*NOTA: NECESSITÀ di SOLUZIONI
DILUTE di ACIDI FORTI



*ATTENZIONE: Negli esercizi di idratazione, va riportata la SOLUZIONE ACIDA (es. SO_4^{2-} nucleofilo scarso), altrimenti non succede niente!

→ ADDIZIONE di ALOGENI

es. con Br_2

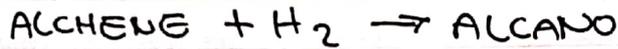


*NOTA: gli elettroni π attaccano la molecola di bromo.

si separa uno ione bromuro

si crea intermedio IO NE BROMONIO CICLICO

→ IDROGENAZIONE (addizione di idrogeno)



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

→ POLIMERIZZAZIONE

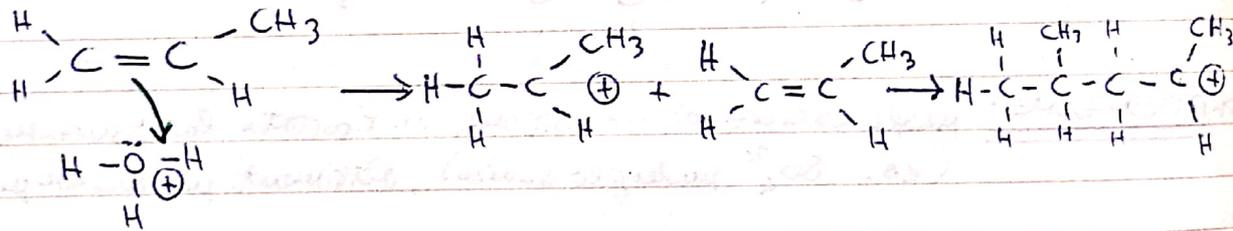
un ALCHENE (MONOMERO) può ADDIZIONARSI ad una molecola simile per formare una catena (POLIMERO).

è possibile realizzare POLIMERI con TRE METODI

- CATIONICA (carbocatione intermedio)
- RADICALICA
- ANIONICA (carbanione intermedio)

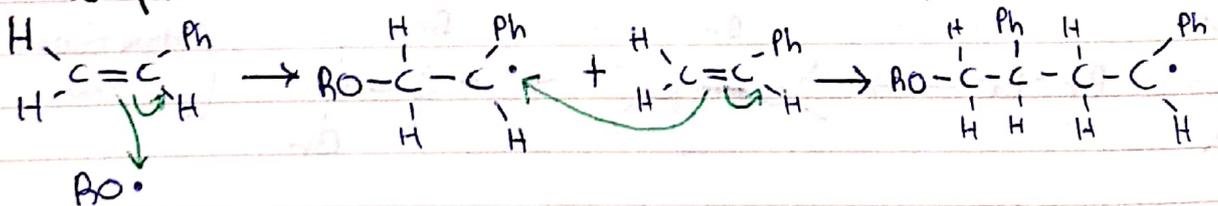
→ POLIMERIZZAZIONE CATIONICA

è ELETTROFILO (H⁺ o BF₃) si ADDIZIONA al CARBONIO MENO SOSTITUITO di un ALCHENE



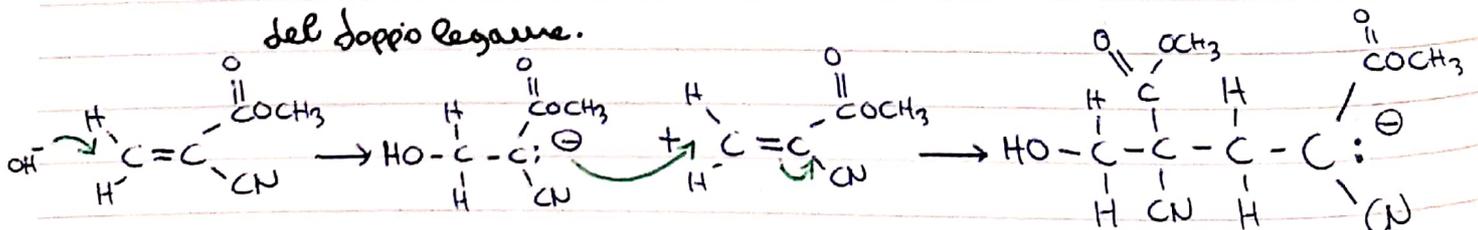
→ POLIMERIZZAZIONE RADICALICA

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



→ POLIMERIZZAZIONE ANIONICA

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



LE FORME DEL CARBONIO

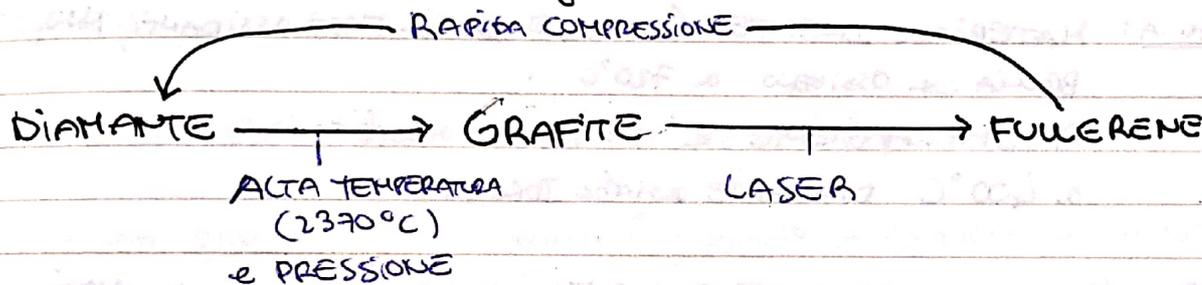
Caratteristiche:

- 2 PERIODO, VI GRUPPO
- NUMERO ATOMICO $N_A = 6$
- MASSA MOLARE $12,011 \text{ g/mole}$
- 7 ISOTOPI: ^{12}C (98,89%), ^{13}C (1,108%); ^{10}C , ^{11}C , ^{14}C , ^{15}C , ^{16}C , decadono (radioattivi) emettendo particelle β

in natura è PRESENTE in 3 FORME ALLOTROPICHE con diverse proprietà.

→ GRAFITE (foglio GRAFENE)
→ DIAMANTE
→ FULLERENE

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



→ DIAMANTE ←

→ possiede ATOMI di CARBONIO IBRIDATI sp^3 (struttura TETRAEDRICA costante, compatta)

→ OGNI ATOMO di CARBONIO forma 4 FORTI LEGAMI COVALENTI ($l = 0,154 \text{ nm}$)

→ ha TRE FORME CRISTALLINE PRINCIPALI

- CUBO
- OTTAEDRO
- DODECAEDRO

→ presenta alcune PROPRIETÀ:

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

è dovuta alla FORZA di LEGAME COVALENTE che unisce coppia di atomi di carbonio adiacenti.

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

2) TENACIA (CAPACITÀ di RESISTERE alla ROTTA e allo SFALCIAMENTO in condizioni di STRESS)

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

CONDUCEBILITÀ TERMICA: È L'ATTENDINE DI UNA SOSTANZA A CONDUERE CALORE
diminuisce all'aumentare di T e del peso molecolare,
aumenta debolmente all'aumentare della pressione.

DIAMANTE
→ PIÙ ALTA CONDUCEBILITÀ TERMICA.

PROPRIETÀ OTICHE: • COLORE TRASPARENTE / INCOLORE.
altre colorazioni o INTENSITÀ diversa è dovuta a
IMPURITÀ (interstiziali)
→ ELEVATO INDICE RIFRAZIONE, forte potere dispersivo (scattering luce
BIANCA)

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

REATIVITÀ CHIMICA: MATERIALE INERTE (attaccato solo da FORTI OSSIDANTI; HNO_3 a 30°C)
BRUCIA CON OSSIGENO a 720°C
A TEMP. AMBIENTE E' OSSIGENO è ASSORBITO:
a 400°C DIAMANTE ASSORBE IDROGENO

può essere ottenuto come:

- DIAMANTE POLICRISTALLINO (PCD)
- DIAMANTE a DEPOSIZIONE di VAPORE (CVD) →
- DEPOSIZIONE di DIAMANTE (DCL)
- REATTORE CON SEME di DIAMANTE

} rivelatori
transistori
dosimetri
etc...

→ GRAFITE ←

- atomi ibridati sp^2 (paralleli)
- forma allotropica con livelli sovrapposti di ANELLI ESAGONALI di ATOMI di CARBONIO.
- Legami C-C ($1\pi, 1\sigma$) a 120° ; elettroni π delocalizzati (struttura a Ciambella)
- politeristico (come si sovrappongono i livelli)
- ci possono essere errori nella struttura (buchi, o mancato parallelismo)

La GRAFITE è la FORMA PIÙ STABILE del CARBONIO, con densità minore
del DIAMANTE

PROPRIETÀ MECCANICHE

PROPRIETÀ TERMICHE: (anisotropo, dipende dalla direzione)
PARALLELAMENTE ai piani BUON CONDUTTORE
ORTOGONALMENTE ISOLANTE

PROPRIETÀ ELETTRICHE: ottima in DIREZIONE BASALE (\parallel) (può essere estesa)
pessima in direzione PERPENDICOLARE
elettroni si muovono parallelamente al piano (ai piani).

RESISTIVITÀ: varia

La GRAFITE è utilizzata in/per:

- MATITE / COLORI
- RAFFREDDAMENTO CENTRALI NUCLEARI
- ANTIRUGGINE (ind. elettrica)
- LEGHE (ind. siderurgica)
- EDILIZIA
- INDUSTRIA BELICA

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

→ FULLERENE ←

Scoperto nel 1985, Laser (3000°C) colpisce disco di GRAFITE con dio (O_2)

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

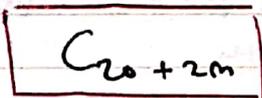
La STRUTTURA: → ogni atomo di CARBONIO è legato con altri tre atomi da un doppio legame covalente e due legami singoli.

→ carbonio ibridato sp^2

→ angoli di 120° tra orbitali, che formano 3 legami cov. σ e 1 legame π (angolo $\pi - \sigma \approx 101,6^\circ$)

→ coerenza tra atomi \Rightarrow TENSIONE nella molecola (distribuita per simmetria)

FORMULA GENERALE



(più piccolo C_{20})

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

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

→ molecole di $A_n \text{C}_{60}$ (A: metallo alcalino) [inserito in sfera concava]
da SUPERCONDUTTIVITÀ

→ utilizzati anche in medicina.

→ altre forme ←

NANOTUBI: "arrotolando" foglio di grafite
possono essere a PARETE SINGOLA o MULTIPLA
realizzati con metodo "ARC-DISCHARGE"
Carb. ibr. sp^2

→ MAGGIORE REATTIVITÀ all' esterno

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

→ possono avere GIPETI

altre: auellei, paraboloidi, manofiore

→ si comportano da CONDUTTORI BALLISTICI: non c'è scattering elettronici, la conduzione avviene senza che CNT si scaldi

→ realizzati per: - SCARICA ad ARCO ELETTRICO
- ABLATIONE LASER
- CVD CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION

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

→ proprietà: più leggeri acciaio e più duri (per sp^2)
resistenti a trazioni
elastica

↳ variazioni CONDUCTIVITÀ ELETTRICA

Cond. termica paragonabile a quella del diamante

STABILITÀ TERMICA

maggiore REATTIVITÀ alle estremità

alcuni sono IDROFOBI.

GRUPPI SOSTITUENTI

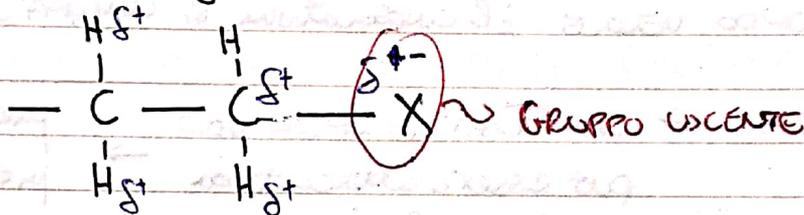
ALOGENURI ALCHILICI

$R-X$ dove X è un ~~ALCOLO~~ ALOGENO

presentano:

- PUNTI di EBOLLIZIONE SUPERIORE a quelli degli alcani a parità di atomi di carbonio.
- INSOLUBILI in H_2O , più densi
- FORZE di VANDER WAALS o DEBAE ATTR. DIPOLO-DIPOLO

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



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

REATTIVITÀ: A) SOSTITUZIONE NUCLEOFILA (di X)

B) ELIMINAZIONE (di un H^+ da carboni β , form. DOPIO LEGAME e uscita ione alogenuro)

queste due reazioni possono avvenire secondo meccanismi differenti determinati da:

- I) TIPO di ALOGENURI per R (primario, secondario, tert...) e per X
- II) FORZA DEL NUCLEOFILO e PROP. BASICHE
- III) NATURA del SOLVENTE
- IV) TEMPERATURA

SOSTITUZIONE NUCLEOFILA

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

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

La SOSTITUZIONE NUCLEOFILA può essere di DUE TIPI

- SN_2
- ↳ SN_1

→ SOSTITUZIONE NUCLEOFILA BIMOLECOLARE S_N2

un ALOGENURO reagisce con questo meccanismo in un unico stadio, al quale partecipa assieme al nucleofilo

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

→ SOSTITUZIONE NUCLEOFILA UNIMOLECOLARE S_N1

l'ALOGENURO reagisce in due stadi:

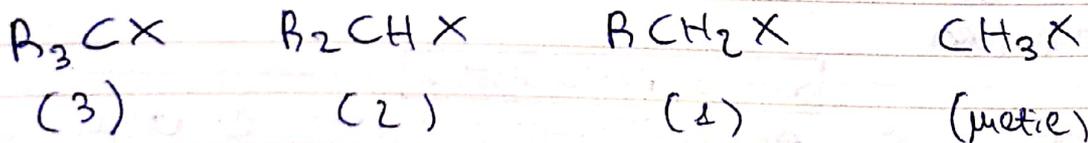
- il PRIMO, lento che consiste nella dissociazione dell'alogenuro stesso con formazione del CARBOCATIONE.
- il SECONDO, VELOCE il carbocatione si COMBINA con NUCLEOFILO

CONFIG STERICA → CARBOCATIONE INTERMEDIO
può essere attaccato da
dallo i lati → meta' prodott. stess. lato
meta' diversa.

→ S_N1 ⇒ fattori ELETTRICI (stabilità dei carbocationi)
terziario → metilico
più stabile → meno stabile | reaz. più veloce quanto meglio potrà
portare la car. negativa e grupp. vicente

→ S_N2 ⇒ fattori STERICI (ingombro sterico attorno al sito di
il nucleofilo della reazione)
sul carbonio
gli alogenuri terziari reagiranno più difficilmente
mentre i metilici sono più favoriti.

S_N1 ← stabilità carbocatione



accesso al sito di reazione → S_N2

→ gli ALOGENURI ALCHILICI SECONDARI possono reagire sia con un meccanismo S_N1 che S_N2 .

- Ciò dipende da:
- A) SOLVENTE
 - B) NUCLEOFILO

i SOLVENTI si dividono in PROTICI e APROTICI.

• SOLVENTI PROTICI contengono gruppi $-OH$ e formano LEGAMI AD IDROGENO.

Sono in grado di solvatare sia i componenti anionici, che quelli cationici di composti ionici

Solventi per reazioni S_N1 .

• SOLVENTI APOTICI non contengono gruppi $-OH$ (non possono formare legami a idrogeno)
buoni solventi per effettuare reazioni S_N2 .

*NOTA: un NUCLEOFILO FORTE favorisce S_N2

• il ruolo del GRUPPO USCENTE: il LEGAME tra GRUPPO ATTIVO e GRUPPO USCENTE deve essere rotto sia in S_N1 che S_N2 .

Si deve rompere facilmente!

Fondamentali:

- REATTIVITÀ

- STABILITÀ dell'ANIONE

- FORTE ACIDO CONIUGATO

→ ALCOOLI ←

formula generale $\boxed{A-OH}$ con GRUPPO OSSIDRICO; (-OH)

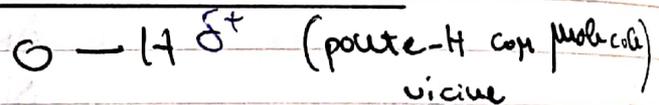
- POSSONO DARE e RICEVERE LEGAMI IDROGENO

Se SOSTITUENTE è $\begin{cases} \rightarrow \text{GRUPPO AROMATICO} \rightarrow \text{FENOLI} \\ \rightarrow -SH \rightarrow \text{TIOLI} \end{cases}$

- può essere PRIMARIO, SECONDARIO, TERZIARIO.

• PROPRIETÀ FISICHE: 1) P.T. di EBOLLIZIONE/FUSIONE molto più alti degli IDROCARBURI CORRISPONDENTI

2) LEGAME O-H FORTEMENTE POLARIZZATO



↳ MISCIABILITÀ ALCOOLI LEGGERI con acqua.

3) ALTA DENSITÀ ELETTRONICA in corrispondenza di atomo di ossigeno (doppietti elettr. solitari)

↳ ATOMI di ossigeno ALCOOLICI sono BASI di Lewis dunque

gli Alcoli possono comportarsi sia da BASI che da NUCLEOFILI

4) ATOMO di IDROGENO, BASSA DENSITÀ ELETTR. dunque ACIDO.

5) DISSOCIAZIONE PROTONE → ALCOSSIDO

6) GRUPPO -OH CATTIVO GRUPPO USCENTE (per sostituzione/eliminazione deve essere prima convertito)

7) ALCOOLI ACIDI MOLTO DEBOLI

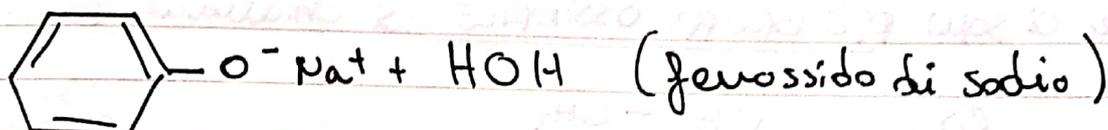
~~8) ...~~

→ i FENOLI hanno un comportamento molto più ACIDO, perché l'ANELLO BENZOLICO DELOCALIZZA LA CARICA NEGATIVA.

(SOSTITUENTI ELETTRON-ATTRATTORI del FENILE aumentano ACIDITÀ)

inoltre, se messo con NaOH (base forte):

dato che ALCOSSIDI sono basi più forti, si trasforma in IONI FENOSSIDO



→ Sia ALCOI che FENOLI reagiscono con METALI ALCALINI, dando ALCOATI e FENATI (REAZIONI REDOX)

→ REATTIVITÀ

• IDRATAZIONE di ALCENI IN AMBIENTE ACIDO (SINTESI ALCOI)

• SOSTITUZIONE NUCLEOFILA (H_2O o HO^-) (SINTESI ALCOI)

• REAZIONI DI DISIDRATAZIONE (per ottenere ALCENI)

avviene con meccanismo E_1 o E_2

PROTONAZIONE

che avviene come ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$)
base

→ FENOLI NON Danno ELIMINAZIONE e SOSTITUZIONE

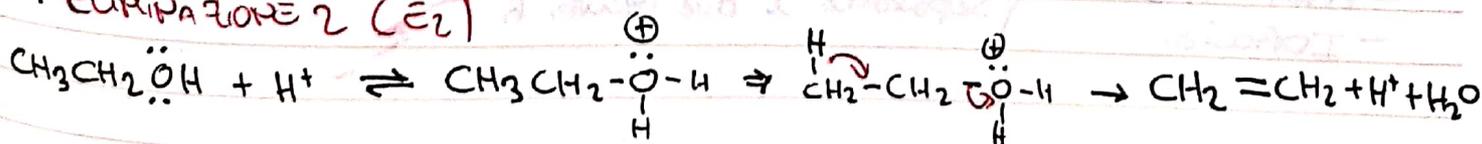
→ ELIMINAZIONE 1 (E_1) ⇒ I) ATTACCO ELETTROFILICO

II) DISIDRATAZIONE

III) RIARRANGIAMENTO e PERDITA di un PROTONI (H^+)

(Si possono formare anche più alcheni, perché il protone che abbandona può venire da qualsiasi atomo di carbonio ADIACENTE a QUELLO LEGATO al GRUPPO OSSIDRILE)

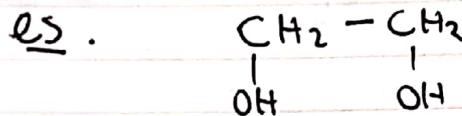
→ ELIMINAZIONE 2 (E_2)



• OSSIDAZIONE \Rightarrow ALCOI PRIMARI danno ALDEIDI e ACIDI CARBOSSICI
 -ci
 ALCOI SECONDARI danno CHETONI

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

\rightarrow Se ci sono più GRUPPI ossidabili si chiamano GLICOLI

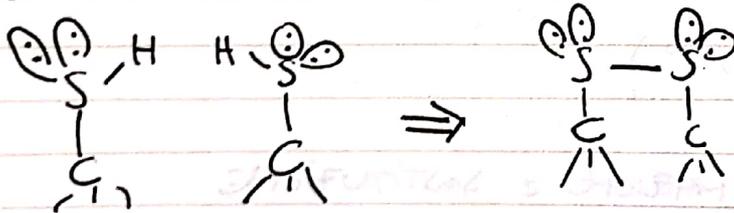


\rightarrow TIOU

formula generale $\boxed{\text{A-SH}}$ \Rightarrow 1) NON formano LEGAMI a IDROGENO
 2) POLARITÀ MINORE

\Rightarrow forma DISOLFURI
 buon legante dei metalli

\rightarrow REAZIONI REDOX (form. PATE DISOLFURO)



\rightarrow ETERI

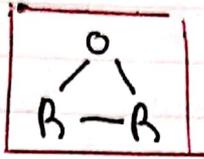
formula generale $\boxed{\text{A-O-R}}$ \Rightarrow 1) SOLVENTI POLARI APROTICI
 2) ottainibili PER CONDENSAZIONE di due molecole -OH

sono soggetti, in AMBIENTE ACIDO ACQUOSO: in AMBIENTE ACIDO (H_2SO_4)

- PROTONAZIONE }
 - IDROLISI } separano i due GRUPPI R

→ EPossidi

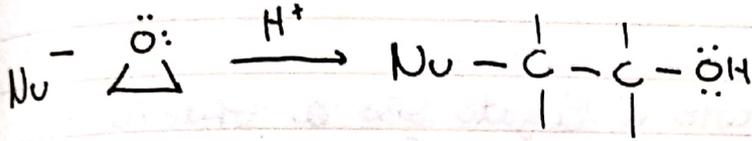
formula generale



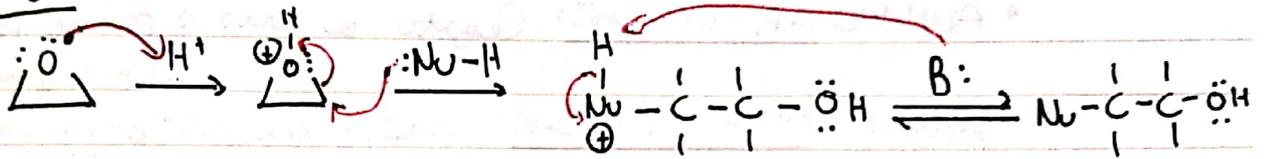
- ⇒ 1) FORTE TENSIONE di LEGAME
2) ALTA REATTIVITA'

soggetti a:

- SOSTITUZIONE NUCLEOFILA (in ambiente acido H^+)



Perché:



AMMINE

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

→ Negli organismi viventi sono le BASI più FORTI e sono Catalizzatori.

si dividono in:

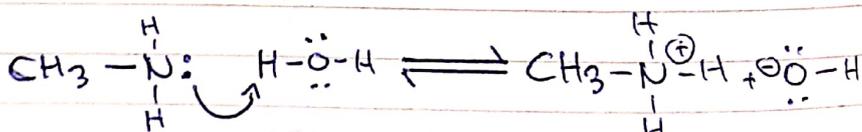
- AMMINE ALIFATICHE: azoto è legato solo a GRUPPI ALIFATICI (es. metile, etile)
- AMMINE AROMATICHE: legato a uno o più gruppi ARILICI (es. fenile)
- AMMINE ETEROCICLICHE: azoto inserite in un anello aromatico o alifatico.

PROPRIETÀ FISICHE:

- 1) composti moderatamente polari
- 2) formano legami a idrogeno (più deboli ossigeno)
- 3) PT. EBULLIZIONE inferiore a Acidi a ugual peso molecolare.
- 4) più solubili in acqua (anche completamente)
- 5) odori caratteristici e sgradevoli
- 6) tossiche

7) BASICITÀ:

sono tutte basi deboli e le loro soluzioni acquose sono basiche



basicità dovuta a doppietto libero sull'atomo di azoto.

(la DELocalizzazione del COE PAIRS diminuisce basicità)
→ SOSTITUENTI ELETTROATTRATTORI (es. Nitro gruppi) diminuiscono ulteriormente la basicità riducendo la disponibilità elettronica

[SOST. ELETTRODONATORI avranno effetto opposto]

8) possiede formule di risonanza.

REATTIVITÀ:

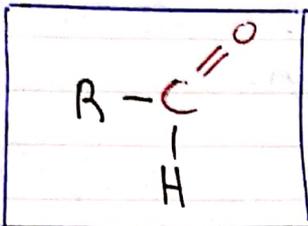
- A) reattività COME BASI (SALIFICAZIONE)
- B) reatt. come NUCLEOFILI in SOSTITUZIONE NUCLEOFILA.
- C) NUCLEOFILI in REAZIONI di SOST. NUCLEOFILA ACILICA.
- D) REAZIONI di OSSIDAZIONE
- E) REAZIONI di SOSTITUZIONE ELETTROFILA AROMATICA
- F) REAZIONI con ACIDO NITROSO

inoltre: → AMMINE solubili / insolubili (in H_2O) reagiscono con ACIDI FORTI formando sali solubili in ACQUA.
(AMMINA INSOLUBILE si può solubilizzare)

in natura svolgono la funzione di NEUROTRASMETTORI

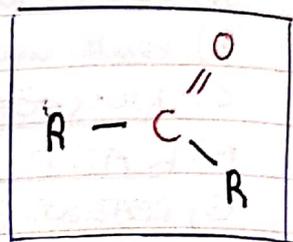
→ ALCALOIDI: composti basici azotati di origine vegetale, molti dei quali risultano essere fisiologicamente attivi.

ALDEIDI e CHETONI



ALDEIDE (carb. primario)

formule generali

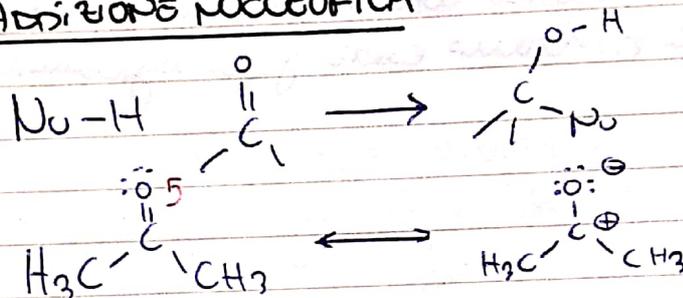


CHETONE
(carb. secondario)

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

→ solubilità e p.ti ebullizione variegati.

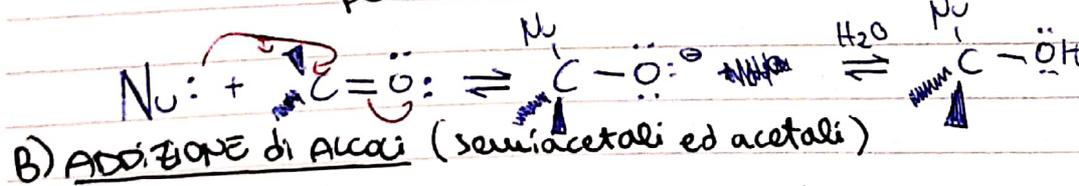
→ REATTIVITÀ: A) ADDIZIONE NUCCIOFILA



tipicamente le ALDEIDI sono più reattive rispetto ai CHETONI
 (perché i sostituenti ALCHILICI sono GRUPPI DONATORI che
 diminuiscono la parziale carica positiva sul carbonio
 carbonilico)

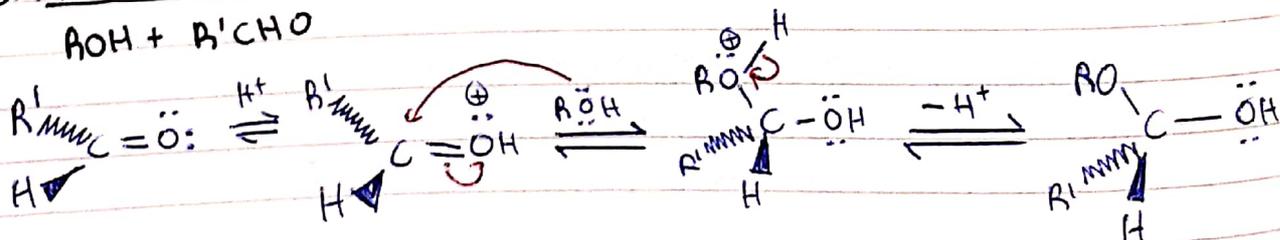
inoltre, la minore reattività dei CHETONI è dovuta a
 un MAGGIOR INGOMBRO STERICO.

↓
 dunque, nell'ADDIZIONE NUCCIOFILA, questa è catalizzata
 per PROTONAZIONE dell'ossigeno



B) ADDIZIONE di ALCOI (semiacetali ed acetali)

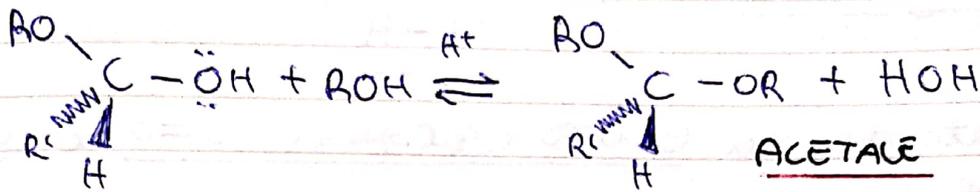
$\text{ROH} + \text{R}'\text{CHO}$



SEMIACETALE

c)

*NOTA: in presenza di un eccesso di alcole i SEMIACETALI reagiscono ulteriormente in ACETALI.

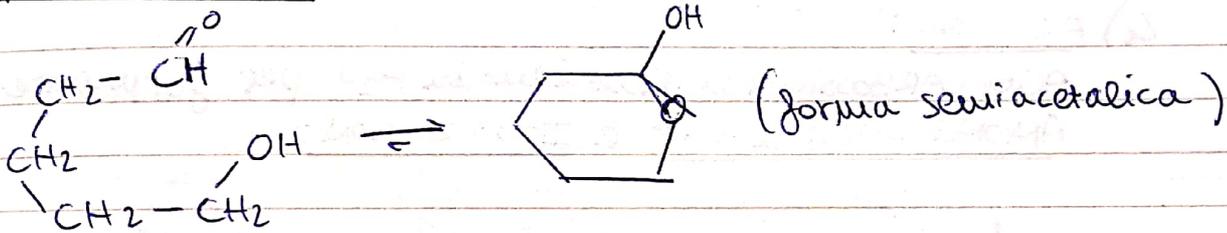


OSSIDRILE sostituito dal GRUPPO ALCOSSILE.

DE FUNZIONI ETeree sono presenti sullo stesso atomo di CARBONIO.

D) SEMIACETALI Ciclici

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



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

E) IDRATAZIONE

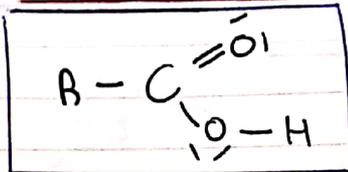
F) ADDIZIONE di AZOTO e DERIVATI

G) RIDUZIONE dai CARBONI

H) OSSIDAZIONE

ACIDI CARBOSSICI

formula generale



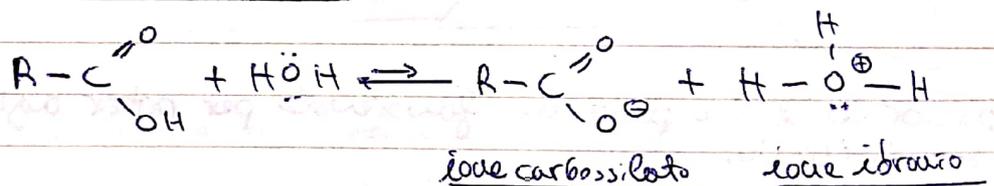
è formato da un GRUPPO CARBONICO (C=O) e un GRUPPO OSSIDRICO (C-OH)

(es. ACIDI GRASSI SATURI/INSATURI, ACIDI BICARBOSSICI)

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

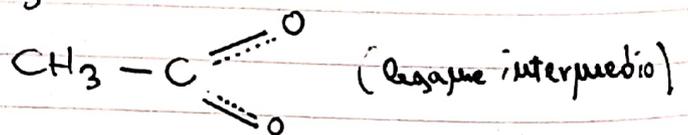
- 2) COMPOSTI POLARI, FORMANO LEGAMI a IDROGENO (formano DIMERI)
- 3) P.T. EBOLLIZIONE ELEVATI (più di alcoli)
- 4) ACIDITÀ:

ACIDI CARBOSSICI si dissociano in H_2O per formare ANIONE CARBOSSILATO e IONE IDRONIO



più acidi di alcoli e fenoli per la possibilità di delocalizzare per risonanza la carica negli ANIONI che si vengono a formare

\Rightarrow CARICA NEGATIVA egualmente dispersa sui due atomi di ossigeno



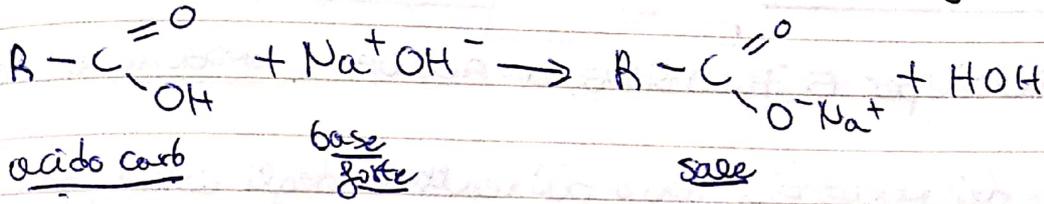
Le ACIDITÀ possono variare a seconda degli altri gruppi presenti nella molecola (EFFETTO INDUTTIVO dei GRUPPI VICINI al CARBOSSILE)

La valenza anche ELETTRONEGATIVITÀ e dunque la CAPACITÀ di un GRUPPO SOSTITUENTE di ATTRARRE o SEGLI ELETTRONI.

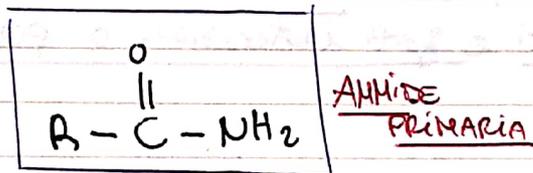
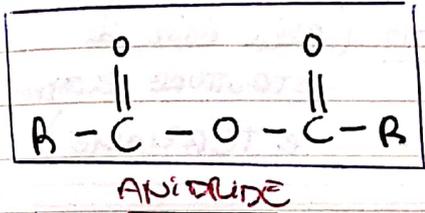
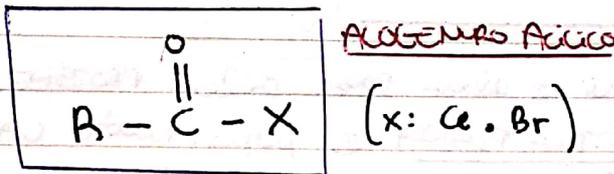
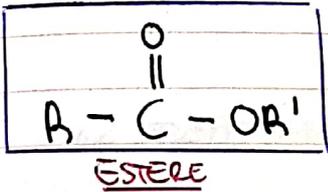
REATTIVITÀ:

A) SACIFICAZIONE

acidi carb. reagiscono con BASI FORTI per formare dei SALI.

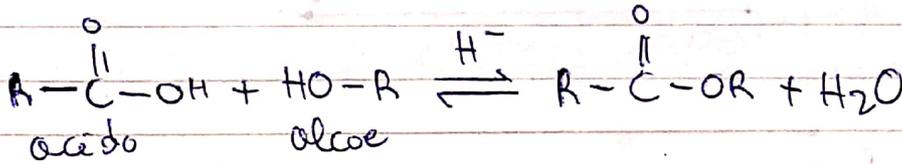


DERIVATI ACIDI CARBOSSICI

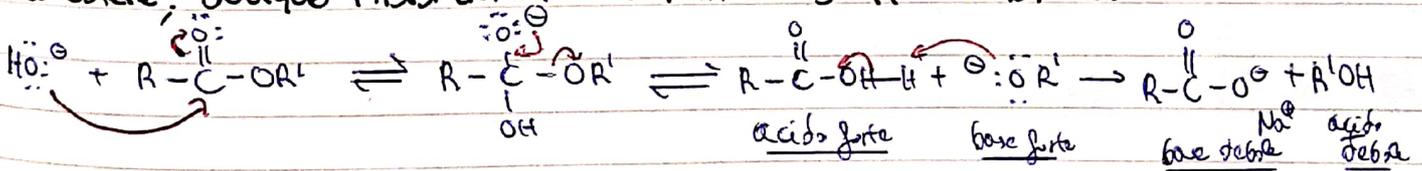


ESTERI

derivano dagli ACIDI per sostituzione del gruppo OH con OR



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



→ gli ESTERI sono meno reattivi di ALDEIDI e CHETONI nei confronti dei NUCLEOFILI perché la CARICA POSITIVA del CARBONIO CARBONICO può essere DELOCALIZZATA su ATOMO di ossigeno.

dunque CARBONIO CARBONICO ESTEREO, meno positivo di quello delle aldeidi/chetoni, e' meno disponibile ad attacco nucleofilo.

ALOGENURI ACIDI

ottenuti per somma di Cloruri/Bromuri (ALOGENURI)

ANIDRIDI

derivano da ACIDI per ELIMINAZIONE di ACQUA (CONDENSAZIONE) DA DUE GRUPPI.

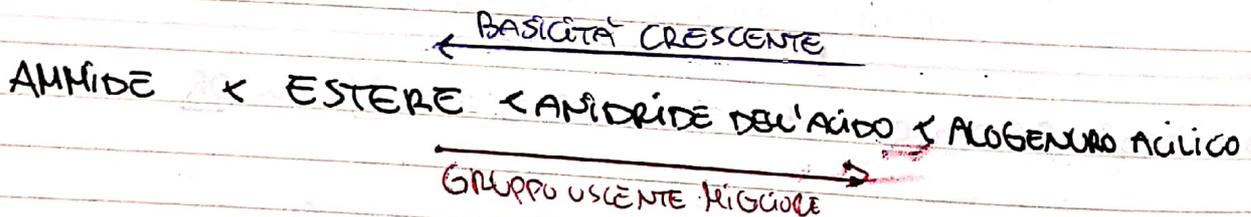
→ nei confronti dei nucleofili sono più reattive degli esteri, ma meno reattive degli alogenuri acilici

AMMIDI

sono i meno reattivi e alla base delle PROTEINE.

→ hanno GEOMETRIA PIANA e nonostante CARBONIO-AZOTO sia legame semplice, la ROTAZIONE è impedita

→ altamente polari e forti interazioni di PONTE-H (alla base di STRUTTURE SECONDARIE e TERZIARIE)



→ REATTIVITÀ CRESCENTE nella SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ACILICA.

POLIMERI

POLIMERI DI CONDENSAZIONE

POLIMERO: MOLECOLA DI GRANDI DIMENSIONI (macromolecola)

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

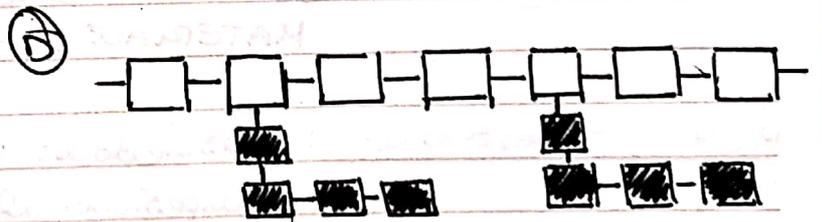
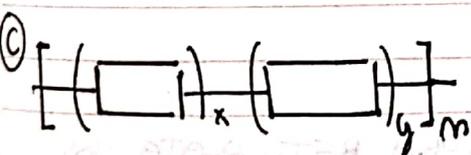
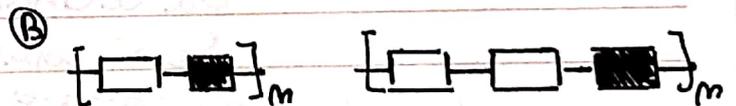
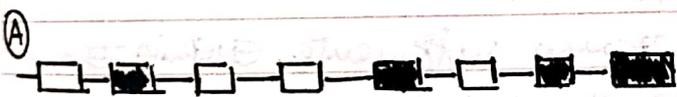
⇓
UNITÀ BASE: MONOMERO (costituito da almeno due gruppi funzionali)

POLIMERI

- ↳ LINEARI
- ↳ RAMIFICATI
- ↳ RETICOLATI

COPOLIMERI: costituiti da due o più MONOMERI DIVERSI (al contrario di OMOPOLIMERI)

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



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

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

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

Ricapitoliamo la CLASSIFICAZIONE DEI POLIMERI:

in BASE a ...

ORIGINE

→ POLIMERI SINTETICI (plastiche, resine, gomme)
→ POLIMERI NATURALI (polisaccaridi, proteine, acidi nucleici)

STRUTTURA

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

COMPORTAMENTO TERMICO

→ POLIMERI TERMOPLASTICI
→ POLIMERI TERMOINDURENTI

MECANISMI DI POLIMERIZZAZIONE

→ POLIMERI DI CONDENSAZIONE
→ POLIMERI DI ADDIZIONE (• ADDIZIONE RADICALICA
• ADDIZIONE IONICA)

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

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

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

POLIMERI DI CONDENSAZIONE: REAZIONE TRA MONOMERI A BIENE CON ELIMINAZIONE DI PICCOLE MOLECOLE (H_2O , HCl , CH_3OH)

POLIMERI DI ADDIZIONE: Successive ADDIZIONI di UNITÀ MOLECOLARI

CARATTERISTICHE DEI POLIMERI DI CONDENSAZIONE:

- 1) tendenza a formare fibre (LEGAMI A IDROGENO INTERCATENA)
 - 2) elevata cristallinità
 - 3) DISTRIBUZIONE GRUPPI AMMIDICI influenza:
 - CARICO DI ROTTURA
 - ALLUNGAMENTO A ROTTURA
 - ELASTICITÀ
 - TEMPERATURA RANMOUIMENTO
- 4) BIOCOMPATIBILITÀ

parametri:

- I) TEMPERATURA
- II) PRESSIONE
- III) STECHIOMETRIA

tipologie:

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

SVANTAGGI:

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

VALUTAZIONE CARATTERISTICHE e PROPRIETÀ MATERIALI POLIMERICI:

A) GRADO DI POLIMERIZZAZIONE (m)

Numero di UNITÀ RIPETITIVE che vanno a costituire una CATENA.

OLIGOMERI $2 < m < 10$

BASSI POLIMERI $10 < m < 100$

MEDI POLIMERI $100 < m < 1000$

ALTI POLIMERI $m > 1000$

B) PESO MOLECOLARE P_M ⇒ PESO di una CATENA POLIMERICA (espresso in Dalton)

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

PROCESSI POLIMERICI governati da EVENTI STATISTICI

diverse medie: MEDIA NUMERICA, MEDIA PONDERALE, MEDIA \bar{Z} , MED. VISCOSIMETRICA

P_{M_n}

P_{M_w}

P_{M_z}

P_{M_v}

C) GRADO DI POLIDISPERSITA':

al crescere di PD aumenta l'AMPIEZZA DELLA CURVA DI DISTRIBUZIONE DEI PM.

Si cerca di ottenere polimeri il più polidispersi possibile.

D) GRADO DI RETICOLAZIONE:

NUMERO MEDIO di LEGAMI COVALENTI INTERCATENA, mediato su tutto il campione.

E) TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA: ^{T_g}

temp. alla quale si osserva il cambiamento del comportamento VETRO a quello tipo GOMMA

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

F) TEMPERATURA DI FUSIONE: ^{T_g}

temp. alla quale scompare l'ultimo cristallo presente avviene ad un INTERVALLO di T molto ben definito.

→ POLIMERI DI ADDIZIONE

→ ADDIZIONE SUCCESSIVA DI UN MONOMERO SULLA "TESTA" CHIMICAMENTE ATTIVA DELLA MACROMOLECOLA IN CRESCITA.

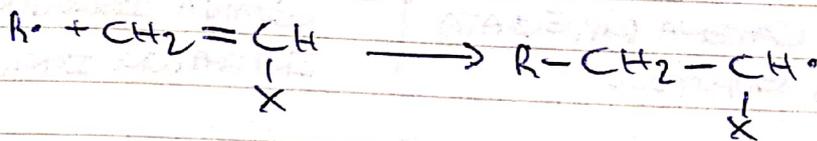
MONOMERO: molecola con almeno un doppio legame C=C

MECCANISMI DI POLIMERIZZAZIONE:

INIZIO
PROPAGAZIONE
FINE (TERMINAZIONE)

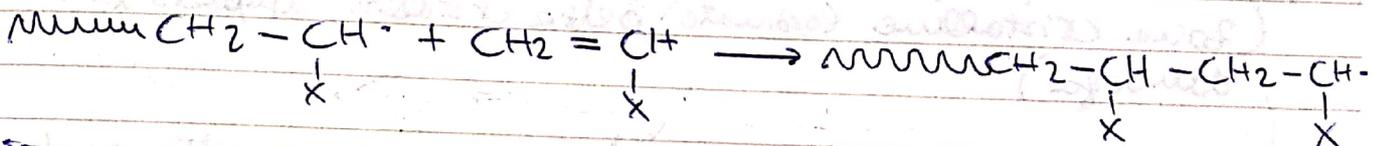
- A) ANIONICO (raggi UV, γ)
B) CATIONICO (acidi forti HCl, HClO₄)
C) RADICALICO (raggi UV, γ)

1) STATO D'INIZIO



iniziatori

2) STATO DI PROPAGAZIONE



3) STATO DI TERMINAZIONE

→ POLIMERI DI COORDINAZIONE (CATALIZZATORI DI ZIEGLER-NATTA)



IL METALLO:

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

DISPOSIZIONE CASUALE (polistirene) ATATTICO (lati diversi)
DISPOSIZIONE ORDINATA (") ISOTATTICO (stesso lato)
SINDIOTATTICO (alternati)

CARATTERISTICHE:

- CATENE LINEARI con controllo stereochimico
- MATERIALI ATATTICI (non cristallini, soffici, elastici, gommosi)
- MAT. ISOTATTICI e SINDIOTATTICI (altamente cristallini, alte temp. di fusione, massima densità e resistenza meccanica)

STATO FISICO DEI POLIMERI

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

→ determinato da:

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

STRUTTURA CATENE POLIMERICHE:

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

INTERAZIONI TRA CATENE

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

→ può essere presente una STRUTTURA SEMICRISTALLINA
(zone cristalline (ordinate) dette cristalliti, immersi in una matrice amorfa)

→ GRADO DI CRISTALLINITÀ (massa cristallina rispetto a totale)

↳ MAGGIORE CRISTALLINITÀ → migliore impaccamento catene

↑
Aumento DENSITÀ
RIGIDITÀ
DUREZZA
RESISTENZA A USURA
ATTRITO, DEFORMAZIONE

FAVORITA DA
CATENE LINEARI
NON DA
RAMIFICAZIONI

In conclusione:

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

- nei POLIMERI RETICOLATI TRIDIMENSIONALI: non hanno né T_g né T_m
No VARIAZIONI fino al limite della STABILITÀ CHIMICA
(oltre la quale subisce TRASFORMAZIONI IRREV.)

Alcune note su POLIM. TERMOPLASTICI:

- lineari o ramificati (interazioni van der Waals o legame a idrogeno)
- Tg e T_g ben definite
- modellabili plasticamente tra le due temperature di transizione

note su POLIM. TERMOINDURENTI:

- strutture RETICOLARI, vincolate da legami covalenti
- se riscaldati bruciano
- dopo l'ottenimento non sono più modellabili
- RISCALDANDO → INDURIMENTO

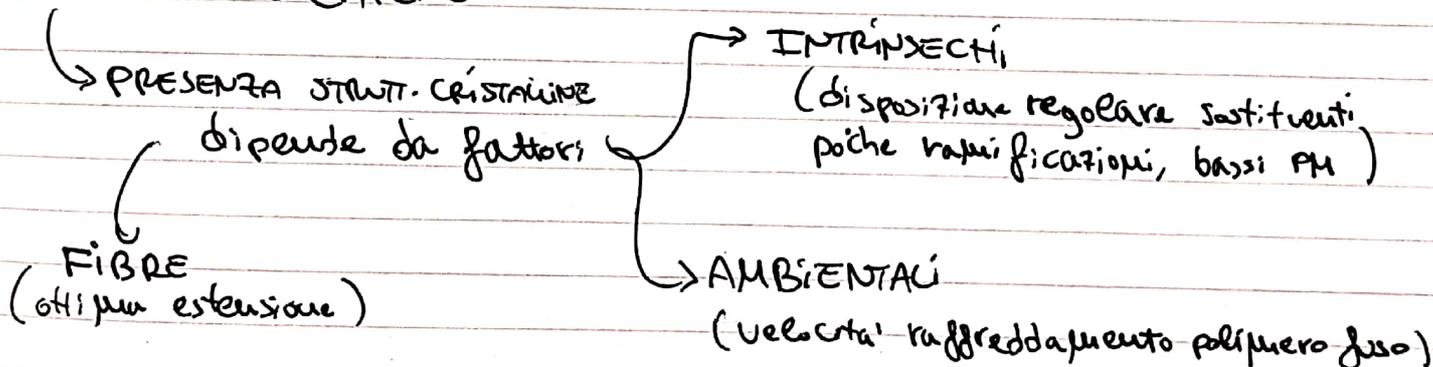
→ POLIMERI TERMOPLASTICI AD ELEVATA RESISTENZA

Simili a METALLI LEGGERI

ottime prop. meccaniche, chimiche, termiche

→ POLIACETALI (es. poliformammide)
POLISOLFONI (es. Udel)
POLICARBONATI (es. Lexan)

→ STRUTTURA DELLE CATENE



→ POLIMERI CRISTALLINI a STRUTTURA LAMELLARE (perpendicolare a faccia cristallo) AMORFI (ramificazioni) SEMICRISTALLINI

→ ELASTOMERI

Costituiti da macromolecole lunghe e sottili
NON possiedono GRUPPI FORTEMENTE PAARI o adatti a formare LEGAMI A IDROGENO INTERCATENA.

LE CATENE RISULTANO ALLINEATE SOLO QUANDO IL MATERIALE È STIRATO.

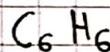
(allungato, fino a due volte la sua lunghezza, ritorna con forza alla posizione iniziale)

dipende da:

- CARATTERISTICHE DELLE CATENE INDIVIDUALI DEL POLIMERO
- PRESENZA DI LEGAMI INTERCATENA (CROSS-LINK), il cui numero INFLUENZA LA FLESSIBILITÀ DEL MATERIALE.

→ BENZENE: COMPOSTO AROMATICO ←

La FORMULA generale del BENZENE è:



si tratta di una MOLECOLA FONDAMENTALE, alla BASE di tutti gli AROMI, è caratterizzata da:

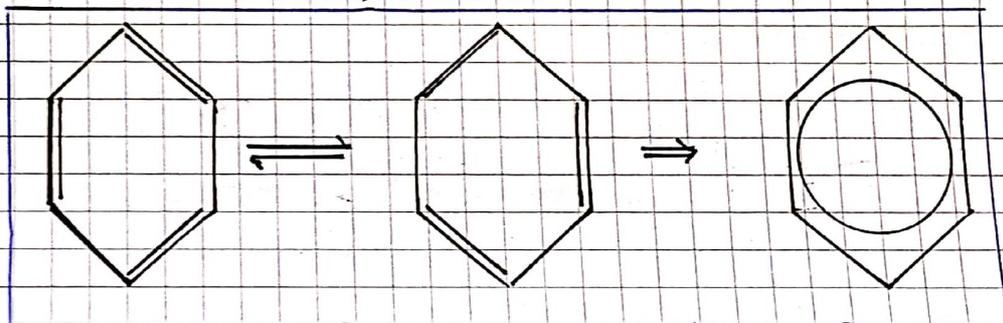
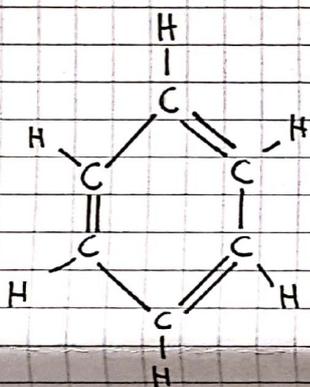
→ ALTO GRADO di INSATURAZIONE

3 LEGAMI DOPPI ALTERNATI (insaturazioni)
i LEGAMI in realtà sono un IBRIDO tra LEGAMI DOPPI e SINGOLI (osservando le lunghezze di legame).

→ STRUTTURA TRIGONALE PLANARE

dovuta a IBRIDAZIONE sp^2

→ La RAPPRESENTAZIONE avviene per MODELLO di KEKULÉ:

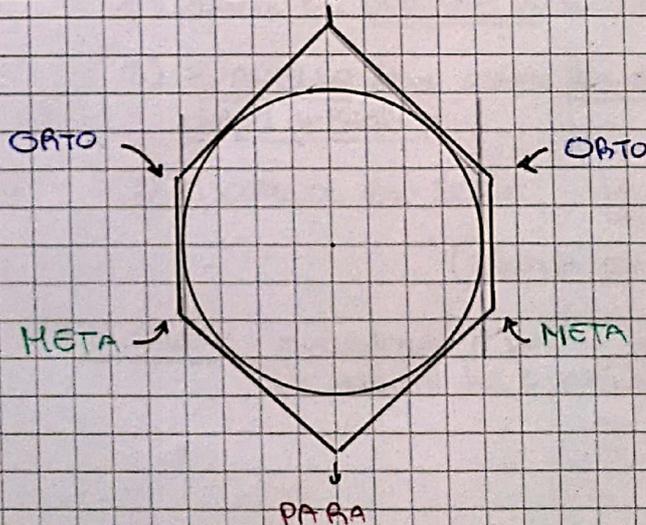


La MOLECOLA ha una struttura PLANARE, per cui i 6 ORBITALI ATOMICI p si fondono in UNICO ORBITALE π a più bassa energia, DELOCALIZZANDO la carica.

↳ struttura dell'orbitale: doppia "CIAMBELLA", SOPRA e SOTTO il piano su cui sono disposti gli atomi.

⇒ nel BENZENE, una PRIMA SOSTITUZIONE (es. Bromurazione) dà sempre lo stesso risultato.

Una SECONDA SOSTITUZIONE invece dà TRE ISOMERI, in quanto il sostituente può andare a legarsi a TRE CARBONI differenti, in posizioni ORTO, META o PARA.



→ attraverso il modello di KEKULÉ abbiamo notato come il BENZENE possiede numerose FORMULE di RISONANZA.
in realtà nessuna di queste formule esiste realmente, la VERA STRUTTURA di queste MOLECOLE è sempre la stessa, ed è la MEDIA delle FORME CANONICHE PESATE secondo la loro STABILITÀ RELATIVA.

FORMULE di RISONANZA:

- devono rispettare le regole delle STRUTTURE di LEWIS.
- la POSIZIONE dei NUCLEI deve rimanere FISSA (si dispongono elettroni di valenza in modo diverso)
- tutte le formule devono avere lo stesso numero di elettroni spaiati.

→ COME VALUTARE L'IMPORTANZA?

- 1) le STRUTTURE con un NUMERO MAGGIORE di LEGAMI COVALENTI sono più STABILI.
- 2) la STABILITÀ è diminuita dall'AUMENTO della SEPARAZIONE di CARICA.
- 3) strutture più stabili se CARICHE NEGATIVE sono su ATOMI più ELETTRONEGATIVI.
- 4) ANGOLI o LUNGHEZZE DISTORTE → MINORE STABILITÀ.

ANALIZZIAMO ora la MOLECOLA dal PUNTO di vista ENERGETICO:

• 3 COPPI LEGAME → $\Delta H = -119,5 \text{ kJ/mol}$

(119 x 3)

essendoci nel BENZENE TRE COPPI LEGAMI, sarebbe lecito aspettarsi $\Delta H_{tot} = -357,6 \text{ kJ/mol}$ in realtà, si osserva:

$\Delta H = -208,2 \text{ kJ/mol}$ con una differenza pari a $-149,4 \text{ kJ/mol}$

tale DIFFERENZA è detta ENERGIA di RISONANZA, ovvero un'energia posseduta dal benzene che ne influenza fortemente la REATtività, e che lo separa dall'ipotetico CICLOESATRIENE.

→ è possibile inoltre PREDERRE l'AROMATICITÀ dei composti ciclici grazie alle REGOLE di HUCKEL:

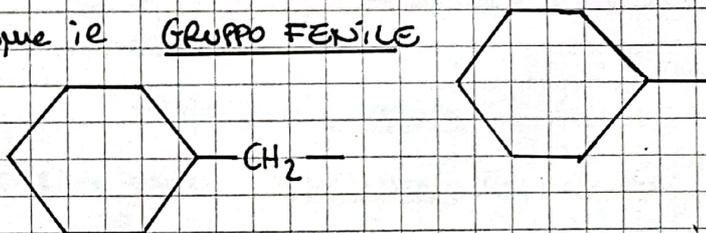
- 1) avere un ORBITALE p su ciascun atomo dell'anello.
- 2) l'ANELLO deve essere PIANNO per CONSENTIRE la Sovrapposizione degli orbitali p.
- 3) rispettare la SERIE: $e_{\pi}^- = 4m + 2$
(elettroni perpendicolari al piano)

* RICORDA: possedendo o meno un doppietto elettronico libero i composti del BENZENE possono BASI o ACIDI di LEWIS.

il BENZENE può presentare alcune modifiche alla propria STRUTTURA risultando dunque:

- MONOSOSTITUITO (etilbenzene, toluene, fenolo, Anilina, etc...)

da cui derivano gruppi come il GRUPPO FENILE o il GRUPPO BENZILICO



- DISOSTITUITI - POLISOSTITUITI

con isomeria ORTO, META o PARA

→ La REATIVITÀ del BENZENE ha caratterizzata da tre reazioni:

1) ADDIZIONE

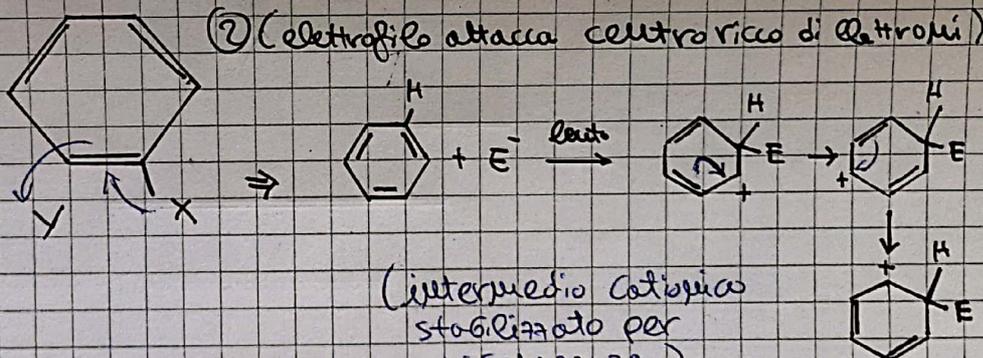
2) β ELIMINAZIONE

3) SOSTITUZIONE

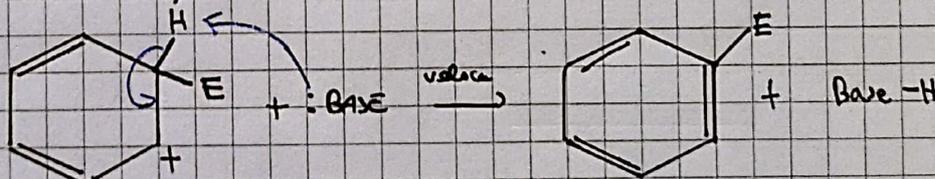
} il benzene agisce PRESERVANDO la sua AROMATICITÀ

- I) SOSTITUZIONE NUCLEOFILICA
 II) SOSTITUZIONE RADICALICA
 III) SOSTITUZIONE ELETTROFILA

① generazione elettrofilo



③ Trasferimento di un protone ad una base per rigenerare anello aromatico



Alcuni esempi: → CLORURAZIONE, BROMURAZIONE, NITRAZIONE, SOLFONAZIONE
ALCHILAZIONE, ACILAZIONE

→ ALOGENAZIONE: i CATALIZZATORI polarizzano la molecola di ALOGENO e la trasformano in ELETTROFILO forte, che poi attacca gli elettroni π del benzene