

Sunto di chimica

ATOMO - La massa dell'elettrone è circa $\frac{1}{1840}$ della massa del protone. Il protone ha circa la stessa massa del neutrone.

Generalmente due cariche positive si respingono, ma nel caso del nucleo, superato il limite di $3 \cdot 10^{-5}$ metri, le cariche di segno concorde si attraggono. Poiché il sistema formato da diversi protoni e neutroni, con la loro massa, formano delle attrazioni gravitazionali interponendosi tra un protone e l'altro contribuendo alla stabilità del nucleo, minimizzando le repulsioni. Tanti atomi dello stesso tipo costituiscono una sostanza allo stato elementare. NUMERO ATOMICO (Z) - è il numero di elettroni, ovvero di protoni, esistenti in un atomo neutro. E' importante perché indica il numero di elettroni, le proprietà chimiche e fisiche dell'atomo dipendono dagli elettroni.

NUMERO DI MASSA (A) - numero delle particelle che hanno un peso, una massa significativa (la massa degli elettroni è trascurabile rispetto a quella dei protoni e dei neutroni). Il numero di massa equivale al numero dei protoni + quello dei neutroni. Gli atomi che differiscono per il numero di massa si chiamano isotopi di quell'elemento. La radioattività è dovuta all'instabilità del nucleo e dalla tendenza di questo ad assumere una forma più stabile attraverso il decadimento radioattivo. Gli isotopi, chimicamente, si comportano tutti allo stesso modo.

PESO ATOMICO - rappresenta il peso dell'atomo (peso dei protoni + peso dei neutroni + peso degli elettroni). Per motivi di maneggevolezza e di semplifica dei calcoli si usa la seguente unità di misura: U.M.A. che equivale al peso di $\frac{1}{12}$ della massa dell'isotopo ^{12}C . Nell'aggregazione di più particelle si libera molta energia e questa diminuzione del

contenuto energetico del nucleo si manifesta con perdita di massa $E = m \cdot c^2$. La mole è una quantità in grammi di un elemento che contiene N atomi, questa quantità è pari al peso atomico.

NUMERO DI AVOGADRO - è il numero di atomi che compongono una mole di una sostanza (= $6,022 \cdot 10^{23}$ atomi).

MOLECOLA - una molecola è un aggregato di atomi avente una composizione qualitativa, quantitativa e una struttura ben definita, che non cambia. In un composto molecolare, la molecola, è l'unità più piccola che mantiene le proprietà chimiche e fisiche di quel composto. La grandezza caratteristica della molecola è il peso molecolare. Anche per le molecole avremo un peso relativo ed uno assoluto. Quello relativo è dato dalla somma dei pesi atomici relativi e mi dice

quante volte la molecola pesa in più di $\frac{1}{12}$ dell'atomo di carbonio (^{12}C). Una mole di molecole è la quantità in grammi

di n molecole con n = numero di Avogadro. Da un punto di vista pratico una quantità in grammi pari al numero che esprime il peso molecolare relativo.

ATOMO DI BOHR - prima dell'atomo di Bohr si credeva che gli elettroni si muovevano in senso circolare o ellittico andando a qualsiasi distanza dal nucleo. Bohr stabilisce che il momento della quantità di moto dell'elettrone è un

multiplo di una unità quantica fondamentale: $mv \cdot r = n \frac{h}{2\pi}$ (con h = costante di Planck e n = numero naturale).

COSTANTE DI RIEDBERG - $2,18 \cdot 10^{-18}$ Joule

CONDIZIONI DI QUANTIZZAZIONE DEL MOMENTO DELLA QUANTITÀ DI MOTO - la seconda tesi di Bohr è

che quando un elettrone si trova nella sua orbita, non dà, né riceve energia, si dice che è in quiete. $E = -R \cdot \frac{1}{n^2}$ con R

= costante di Rydberg. Quando un elettrone passa da un orbitale all'altro cede o acquista energia con legge:

$\Delta E = -\frac{R}{n_{fin}^2} - \left(-\frac{R}{n_{iniz}^2} \right)$. La forma più comune con la quale un elettrone può emettere energia è con la radiazione

luminosa (particolare tipo di radiazione elettromagnetica) visibile dall'essere umano.

RADIAZIONE LUMINOSA - campo elettromagnetico che varia in modo sinusoidale nel tempo e nello spazio.

LUNGHEZZA D'ONDA - distanza dopo la quale si ripresenta un massimo (viceversa minimo) di un'onda ('durata' del periodo). L'intensità del campo elettrico o magnetico è l'ampiezza massima dell'onda.

FREQUENZA - numero di onde che passano in un certo punto nell'unità di tempo (1 secondo) si misura in

hertz: $\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \text{frequenza} = \frac{\text{velocità con cui si propaga la radiazione}}{\text{lunghezza d'onda}}$. L'onda luminosa porta con sé

un'energia. Planck, prima di Bohr, aveva trovato l'energia connessa con una radiazione e la sua frequenza: $E = h \nu$ e il

legame tra radiazione e salto energetico diventa: $h \cdot \nu = -R \frac{1}{n_{fin}^2} - \left(-R \frac{1}{n_{iniz}^2} \right)$. La teoria di Bohr non spiegava

tuttavia (oltre all'idrogeno) gli spettri di altri elementi (ad esempio gli ioni idrogenoidi). Con Sommerfeld ci fu una

svolta: ogni stato quantico dell'elettrone è scomponibile in più stati quantici di energie molto vicine tra loro, e questi differenti stati quantici, corrispondevano a possibili orbite di diversa ellitticità. Più orbite del medesimo ordine con diversa ellitticità, non tutte permesse, ma solo alcune, va dunque introdotta una ulteriore condizione di quantizzazione. Sommerfeld ipotizzò che potessero esistere tante orbite di differente ellitticità in corrispondenza di una certa orbita di Bohr quanti sono i valori ammissibili di un corrispondente numero quantico.

NUMERO QUANTICO SECONDARIO – se n = numero quantico primario, il numero quantico secondario "l" assume valori interi compreso lo 0 fino ad $n-1$. L'energia dell'elettrone dell'atomo di idrogeno dipende solo dal numero quantico principale. Ci fu poi Zeeman che mise la sorgente eccitabile dell'atomo di idrogeno in un campo magnetico (poiché ogni atomo di idrogeno si muove in dei campi magnetici che annullandosi l'un l'altro non sono rilevati), ci si accorse che una certa orbita rispetto ad un campo magnetico può assumere delle orientazioni ben definite. Ogni orientazione permessa corrisponde a dei valori ben precisi indicati con un terzo numero quantico " m_l " e i valori che può assumere sono tutti gli interi tra $-l$ e l compreso lo 0. Dunque per ogni orbita, in un campo magnetico, sono ammesse $2l+1$ orientazioni.

MECCANICA ONDULATORIA - In concomitanza con la teoria di Bohr nasce la teoria della meccanica ondulatoria. Negli anni 20 si scoprì che anche gli elettroni davano fenomeni di diffrazione, comportandosi come onde.

DIFFRAZIONE – quando un'onda incide contro un reticolo in cui le fenditure hanno le dimensioni della lunghezza d'onda della radiazione incidente la propagazione dell'onda si manifesta attraverso la formazione di ulteriori onde originate dalle fenditure. Ogni fenditura si comporta da centro onda poiché fa nascere una nuova onda. Se le onde così formate arrivano in concordanza di fase si sommano, se invece arrivano in opposizione di fase si sottraggono. L'interferenza è il fenomeno per cui due onde che arrivano in un certo punto dello spazio si devono per forza disturbare. L'effetto principale di questo disturbo è la somma algebrica delle ampiezze d'onda.

DE BROGLIE – scoprì la relazione tra proprietà ondulatoria e corpuscolare. La lunghezza d'onda di un elettrone in movimento è inversamente proporzionale alla sua quantità di moto $\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$.

PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG – suppose un esperimento ideale: un elettrone viene sparato da un catodo negativo, supponendo di poter vedere l'elettrone con un microscopio. La domanda è: se possiamo conoscere con esattezza la posizione, possiamo conoscere con esattezza la velocità (e viceversa)? La risposta è non si possono conoscere con esattezza entrambe, perché se si conosce la velocità non si conosce la posizione e se si conosce la posizione non si conosce la velocità. Ecco perché la posizione dell'elettrone e la sua velocità si determinano in termini probabilistici. L'essere umano vede un oggetto quando questo è illuminato pertanto occorre che un raggio di luce colpisca l'elettrone, lo attraversi e che questo rimbalzi entrando nel microscopio. Nel fare ciò il fotone (che ha una sua massa e energia ben precisa) può cambiare l'andamento dell'elettrone. Noi non potremmo conoscere esattamente la posizione e contemporaneamente la velocità dell'elettrone, noi possiamo apprezzare l'indeterminazione della posizione, non la posizione esatta. (è nota entro un intervallo Δx) Questa indeterminazione nel migliore dei casi è della lunghezza d'onda dell'elettrone, ma nella maggior parte dei casi è maggiore. $\Delta x \geq \lambda$ con λ = lunghezza d'onda del fotone. Dunque non si conosce la quantità di moto dell'elettrone se non con una indeterminazione pari a $\Delta m v_x$ con m = massa dell'elettrone e v_x = la sua velocità.

APPROSSIMAZIONE DELLA QUANTITÀ DI MOTO – uguale o maggiore di un termine $\frac{h}{2\pi\lambda}$. L'indeterminazione

aumenta al diminuire della massa con legge: $\Delta V_x \geq \frac{h}{2\pi \cdot m \lambda}$. Il moto dell'elettrone si calcola in termini probabilistici

attraverso uno di questi 3 parametri: λ = lunghezza d'onda, ν = frequenza, Ψ = ampiezza d'onda. Si sceglierà il parametro che in ogni punto dello spazio mi permette di poter calcolare la probabilità di trovare l'elettrone. Questo parametro è Ψ , perché il suo quadrato è: direttamente proporzionale all'intensità della radiazione ondulatoria nel caso in cui tale radiazione sia costituita da più elettroni e alla probabilità nel caso in cui sia costituita da un solo elettrone. Se l'elettrone viaggia liberamente nello spazio, per esempio se è emesso dal catodo di un microscopio, allora all'elettrone può essere associata un'ampiezza d'onda ed una lunghezza d'onda qualsiasi. Se viceversa l'elettrone compie un moto vincolato (ad esempio intorno al nucleo) allora può essere contraddistinto solo da lunghezze d'onda e ampiezze ben definite. Nell'ipotesi che percorre un'orbita circolare intorno al nucleo saranno consentite solo quelle lunghezze d'onda per cui la circonferenza copra un numero intero di lunghezze d'onda da 1 a ∞ . L'onda arriva alla fine della circonferenza in fase con l'onda con la quale l'aveva iniziata (altrimenti alla fine si azzererebbe).

COSTANTE DI PLANCK - $6,63 \cdot 10^{-34}$ Joule * secondi.

NUMERO QUANTICO M_s - l'elettrone, girando attorno al nucleo, genera un campo magnetico. In questo campo il magnete si può orientare in due modi (spin dell'elettrone).

Le varie funzioni d'onda dell'elettrone dell'atomo di idrogeno, con lievi approssimazioni, sono in grado di esprimere i possibili comportamenti di un atomo multielettronico. La procedura è quella di usare gli orbitali visti per l'atomo di idrogeno come delle scatole vuote dove poterci mettere gli elettroni rispettando dei criteri di riempimento:

- gli elettroni tendono a disporsi negli orbitali a minor energia possibile
- in un atomo multielettronico le energie dei vari orbitali con lo stesso numero quantico principale non sono più uguali, ma differiscono a causa della penetrazione delle funzioni probabilità e da come sono schermati i vari elettroni rispetto al nucleo.

PRINCIPIO DI PAULI – in un atomo non possono esistere due elettroni con tutti e 4 i numeri quantici uguali. In un orbitale non possono stare più di due elettroni messi a spin antiparallelo.

REGOLA DI HUND – quando si riempiono orbitali dello stesso tipo gli elettroni tendono ad occupare il massimo numero possibile di orbitali (tendono a disporsi a spin parallelo).

PROPRIETA' PERIODICHE

POTENZIALE DI IONIZZAZIONE (I) – l'energia necessaria a strappare un elettrone trasformando l'atomo neutro in uno ione positivo (ione monopositivo = senza un elettrone) $A_g \rightarrow A_g^+ + e^-$. L'energia si riferisce ad atomi isolati

(senza interazione con altri atomi). Gli atomi isolati sono solo allo stato gassoso. L'energia di ionizzazione cresce andando da sinistra a destra periodo per periodo. Un elettrone esterno sarà estraibile più facilmente di uno interno.

AFFINITA' ELETTRONICA (A) – è l'attrazione esercitata da un atomo nei confronti di elettroni supplementari, ossia l'energia che si manifesta quando un atomo neutro acquista un elettrone. La correlazione che c'è in genere con il potenziale di ionizzazione è che all'aumentare dell'affinità elettronica diminuisce il potenziale di ionizzazione.

RAGGIO ATOMICO – rappresenta la dimensione dell'atomo, che date le regole viste in precedenza si direbbe che aumenta all'aumentare del numero atomico. Tuttavia, percorrendo un periodo, a parità di nube elettronica esterna, aumenta la carica nucleare, quindi la forza di attrazione tra elettroni e nucleo, ecco perché il raggio atomico diminuisce lungo un periodo e aumenta livello per livello.

ELEMENTI ISOELETTRONICI – elementi con lo stesso numero di elettroni.

LEGAMI CHIMICI – sono lo ionico, il legame covalente e il legame metallico.

LEGAME COVALENTE – ci sono due teorie: teoria del legame di valenza (che tratteremo) e teoria dell'orbitale molecolare (che non tratteremo). Il legame di valenza è costituito da due atomi tenuti insieme da un doppietto elettronico (legame singolo) o da più doppietti elettronici (legame multiplo). Nel legame covalente esiste una distanza e un'energia di legame tipica di ogni legame.

ANGOLO DI LEGAME – grandezza caratteristica tipica di ogni legame.

TEORIA DEGLI ORBITALI IBRIDI – Gli elettroni sono descritti da funzioni d'onda diverse, quindi essendo differenti tra loro, non interferiscono. Essi possono stare anche su una zona che praticamente è la medesima. Quando gli atomi si legano modificano gli orbitali, in molti casi vengono modificati almeno quelli del guscio di valenza. Gli orbitali dell'idrogeno che vanno bene per descrivere atomi multielettronici non si prestano per descrivere atomi che non sono più isolati essendosi legati con altri. Si suppone che le autofunzioni del guscio esterno degli atomi subiscono l'influenza delle nubi elettroniche esterne e quindi all'interno di ogni atomo le onde corrispondenti finiscono per interferire tra loro. Non c'è molecola in cui non vengono impiegati orbitali ibridi perché ogni atomo si trova sempre tra altri atomi e quindi tra tante nubi elettroniche esterne.

Il legame sull'asse internucleare viene chiamato σ , il legame fuori dall'asse internucleare è π . Un legame π non è mai forte quanto un legame σ , l'energia di un legame doppio non è mai doppia di quella di un legame singolo. Il legame σ è sempre uno solo.

LEGAME DATIVO – è un legame covalente e come tale si realizza per interferenza di due onde elettroniche. Se manca un'onda non dovrebbe realizzarsi. Si dice che avviene attraverso la sovrapposizione di un orbitale pieno e di uno vuoto, ma l'orbitale vuoto corrisponde ad un comportamento ondulatorio che non è associabile ad alcun elettrone e quindi esiste solo nel momento in cui l'elettrone, per motivi energetici, è costretto ad assumere quel comportamento. Gli atomi che non hanno elettroni negli orbitali non è che hanno gli orbitali vuoti, non li hanno.

TEORIA DELLA RISONANZA – ogni volta che c'è un doppio o triplo legame quasi sempre c'è risonanza. Si suppone che nel legame le due formule limiti entrino in risonanza tra loro e che gli elettroni partecipino tutti insieme al legame. Questo fa sì che il contenuto energetico dell'ibrido di risonanza sia minore del contenuto energetico delle formule limiti. Si dice quindi che la molecola reale è stabilizzata dalla risonanza. La differenza che c'è tra le formule limiti più stabili (Dewon e Kekulè) e quella dell'ibrido di risonanza si chiama energia di risonanza. L'energia di risonanza mi dice di quanto la molecola reale è stabilizzata per effetto della risonanza rispetto alle formule limiti.

POLARITA' DEI LEGAMI COVALENTI – in un legame tra due atomi attraverso uno o più doppietti può capitare che il legame sia sbilanciato più verso un atomo che verso un altro.

LEGAME COVALENTE APOLARE – legame in cui il doppietto è equamente partecipato tra i due atomi. La probabilità massima di trovare il doppietto è nella zona internucleare a metà strada tra i due atomi.

LEGAME COVALENTE POLARE – se tra due atomi ne risulta uno di affinità elettronica (capacità di attirare verso di sé l'elettrone) superiore rispetto all'altro si viene a creare una zona a polarità positiva ed un'altra a polarità negativa che non sono costituite da vere e proprie cariche, ma da delle frazioni di carica che danno luogo a fenomeni interessanti. Tale polarità del legame ci permette di capire come è distribuita la nube elettronica nel suo complesso su tutta la molecola permettendoci di capire le attrazioni che essa può esercitare verso le altre molecole simili o differenti.

ELETTRONEGATIVITA' – la media aritmetica tra I ed A, ovvero $E = \frac{I + A}{2}$ misura la tendenza che ha un atomo ad

attrarre verso di sé il doppietto elettronico di legame. Nella tavola periodica l'elettronegatività aumenta al crescere del numero atomico lungo un periodo (da sinistra a destra), gas nobili esclusi, e diminuisce al crescere del numero atomico lungo un gruppo (dall'alto verso il basso). L'elettronegatività viene misurata rispetto ad un riferimento che è il fluoro (valore = 4). Quando si legano due atomi di eguale elettronegatività si forma un legame covalente apolare, quando si legano due atomi di differente elettronegatività si forma un legame polare, il doppietto è sbilanciato verso l'atomo più elettronegativo. Quando la differenza di elettronegatività supera il valore di 2,5 il doppietto elettronico si può ritenere completamente spostato sull'atomo più elettronegativo. Al superare di tale valore gli atomi non si considerano più legati tra loro attraverso il doppietto, ma tramite l'attrazione elettrostatica che si è creata tra i due, poiché uno è rimasto quasi totalmente privo dell'elettrone, trasformandosi in uno ione positivo, l'altro, trovandosi con un elettrone in più, diventa uno ione negativo.

LEGAME IONICO – quello che ci fa capire di essere di fronte ad un legame ionico è :

- un legame ionico non si esaurisce attraverso una coppia di ioni (uno ione può sviluppare la sua capacità elettrostatica nei confronti di più ioni). Inevitabilmente un composto ionico è un composto solido perché si forma un legame cristallino
- al legame covalente è associato il concetto di sovrapposizione su certe direzioni, nel legame ionico questo concetto sparisce, cioè il legame è adirezionale, non esercitandosi lungo direzioni preferenziali. Intorno ad una nube di un certo segno le altre nubi si dispongono rispettando l'unico criterio delle minime repulsioni possibili e delle massime attrazioni possibili.

REGOLA DELL'OTTETTO – i gas nobili che hanno il guscio di valenza completamente riempito (stabili, tant'è che non partecipano alle reazioni chimiche) hanno il guscio riempito da 8 elettroni. Nelle strutture si vanno ad analizzare gli elettroni che ci sono intorno a ciascun atomo, se tali atomi sono circondati da 8 elettroni, allora quelle strutture hanno una forte stabilità. La regola, che vale per la maggior parte dei composti, ammette tuttavia degli scostamenti :

- intorno ad un atomo ci sono meno di 8 elettroni
- intorno ad un atomo ci sono più di 8 elettroni (molecole con ottetto espanso)

CONCETTO DELLE CARICHE FORMALI – è una carica che si ottiene sottraendo dal numero degli elettroni esterni dell'atomo il numero degli elettroni non impegnati nei legami e la metà del numero di elettroni impegnati nei legami. La carica formale rappresenta una misura, sia pure convenzionale, degli elettroni che ci sono in più o in meno rispetto alla situazione normale dell'atomo. La situazione ottimale è quando la carica formale è = 0 (situazione di evidente stabilità). La somma delle cariche formali deve essere = 0 in una molecola neutra e deve essere pari alla carica degli ioni in uno ione positivo o negativo. Poiché la carica formale mi dà la misura dello sbilanciamento delle nubi elettroniche, la situazione migliore (preferibile) è quella che mi dà le cariche formali più basse possibili sui vari atomi della molecola. Come regola pratica si può dire che si possono scartare quelle strutture che presentano cariche formali superiori a $|2|$. Strutture con cariche formali dello stesso segno sono poco probabili, così come strutture che presentano cariche formali positive sugli atomi più elettronegativi. Le cariche formali devono, se non proprio coincidere, spostarsi nel medesimo verso delle cariche reali.

PROCEDURA DI LEWIS – ci consente, applicando le regole dell'ottetto e le regole sulle cariche formali, di prevedere lo scheletro corretto di una molecola.

GRADO DI OSSIDAZIONE – è anch'esso una carica apparente che si attribuisce agli atomi basandosi su un altro criterio rispetto alle cariche formali. Il grado di ossidazione che ha un atomo in una molecola è la carica che si attribuisce a quell'atomo dopo aver attribuito gli elettroni dei legami all'atomo più elettronegativo di ciascun legame considerato. La somma dei gradi di ossidazione deve essere = 0 in un atomo neutro e pari alla carica degli ioni in uno ione. L'ossigeno ha sempre grado di ossidazione -2 eccetto che nei perossidi, cioè nei composti in cui è presente il gruppo ossigeno-ossigeno, dove ha grado di ossidazione -1, ed eccetto che nel fluoruro di ossigeno in cui ha grado di ossidazione +2. L'idrogeno ha sempre grado di ossidazione +1, salvo che negli idruri dei metalli del 1° gruppo o del 2° gruppo ad esempio idruro di sodio o idruro di calcio, dove ha grado di ossidazione -1.

FORZE INTERMOLECOLARI, STATI D'AGGREGAZIONE – in un legame covalente polare esistono delle frazioni di cariche $\delta+$ e $\delta-$ generate dallo spostamento della nube elettronica verso l'atomo più elettronegativo. Tali molecole presentano dei dipoli elettrici, quindi possono avere un momento dipolare complessivo. La condizione per verificare se la molecola presenta un momento dipolare complessivo e vedere i baricentri delle polarità positive e negative. Se questi baricentri coincidono la molecola non presenta un momento dipolare, essa si comporta come se fosse apolare, se i baricentri coincidono la molecola ha un momento dipolare complessivo ed esercita delle forze di attrazione.

FORZE DI ATTRAZIONE TRA DIPOLI – (o forze di Van Der Waals) possono essere tra dipoli indotti (forze di London) o permanenti. Due molecole della stessa sostanza, o di sostanze diverse che presentano due dipoli indotti permanenti verranno attratte l'una dall'altra. L'attrazione da parte di un dipolo può verificarsi anche per una molecola non polare, le nubi elettroniche delle molecole urtano contro altre nubi di altre molecole, sbilanciandole, creando una polarità indotta che avvicinandosi ad altre molecole polari o polarizzate in modo indotto si possono legare assieme. Nel complesso di tante molecole in continuazione si formano e si distruggono tanti dipoli che complessivamente si tengono uniti. In queste forze temporanee hanno ruolo determinante dimensioni e massa delle molecole che, aumentando

sopperiscono numericamente sia alla loro temporaneità, sia alla loro bassa intensità. Per avere una certa forza di London la molecola deve essere voluminosa e formata da atomi pesanti, gli elettroni più staccati dal nucleo, in modo che nell'urto possano sganciarsi ed agganciarsi ad altri atomi.

LEGAME IDROGENO – (o a ponte d'idrogeno) In alcune sostanze i punti di ebollizione e di fusione differiscono da quelli osservati. Molte di queste presentano una caratteristica comune: nel legame è presente l'idrogeno che è legato ad un atomo molto elettronegativo. Tale legame si presenta in molecole dove l'idrogeno è legato al fluoro, ossigeno, azoto e talvolta anche zolfo e cloro. Almeno in parte c'è una diretta partecipazione dell'orbitale dell'idrogeno. Si tiene conto dell'esistenza delle polarità, ma anche del fatto che l'idrogeno è talmente privato del suo elettrone che finisce per essere disponibile per una compartecipazione di un doppietto elettronico da parte dell'atomo elettronegativo dell'altra molecola. Nell'acqua, ad esempio, il legame ha un carattere parzialmente covalente e il fatto che si realizza lungo direzioni tetraedriche ha delle notevoli implicazioni pratiche. Quando l'acqua passa allo stato solido, ghiacciandosi, presenta una struttura cristallina aperta occupando una grande quantità di spazio. Quando il ghiaccio fonde, la maggior parte dei legami a idrogeno si rompe e il reticolo cristallino si disgrega. Le molecole si avvicinano maggiormente occupando un volume minore. A 3,98°C l'acqua acquista la maggior densità, la maggior parte dei legami a idrogeno si sono rotti e le molecole sono libere si muoversi casualmente.

FENOMENI DI SOTTORAFFREDDAMENTO – si ha quando una sostanza allo stato liquido viene fatta raffreddare rapidamente oltre il punto di solidificazione. La conseguenza è che questa permane allo stato liquido anche al di sotto della temperatura di solidificazione, finendo poi per solidificarsi di colpo con lieve diminuzione della temperatura.

STATO GASSOSO – per descrivere un gas si parte da un'approssimazione abbastanza spinta supponendolo fatto da molecole puntiformi, senza volume proprio, che non interagiscono tra loro (cioè senza attrazioni o repulsioni), urti che conservano la quantità di moti (elastici) e moti casuali, in cui la velocità è dettata soltanto dalla temperatura. In queste condizioni nelle molecole l'unica energia è quella cinetica dovuta alla velocità e a sua volta alla temperatura del gas.

Con questa approssimazione l'energia media per mole di gas diventa: $E = \frac{3}{2}RT$ dove R = costante universale del gas

e T = temperatura assoluta in ° Kelvin del gas. Un gas con queste proprietà viene chiamato gas ideale o gas perfetto. In tanti casi le molecole dei gas sono sufficientemente lontane fra di loro da avere un volume complessivo proprio nettamente minore di quello che è il volume a loro disposizione. Generalmente le molecole hanno velocità tali, quindi energie tali, che quando arrivano all'urto le possibili energie di attrazione o di repulsione sono di gran lunga inferiori rispetto a quelle che si sprigionano nell'urto (velocità vuol dire temperatura) Un gas tende a comportarsi idealmente a meno che la temperatura non sia troppo bassa, altrimenti si abbasserebbe anche la velocità, facendo abbassare anche l'energia cinetica con conseguente condizionamento negli urti da parte delle forze attrattive/repulsive.

PRESSIONE-VOLUME-TEMPERATURA – un gas è condizionato da queste tre variabili fondamentali, esse sono correlate tra di loro da l'equazione di stato dei gas ideali che permette di stabilire attraverso i valori delle tre variabili lo stato di un gas: $PV = nRT$ con n = numero di moli di cui è costituito il gas.

LEGGE DI BOYLE – (P V = costante) a temperatura costante la pressione è inversamente proporzionale al volume.

LEGGI DI CHARLES-GAYLUSSAC – (V T = costante) a pressione costante il volume è direttamente proporzionale alla temperatura. (P T = costante) a volume costante la pressione è direttamente proporzionale alla temperatura.

LEGGE DI AVOGADRO – volumi uguali di gas diversi, purché si comportino idealmente, nelle stesse condizioni di

pressione e temperatura, contengono lo stesso numero di moli: $n = \frac{PV}{RT}$. In condizioni di pressione e temperatura

costanti il volume è direttamente proporzionale al numero di moli: $V = n \left(R \frac{T}{P} \right)$. Per una mole di gas il prodotto

$\frac{PV}{T} = R$ è costante. In condizioni normali (1 atmosfera e 0°C) tutti i gas, a parità di moli, occupano lo stesso volume, propriamente detto volume molare normale = 22,4 L.

COSTANTE DEI GAS IDEALI (R) – $0,082 \frac{\text{litri} \cdot \text{atm}}{\text{moli} \cdot \text{K}}$ oppure $8,31 \frac{\text{Joule}}{\text{moli} \cdot \text{K}}$.

MISCELE DI GAS – se una miscela di gas si comporta idealmente vale la relazione $P V = n R T$. Premesso che volume e temperatura siano arbitrari, le caratteristiche del gas dipendono dalla pressione, in particolare diventa interessante

conoscere il contributo del gas "a" e quello del gas "b" alla pressione totale P. Il rapporto $\frac{n_a}{n_{tot}}$ prende il nome di

frazione molare di a (rispettivamente per b) e si indica con x_a da cui le relazioni $P_b = x_b P$; $P_a = x_a P$. La somma delle frazioni molari deve essere sempre uguale a 1.

GAS REALI - In grossi volumi lo spazio a disposizione per le molecole è di gran lunga superiore allo spazio del loro volume proprio. In presenza di pressioni apprezzabili e temperature non troppo alte il volume proprio delle molecole non è più trascurabile. Il volume a disposizione è uguale a (V sperimentale - V proprio). Statisticamente la molecola

centrale, nella massa del gas all'interno di un serbatoio, non ha nessuna attrazione, o meglio, le attrazioni finiscono complessivamente per annullarsi, mentre la molecola sul bordo, non avendo la stessa situazione (uno dei lati è a contatto con la parete che non esercita nessun tipo di attrazione) vengono attratte verso il centro, non urtando contro le pareti con la stessa frequenza che avrebbero nel caso si comportassero idealmente. La pressione è proporzionale al numero degli urti e se in queste condizioni la molecola urta un numero minore di volte si ha una pressione minore di quella che il gas avrebbe in condizioni ideali. $P_{\text{sperimentale}} = P_{\text{ideale}} -$ un termine che descrive le attrazioni

intermolecolari. Questo termine è dato da $\frac{a}{V_{\text{reale}}^2}$ dove a è un termine costante tipico di un determinato gas. Per una

mole abbiamo $\left(P - \frac{a}{V_{\text{reale}}^2}\right)(V - b) = RT$ dove b = volume proprio delle molecole o covolume. Sviluppando si

ottiene $PV = RT - \left(\frac{a}{V} - Pb - \frac{ab}{V^2}\right)$ che evidenzia che se il termine tra parentesi diventa trascurabile rispetto a RT ,

dunque per alte temperature, per grandi volumi o per pressioni molto piccole siamo vicini all'equazione del gas ideale. Mentre i gas non hanno né forma né volume proprio, i liquidi, seppur con qualche variazione, hanno volume proprio, ma non forma propria. (le molecole sono abbastanza vicine e non è possibile compattarle) Un liquido è costituito da aggregati di molecole disordinati o molecole singole che si distruggono e si riformano continuamente, in grado di scivolare le une sulle altre. Più un liquido è viscoso, più forti sono le attrazioni intermolecolari e più difficile è lo scivolamento delle molecole tra di loro. Il volume di un liquido rimane pressoché costante, la pressione non ha effetto (è incomprimibile) è praticamente impossibile descrivere un liquido con l'equazione di stato simile a quella dei gas. Quello che conviene fare, per descrivere un liquido, è di prendere in esame alcune proprietà dei liquidi, vedere come dipendono dalle forze di attrazione intermolecolari e vedere come variano queste grandezze in funzione dell'unica grandezza che è rimasta determinante, cioè la temperatura.

TENSIONE SUPERFICIALE – è dovuta al contatto con una sostanza diversa (ad esempio un gas o un altro liquido o un solido) sia come stato di aggregazione che come composto. La tensione superficiale è originata dal contatto delle molecole dello strato superficiale del liquido con quelle dello strato superficiale dell'altra sostanza.

CONTATTO LIQUIDO-GAS – la molecola del liquido risente delle interazioni con le altre molecole laterali e sottostanti, ma non da quelle sovrastanti, diverse da lei. Questo fatto comporta una forza di attrazione netta verso il basso, nei confronti delle molecole del gas. Il risultato che ne consegue è una contrazione della superficie. Le gocce hanno forma sferica perché la sfera è quella figura geometrica che a parità di volume offre la minor superficie.

CONTATTO LIQUIDO-LIQUIDO – la contrazione della superficie o il formarsi di gocce accade anche quando un liquido è a contatto con un altro liquido. Se i due liquidi sono nettamente differenti (uno apolare e uno polare) non c'è attrazione tra le molecole dei due come nel caso del liquido a contatto con un gas. La zona tra i due liquidi si dice interfaccia liquido/liquido e la tensione che si origina è di tipo interfacciale. Se due liquidi non si vogliono legare tra loro (sono immiscibili) presentano una tensione interfacciale elevata (le forze intermolecolari che li caratterizzano sono nettamente differenti). Al contrario due liquidi miscibili presentano una tensione interfacciale praticamente nulla.

CONTATTO LIQUIDO-SOLIDO – se il liquido si spande sul solido, si dice che il solido è bagnabile dal liquido ed è dovuto al fatto che nel solido sono presenti legami simili alle forze di attrazione intermolecolari presenti nel liquido. In quei casi la tensione interfacciale è quasi nulla e c'è una tendenza all'allargamento della superficie di contatto (ad esempio l'acqua sul vetro) mentre all'aumentare della tensione interfacciale il liquido si spande molto di meno sul solido (caso tipico dell'olio sul vetro). Se il solido presenta legami nettamente differenti dalle forze intermolecolari del liquido, allora il sistema cerca di minimizzare la superficie di contatto, di conseguenza il solido non è bagnabile dal liquido e la tensione interfacciale è elevata. Quando si parla di tensione superficiale si intende implicitamente riferita all'aria.

DETERGENTI – sono dei composti costituiti da molecole molto lunghe (organiche), con una parte apolare molto estesa terminanti con una parte polare. La funzione che svolgono è quella di abbassare la tensione interfacciale del grasso con l'acqua in modo che questo possa essere rimosso nel lavaggio.

TENSIONE DI VAPORE – le molecole non hanno tutte la stessa energia, ce ne sono alcune ad energia superiore alla media, altre ad energia inferiore alla media. Le molecole ad energia superiore alla media possono anche avere l'energia necessaria per rompere i legami con le altre molecole e passare in fase gassosa. Quindi più forti sono le attrazioni intermolecolari dentro il liquido, più ostacolato diviene il passaggio in fase gassosa. Se la pressione sovrastante è elevata, la tendenza del liquido a passare allo stato gassoso è evidentemente minore (è ostacolata dalla pressione). Il processo di evaporazione risente dunque della pressione sovrastante. Nella fase gassosa le molecole si muovono liberamente, con velocità ed energie cinetiche, tra queste alcune ad energie nettamente minori, altre con energie nettamente maggiori alla media. Quelle con energie cinetiche inferiori, in prossimità della superficie, vengono riacchiappate dalle attrazioni intermolecolari. Man mano che le molecole passano in fase gassosa cresce la probabilità che ritornino dentro il liquido. Dopo un po' di tempo si raggiunge un equilibrio, tante ne entrano e tante ne escono, la pressione che le molecole del liquido esercitano nella fase gassosa in condizioni di equilibrio è detta tensione di vapore del liquido. La tensione di vapore, quindi, è tanto maggiore, quanto minori sono le forze intermolecolari dentro il

liquido e quindi quanto maggiore è la tendenza del liquido all'evaporazione. Quando si raggiunge l'equilibrio, la pressione che il vapore esercita nella parte sovrastante il liquido si chiama pressione del vapore saturo, o tensione di vapore del liquido. Essa è riferita (solitamente) nel caso nel contenitore ci sia il vuoto. Se nel recipiente ci fosse l'aria, la tensione di vapore diminuirebbe, perché le molecole del liquido verrebbero ostacolate da quelle dell'aria e perché la pressione parziale finisce per essere minore. Se il recipiente è aperto (a contatto con l'aria), fa sì che ci sia libertà di movimento per le molecole sovrastanti il liquido, ci si può dunque ricondurre al caso del recipiente sotto vuoto. Nel caso del recipiente aperto la tensione di vapore è una pressione parziale. Se per esempio a temperatura di 25°C si avesse una tensione di vapore dell'acqua di 23,76 Torr. Si avrebbe il 100% di umidità. In un contenitore aperto il fatto che le molecole possano andarsene via fa sì che per mantenere sempre quest'equilibrio, nuove molecole di liquido devono passare in fase vapore e quindi il processo di evaporazione continua finché c'è liquido, dunque il liquido si consuma. Se la temperatura aumenta, l'energia delle molecole aumenta, dunque c'è un maggior numero di molecole che possiede un'energia superiore al valore critico di soglia necessario per vincere le attrazioni intermolecolari. A temperatura $T_2 > T_1$, il numero delle molecole che ha un'energia minore del valore critico di soglia aumenta. Al crescere della temperatura, il passaggio in fase vapore è facilitato, il passaggio in fase liquido è ostacolato. L'andamento della tensione di vapore con l'aumento della temperatura è crescente.

EBOLLIZIONE – un liquido bolle quando la sua tensione di vapore raggiunge e supera il valore della pressione atmosferica sovrastante, quindi le molecole del liquido si allontanano molto velocemente. Per vapore si intende una sostanza allo stato gassoso liquefacibile per semplice compressione e lo stato gassoso propriamente detto esiste solamente al di sopra di una certa pressione e temperatura critica. Esiste anche un equilibrio solido/vapore ed uno solido/liquido. Nell'equilibrio solido vapore la pressione, mediamente parlando, deve essere minore di quella agente nel liquido affinché il solido possa sublimare. Quando il solido passa allo stato liquido, cresce di volume, a differenza dell'acqua, che ha una curva negativa, diminuendo di volume nel passare dallo stato solido a quello liquido. In tutti i diagrammi la curva dell'equilibrio liquido/vapore, all'aumentare della temperatura, ad un certo punto si arresta, non è infinita come quella dell'equilibrio solido/liquido. Al di sotto di una certa temperatura l'equilibrio liquido/vapore non è più realizzabile.

SOLIDI – la struttura di un solido è una struttura rigida che può essere ordinata o disordinata. In tutti e due i casi, le particelle, atomi, molecole o ioni sono rigidamente sistemate in posizioni fisse, è sparita ogni possibilità di movimento, tuttavia gli atomi non sono immobili, vibrano attorno alle posizioni di equilibrio, tant'è vero che i legami si possono rappresentare come delle molle. In pratica i moti presenti nei gas, ridotti nei liquidi, ora sono ridotti a delle oscillazioni. Se la struttura del solido è ordinata, cioè se il solido è costituito da una forma geometrica che si ripete indefinitamente nello spazio, allora abbiamo a che fare con un solido cristallino e questa struttura costituisce un reticolo cristallino. Le particelle si trovano sui nodi reticolari. Se invece la struttura è disordinata, allora abbiamo un solido amorfo, ovviamente anche il reticolo è amorfo. La descrizione dei solidi dipende dal tipo di particelle sui nodi reticolari e dal tipo di legami tra queste particelle.

SOLIDI IONICI – quei solidi in cui le particelle sui nodi reticolari sono ioni. Quando due ioni si legano liberano energia e nella formazione del reticolo ionico si libera una grande quantità di energia che è l'energia reticolare, alta per i solidi ionici, causa principale della loro stabilità. I solidi ionici sono cattivi conduttori di elettricità e calore, perché le cariche sono bloccate e non si muovono neanche in presenza di un campo elettrico, sono dei solidi duri, ma fragili.

SOLIDO COVALENTI – sono i solidi in cui gli atomi sono tenuti insieme da legami covalenti. Ci sono dunque delle forze di attrazione elevate ed un'elevata energia reticolare. Le conseguenze sono altissimi punti di fusione, conducibilità pari a 0, materiali durissimi.

SOLIDI MOLECOLARI – solidi in cui i nodi molecolari sono occupati da molecole. Le forze di attrazione sono del tipo tra dipoli indotti o permanenti, dunque bassa energia reticolare, legami deboli, bassa temperatura di fusione e durezza irrisoria.

SOLIDI METALLICI – hanno caratteristiche sue a causa del legame metallico. Nel legame metallico ciascun elettrone è delocalizzato e si muove su tutta la struttura, gli ioni metallici sono tenuti insieme da un gas di elettroni delocalizzati. Ne deriva un'energia reticolare molto elevata perché questi legami danno come somma una situazione molto stabile. I solidi che ne derivano sono duri, ma duttili, visto che gli ioni sono tutti del medesimo segno ed hanno un'elevata conducibilità elettrica per via della nube elettronica delocalizzata nel solido.

SOLUZIONI – una soluzione è una miscela omogenea (=proprietà chimiche e fisiche uguali in ogni suo punto) di più sostanze. E' costituita da almeno due componenti: 1° solvente, che scioglie, 2° soluto, che viene sciolto. La soluzione mantiene lo stato di aggregazione del solvente. La concentrazione della soluzione è la quantità di soluto disciolta in una quantità unitaria di solvente.

CONCENTRAZIONE MOLARE – esprime il numero di moli di soluto disciolte in un litro di soluzione.

CONCENTRAZIONE MOLALE – esprime il numero di moli del soluto disciolte in un Kg di solvente.

PESO PERCENTO – esprime il numero in grammi di soluto contenuti in 100 grammi di soluzione

SOLUZIONE SATURA – una soluzione è satura quando l'ulteriore piccola quantità di soluto che viene aggiunta precipita sul fondo della soluzione costituendo il "corpo di fondo" (che ne testimonia la saturazione). La concentrazione massima che si può sciogliere costituisce un valore numerico che si intende come solubilità di quel soluto in quel solvente.

RELAZIONE SOLUBILITA' -TEMPERATURA – possiamo dividere il processo di soluzione in due fasi: 1° si rompono i legami all'interno del soluto tramite fornitura di energia (energia reticolare, se il soluto è un solido cristallino); 2° si formano dei legami tra le singole particelle del soluto e del solvente con conseguente liberazione di energia da parte del sistema. Nella prima fase al crescere della temperatura, fornendo energia al processo, si facilita lo scioglimento dei legami del soluto, dunque all'aumentare della temperatura aumenta la solubilità del soluto se prevale la prima fase, mentre al diminuire della temperatura aumenta la solubilità del soluto se prevale la seconda fase. Il processo di solubilizzazione si divide dunque in due fasi: 1° fase endotermica – rottura dei legami nel soluto, 2° fase esotermica – formazione dei legami tra soluto e solvente. Ai fini del comportamento in acqua da parte del soluto abbiamo a che fare con tre tipi di sostanze: 1° elettroliti forti – tutti i sali, alcuni acidi che in acqua si dissociano completamente, 2° elettroliti deboli – in acqua sono poco dissociati; su cento molecole se ne dissociano 5-10 le altre rimangono dissociate, 3° non elettroliti – sostanze che in acqua rimangono completamente dissociate.

GRADO DI DISSOCIAZIONE α - è il rapporto tra le moli di soluto dissociate e le moli di soluto iniziali, per gli elettroliti forti $\alpha=1$, per i non elettroliti $\alpha=0$, per gli elettroliti deboli $0<\alpha<1$.

PROPRIETA' COLIGATIVE DELLE SOLUZIONI – dipendono dal numero di particelle e non dalla loro natura.

ABBASSAMENTO DELLA TENSIONE DI VAPORE – se il soluto è volatile circa come il solvente, non ci sono difficoltà per il passaggio in fase vapore e il processo non è ostacolato. Se invece il soluto è poco volatile frena il passaggio in fase vapore delle molecole di solvente. Il risultato è che si raggiunge una saturazione del vapore ad una pressione nettamente più bassa. In altri termini la tensione di vapore di una soluzione è minore di quella del solvente puro.

LEGGE DI RAOULT – indicando con $p_0(a)$ la tensione di vapore del soluto a e con $p_0(b)$ la tensione di vapore del solvente b si può dire che la tensione di vapore della soluzione è la media ponderata della tensione di vapore del soluto a e del solvente b. Indicando con x_a la percentuale in moli di a e con x_b la percentuale in moli di b la tensione di vapore della soluzione diventa: $P = x_a \cdot p_0(a) + x_b \cdot p_0(b)$. Se la tensione di vapore del soluto è molto bassa la legge diviene: $P \approx x_b \cdot p_0(b)$. Tramite dei passaggi algebrici si ottiene l'abbassamento della tensione di vapore $p_0(b) - P = x_a \cdot p_0(b)$ da cui si vede che il rapporto tra l'abbassamento della tensione di vapore passando dal solvente alla soluzione e la tensione di vapore del solvente puro è = alla frazione molare del soluto.

ABBASSAMENTO DEL PUNTO DI CONGELAMENTO – detto anche abbassamento crioscopico: $\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot C$ con K_{cr} = costante crioscopica.

INNALZAMENTO DEL PUNTO DI EBOLLIZIONE – detto anche innalzamento ebullioscopico: $\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot C$ con K_{eb} = costante ebullioscopica. Questa proprietà, come quella precedente sono proporzionali alla concentrazione di

$^{\circ}C$

soluto nel solvente. Poiché $K = \frac{\text{moli soluto}}{\text{Kg solvente}}$ occorre esprimere C come $\frac{\text{moli soluto}}{\text{Kg solvente}} = \text{molalità}$.

PRESSIONE OSMOTICA – se in una soluzione non ci sono interazioni rilevanti tra le molecole soluto e quelle del solvente, si può, seppure con una certa approssimazione, dire che il soluto si comporta come un gas ideale. Ponendo tra il soluto e il solvente per una certa area di contatto una membrana osmotica attraverso la quale possono passare soltanto molecole piccole, come quelle del solvente, e non particelle grosse, come quelle del soluto si nota che il solvente comincia a passare dalla membrana verso la parte a maggior concentrazione fino a quando la pressione idrostatica che agisce sulla parte che contiene la soluzione non controbilancia il processo. All'equilibrio si prende la pressione idrostatica come misura osmotica della soluzione. Per approssimazione del soluto ad un gas ideale si può usare tale parametro correlato con due grandezze che ci interessano: concentrazione della soluzione e temperatura. Da cui la legge: $\pi = C \cdot R \cdot T$ nella quale il termine C indica la concentrazione molale del soluto.

COEFFICIENTE DI VAN'T HOFF (i) – se ne tiene conto nelle soluzioni elettrolitiche dove il numero di moli totali è = $n_0(1 + \alpha)$. Il termine $1 + \alpha$ tiene conto del grado di dissociazione delle molecole dell'elettrolita.

TERMODINAMICA – studia il comportamento dei sistemi attraverso grandezze macroscopiche quali pressione, volume e temperatura. Si applica ad un qualunque sistema termodinamico, ad una qualunque porzione di materia. Il sistema viene caratterizzato definendo le 3 grandezze di stato P, V, T. Dal loro valore di può individuare lo stato del sistema, il quale, per essere individuato, deve avere le grandezze di stato in equilibrio ed essere isolato. Studiando solo stati di equilibrio, sembrerebbe una notevole limitazione, in realtà, la termodinamica, studia tutte le trasformazioni che vanno da uno stato di equilibrio iniziale ad uno stato di equilibrio finale. Questo è possibile avendo a che fare con grandezze che non dipendono dal cammino percorso, ma da la temperatura iniziale e quella finale, la pressione iniziale e quella finale, ecc. La termodinamica si prefigge lo scopo di vedere le reazioni che avvengono spontaneamente, o per mezzo lavoro fornito al sistema. Se un sistema può scambiare energia e materia si dice aperto. Se il sistema non può scambiare né energia, né materia, il sistema si dice isolato. Si definiscono all'interno di un sistema termodinamico

alcune funzioni di stato legate alle 3 grandezze di stato fondamentali che godono della proprietà di presentare variazioni che dipendono solo dallo stato iniziale e quello finale: energia interna U, entalpia H, entropia S, energia libera G.

1° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA – in un sistema termodinamico l'energia non si crea e non si distrugge, ma si trasforma. Se questa trasformazione parte da uno stato di equilibrio iniziale e termina in uno stato di equilibrio finale può essere espressa dalla relazione $Q = W + (U_{fin} - U_{iniz})$. Si può essere sicuri dello stato iniziale, ma l'unica garanzia che si raggiunga un equilibrio nello stato finale è che la trasformazione sia reversibile. Per trasformazione reversibile si intende una trasformazione che avviene attraverso una successione di stati di equilibrio.

TRASFORMAZIONE A VOLUME COSTANTE – trasformazione nella quale il volume rimane costante e all'aumentare della temperatura, aumenta la pressione. $Q_v = \Delta U = (U_{fin} - U_{iniz})$.

TRASFORMAZIONE A PRESSIONE COSTANTE – $Q_p = (U_{fin} + P \cdot V_{fin}) - (U_{iniz} + P \cdot V_{iniz})$ e poiché $U + PV = H$ è l'entalpia, il calore scambiato a pressione costante è la variazione di entalpia. Pur non essendo un criterio universale l'entalpia può fornire un giudizio sulla spontaneità di una reazione particolare. E' spontanea una reazione nella quale $\Delta H < 0$, ovvero il sistema passa da un livello entalpico superiore a un livello entalpico inferiore e poiché il sistema fornisce calore, si suppone che la reazione sia spontanea (esotermica). Viceversa si considera non spontanea (endotermica) una reazione dove $\Delta H > 0$, ovvero il sistema passa da un livello entalpico inferiore ad uno superiore. L'entalpia, come le altre funzioni di stato è una grandezza estensiva, dipende dalla massa. Bisogna dunque definire dei valori assoluti delle entalpie per ogni sostanza. Si può inoltre considerare spontanea non solo una reazione dove si produce calore, ma anche quelle dove è prodotto una qualsiasi forma di energia (lavoro).

2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA – non esiste alcuna macchina funzionante in cicli che abbia come unico risultato quello di produrre lavoro trasferendo calore da una sorgente più fredda ad una sorgente più calda. Il trasferimento di calore può avvenire in modo reversibile e irreversibile. Il modo per trasferire reversibilmente il calore da una temperatura T_2 ad una temperatura T_1 si realizza con il ciclo di Carnot, il cui rendimento è dato dalla rapporto:

$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$. Una macchina di Carnot dipende dagli estremi di temperatura tra i quali lavora. Il rendimento

tende a 1 tanto più bassa è la temperatura T_1 . Un ciclo percorso reversibilmente possiamo immaginarlo come composto da una serie grandissima di cicli di Carnot se le quantità di calore scambiate sono infinitesime. Se si ha a che fare con un sistema isolato $\Delta S = 0$. Ne deriva che in una trasformazione irreversibile che avviene in un sistema isolato il $\Delta S > 0$. In natura avvengono tutti processi irreversibili. Un sistema isolato è difficile da raggiungere. Si dice che l'universo è un sistema isolato e che l'entropia è in aumento. Nelle trasformazioni irreversibili $\Delta S > 0$ purchè riferite ad un sistema isolato, le trasformazioni di questo tipo sono spontanee.

3° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA – L'entropia degli elementi allo 0 assoluto nelle forme cristalline stabili sono = 0. In qualunque condizione l'entropia di una sostanza è dovuta a due termini: 1 contributo termico (dovuto alla temperatura), 2 contributo configurazionale (dovuto alla possibilità per una sostanza di esistere almeno in più di una configurazione). Entropia = $-R \ln(W)$ dove R è la costante universale dei gas e W la probabilità termodinamica con cui può esistere una delle possibili configurazioni.

CITERIO DI SPONTANEITA' DELLE TRASFORMAZIONI – sono favorite quelle reazioni che svolgono non tanto calore, quanto lavoro in senso lato. Bisogna trovare una funzione di stato che mi permetta di valutare qual è l'energia liberamente disponibile, sotto qualunque forma.

ENERGIA LIBERA (G) - $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ anche per l'energia libera si possono valutare le energie libere di un qualunque composto chimico solo in maniera convenzionale fissando arbitrariamente uno 0 di riferimento che è sempre lo stesso. Si considerano favorite termodinamicamente le reazioni con $\Delta G > 0$ e sfavorite termodinamicamente quelle con $\Delta G < 0$.

REAZIONI CON FATTIBILITA' MOLTO ELEVATA – reazioni che convertono tutti i reagenti (quasi tutte le molecole). Due classi di reazioni che hanno questa caratteristica sono: 1° elementi + H_2 , 2° elementi + O_2 .

ELEMENTI + H_2 - si formano dei composti contenenti EH. Se l'elemento E è poco elettronegativo (gruppo 1a o 2a) si formano i cosiddetti idruri metallici: NaH, CaH, in cui l'idrogeno ha grado di ossidazione -1. Se l'elemento E è del 7° gruppo b (alogeno) oppure lo zolfo, si formano i cosiddetti idracidi: HF, HCl, HBr, HI, H_2S . In questi composti l'idrogeno ha grado di ossidazione +1 perché è meno elettronegativo. Quando un idracido si scioglie in acqua, essendo molecole polari, il loro legame si spezza generando uno ione H^+ ed uno ione Cl^- , per esempio con l'HCl. Tutte le sostanze che in acqua si sciolgono dissociandosi in ioni H^+ e ioni negativi, prendono il nome di acidi, questi in particolare prendono il nome di idracidi. I loro nomi si ottengono aggiungendo al nome dell'elemento la desinenza "idrico". Lo ione negativo che si forma dalla dissociazione prende il nome di radicale acido o residuo acido e prende il nome dell'elemento più la desinenza "uro". I composti formati con gli elementi di media o medio/alta elettronegatività

danno luogo a degli idruri caratterizzati generalmente da legami covalenti forti (CH_4, B_2H_6) che non si rompono né in un modo, né nell'altro, dando luogo a delle molecole che non si scindono in acqua. Li ioni che si legano con gli elementi di transizione (composti intermetallici) danno luogo ad una reazione molto spontanea. L'idrogeno si lega fortemente e dalla formazione del composto si libera molta energia, pertanto la forza motrice che guida queste reazioni e che favorisce la loro spontaneità è la diminuzione di entalpia; cioè il fatto di essere esotermiche.

ELEMENTI + O_2 - quando un elemento si lega con l'ossigeno forma un ossido. La forza motrice è ancora una volta la diminuzione di entalpia, quindi la reazione è esotermica. Se l'elemento E sta a sinistra si formano ossidi ionici (Na_2O, CaO), questi ossidi, essendo ionici, sono tutti solidi. Tutti gli elementi di destra, eccetto l'ossigeno, essendo abbastanza elettronegativi formano ossidi covalenti (CO_2, SO_2, SO_3), molecole stabili, si legano alle altre molecole con attrazioni intermolecolari che possono essere forti o deboli, per cui questi ossidi si ritrovano in buona parte come gas, ma se le loro molecole sono grandi e pesanti, possono arrivare ad essere dei solidi. La categoria degli elementi di transizione si avvicina più al carattere degli ossidi ionici, che quelli covalenti.

COMPORAMENTO IN ACQUA DEGLI OSSIDI

OSSIDI BASICI – se il legame E - O è ionico si forma una parte della molecola che si carica positivamente ed una carica negativamente poiché l'ossigeno attrae fortemente l'idrogeno della molecola d'acqua e viene a formare un composto in cui oltre al legame ionico se ne ha uno covalente polare. Le sostanze che in acqua generano

ioni OH^- vengono chiamate basi e l'ossido che a monte di tutto ha dato origine al legame prende il nome di ossido basico. Gli ossidi ionici sono tutti ossidi basici. Il composto EOH che in soluzione genera ioni OH^- (ossidrilici) viene chiamato idrossido.

OSSIDI ACIDI – il gruppo EOH è formato da una parte (EO) legata in modo covalente polare o apolare, e da un'altra (OH) legata in modo fortemente polare, cioè ionizzabile in acqua. L'ossigeno, non potendo prendere elettroni

all'elemento E, li va a prendere all'idrogeno, polarizzandolo. In acqua si dissocia in uno ione negativo EO^- ed uno positivo H^+ . Le sostanze generate sono evidentemente degli acidi e quindi gli ossidi iniziali sono ossidi acidi. Quindi gli ossidi covalenti sono tutti ossidi acidi alcuni dei quali sono chiamati anidridi. Tali anidridi si distinguono in base al grado di ossidazione che hanno gli ioni tramite dei prefissi o delle desinenze. Partendo dal grado di ossidazione più basso abbiamo: aggiunto al nome dello ione la desinenza "oso/osa"; il suffisso "ipo"; senza il suffisso, cambiando la desinenza in "ico/ica"; aggiungendo alla desinenza "ico/ica" il suffisso "per". Negli ossidi acidi hanno proprietà acide solo gli idrogeni legati all'ossigeno e non ad altri atomi. I rispettivi acidi mantengono gli stessi prefissi e le stesse desinenze. La scala per gli ioni, sempre in ordine di grado di ossidazione dal più basso al più alto prevede il suffisso "ipo" e la desinenza "ito"; poi solo la desinenza; la desinenza "ato"; la nuova desinenza con il suffisso "per". I gradi di ossidazione meno stabili vengono omessi nelle tabelle. In qualunque elemento non ci sono più di 4 gradi di ossidazione con le stesse proprietà (acide, basiche, senza proprietà acido/base).

REAZIONE ESOTERMICA – è una reazione di neutralizzazione che avviene tra una sostanza con caratteristiche acide ed una sostanza con caratteristiche basiche. Gli ioni H^+ e gli ioni OH^- hanno una forte tendenza ad attrarsi per formare acqua, che è la forza motrice della reazione. Il sale che si forma prende il nome dal residuo acido, che rimane sciolto nella soluzione.

REAZIONI A SCAMBIO IONICO – avviene quando uno ione si sostituisce ad un altro in un composto raggiungendo una configurazione migliore, quello che spende dissociandosi è meno di quello che guadagna unendosi con l'altro elemento.

REAZIONI DI OSSIDO-RIDUZIONE – avvengono contemporaneamente un'ossidazione e una riduzione.

Un'ossidazione è un processo in cui aumenta il grado di ossidazione di un atomo. Poiché devono essere allontanati degli elettroni, il processo di ossidazione consiste in una perdita di elettroni. Il processo di riduzione è un processo nel quale l'atomo prende elettroni. Una reazione di ossido-riduzione si basa sul trasferimento di elettroni e la forza motrice della reazione è basata sulla tendenza spontanea degli elettroni a trasferirsi da una sostanza ad un'altra. Tra le sostanze che reagiscono si individua l'ossidante in quella che provoca l'ossidazione dell'altra e il riducente in quella che provoca la riduzione della prima.

EQUILIBRIO CHIMICO – una reazione non arriva mai al completo esaurimento dei reagenti, una quantità infinitesima non reagisce. La velocità di una reazione è direttamente proporzionale al prodotto delle concentrazioni dei reagenti, ciascuno elevato al proprio coefficiente stechiometrico. Man mano che i reagenti reagiscono per formare i prodotti, nulla vieta ai prodotti di reagire nuovamente per riformare dei reagenti. La velocità della reazione inversa è proporzionale al prodotto delle reazioni (come prodotti). Quindi, all'inizio è 0 e cresce man mano che i reagenti reagiscono. All'equilibrio le due velocità di reazione si eguagliano (equilibrio dinamico). Indicato con A e B i reagenti e

con C e D i prodotti si ha: $K_{diretta} [A]_{eq} [B]_{eq} = K_{inversa} [C]_{eq} [D]_{eq} \Rightarrow \frac{K_{diretta}}{K_{inversa}} = \frac{[C]_{eq} [D]_{eq}}{[A]_{eq} [B]_{eq}}$. Quando si raggiunge

la situazione di equilibrio il rapporto tra i prodotti e i reagenti è un termine costante e si chiama costante di equilibrio. Più alta è questa costante e più prodotti si formano a spese dei reagenti, viceversa meno prodotti si formano a spese dei

reagenti. Se $[C][D] \gg [A][B]$ l'equilibrio si dice che è molto spostato verso destra, verso la formazione dei prodotti, K_{eq} ha un valore numerico elevato. Se $[C][D] \ll [A][B]$ l'equilibrio si dice che è molto spostato verso sinistra, verso la formazione dei reagenti, K_{eq} ha un valore numerico piccolo. Evidentemente la K_{eq} è un numero sempre > 0 . Se la K_{eq} è espressa in funzione delle concentrazioni molari si indica con K_c ; mentre se è espressa in funzione delle pressioni parziali si indica con K_p . Per ciò che è stato detto si

$$\text{ha: } K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}; K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}. \text{ Nel caso di un gas ideale vale la relazione: } K_p = K_c \cdot RT^{(c+d-a-b)}. \text{ Il}$$

rapporto delle concentrazioni molari tra i prodotti ed i reagenti dà indicazione sulla formazione di prodotti o di reagenti a seconda che l'equilibrio sia spostato a destra o a sinistra. Le variabili sperimentali che possono influenzare l'equilibrio sono analizzate corrispondono a pressione, temperatura, singole concentrazioni molari, pressioni parziali di reagenti e o prodotti. Il criterio generale che viene seguito per studiare questi effetti risponde al nome di principio di De Chartelier: quando un sistema chimico è in equilibrio, il sistema cerca di minimizzare le variazioni apportate dall'esterno, tentando di ripristinare le condizioni originali. Per quanto detto il sistema reagirà favorendo la formazione di prodotti o di

reagenti a seconda della grandezza che sta cambiando (pressione, temperatura, ecc.). La relazione $K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}}$ lega l'energia libera con la costante di equilibrio. Tramite il ΔG^0 riportato sulle tabelle io posso conoscere K_{eq} a 25°C e questo mi dà una prima indicazione sulla possibilità o meno che ha una reazione di avvenire. Se si aumenta la temperatura il sistema, sempre per il principio di De Chartelier, cerca di ripristinare la configurazione originale, dunque favorirà le reazioni endotermiche in modo da assorbire calore, viceversa, se la temperatura tende a diminuire, il sistema favorirà le reazioni esotermiche fornendogli lui stesso (dunque cambia la K_{eq}). Tramite la legge di Dalton sulle

pressioni parziali si può riscrivere la legge vista in precedenza per i gas ideali come: $K_p = \frac{(x_C^c \cdot x_D^d)}{(x_A^a \cdot x_B^b)} P_{tot}^{(c+d-a-b)}$ dalla

quale si vede che la pressione gioca solo sui rapporti di equilibrio, ma non influenza K_p , che è influenzabile solo dalla temperatura.

SOLUZIONI ACQUOSE – in linea di principio le soluzioni dove studiamo questi due tipi di equilibrio sono soluzioni diluite, perché anch'esse tendono ad un comportamento che da un punto di vista termodinamico si può considerare ideale né più né meno come i gas a basse pressioni si possono considerare ideali.

EQUILIBRIO ACIDO-BASE, TEORIA DI BRONSTED – un acido è una sostanza capace di donare ioni H^+ ad un'altra sostanza, quindi un acido per comportarsi come tale deve essere a contatto con una sostanza capace di prendere ioni H^+ . Una base è una sostanza capace di prendere ioni H^+ , quindi, una base, per comportarsi come tale deve essere a contatto con una sostanza capace di cedere ioni H^+ . Le reazioni avvengono sempre tra un acido(1), che reagisce cedendo ioni H^+ , trasformandosi nella sua base coniugata(1) ed una base(2) che reagendo con gli ioni H^+ forma il suo acido coniugato(2). Ovviamente anche in questo caso occorre che le formule siano equilibrate. Tra le singole molecole d'acqua esiste un equilibrio del tipo: $H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$. La costante di equilibrio dell'acqua indicata con $K_w = [H_3O^+ + OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ = prodotto ionico dell'acqua permette di calcolare la concentrazione di ioni di idrogeno presenti in acqua. Nell'acqua neutra la concentrazione di $[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$. La scala delle K_a e delle K_b viene dagli equilibri delle basi e degli acidi con l'acqua, che funge da termine di confronto.

REAZIONI TRA ACIDI E BASI - avvengono in quest'ottica: tanto più facilmente un acido tende a cedere ioni H^+ , tanto più la base tende a prenderli. Nella tabella delle costanti acide e basiche gli equilibri sono spostati a destra se la pendenza della retta ideale che unisce l'acido e la base reagenti è negativa. L'equilibrio è spostato a sinistra se la retta che unisce l'acido e la base reagenti è positiva.

CALCOLO DELL'ACIDITA'-BASICITA' - $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ a 25°C ed essendo i reagenti molecole dell'acqua: $[H_3O^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ M. Per definizione se si hanno soluzioni in cui $[H_3O^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ M si tratta di soluzioni acide, se invece $[OH^-] > 1 \cdot 10^{-7}$ M si tratta di soluzioni basiche. In tutte le soluzioni acquose vale il prodotto ionico dell'acqua. Al di fuori del campo di valori compreso tra 10^0 e 10^{-14} le soluzioni sono troppo concentrate e non vale il prodotto ionico dell'acqua. Per evitare l'uso degli esponenti, per giunta negativi, si cerca di passare ai numeri interi, per giunta positivi. Lo strumento che ci permette di fare ciò è il PH: $-\log_{10} [H_3O^+]$ o il POH:

$-\log_{10} [OH^-]$. Per stabilire se in un composto prevale il carattere acido o il carattere basico la regola è quella di

determinare le varie concentrazioni ioniche (ricordandosi che il loro prodotto non può superare 10^{-14}) e farne la differenza. La prevalenza di una concentrazione acida stabilirà che la soluzione è acida dunque l'ambiente è acido; mentre una prevalenza di concentrazione basica stabilirà che la soluzione è basica per cui l'ambiente è basico.

CELLE GALVANICHE – le celle galvaniche sono un sistema in cui avviene una reazione di ossido/riduzione. Nelle celle galvaniche abbiamo 2 semireazioni fatte svolgere separatamente e gli elettroni dei quali una delle due reazioni ha bisogno vengono ceduti dall'altra tramite un conduttore esterno dando luogo a una differenza di potenziale ai capi del conduttore. Per far sì che la reazione avvenga occorre anche un "ponte salino", che svolge il ruolo di elettroneutralizzare le semicelle, dissociandosi in ioni, sostituendosi al posto degli ioni positivi da una parte e di quelli negativi dall'altra in modo da annullare man mano che un composto perde elettroni, ed un altro li riceve la carica ionica che acquisterebbero i due composti.

POTENZIALE DEGLI ELETTRODI – d.d.p. = $\Delta E = E_c - E_a$, la tensione ai capi della cella è data dalla differenza di tensione che c'è tra l'anodo e il catodo. Il problema è stabilire dei potenziali assoluti. Se si deve fare una convenzione sui potenziali non la si può fare in condizioni qualunque; si usano dunque quelle standard: 25°C, 1 atm, concentrazione della soluzione 1 M. La cella che fa da riferimento comporta di un elettrodo di platino avvolto da gas di idrogeno immerso in una soluzione (catodo) ed un'altra di un elettrodo di zinco immerso in una soluzione (anodo). Il potenziale di questa cella è 0 volt, ed è preso come riferimento per stabilire la tensione di altre celle.

VARIAZIONE DEL POTENZIALE IN FUNZIONE DELLA CONCENTRAZIONE – si può dimostrare che in

qualunque concentrazione il potenziale è uguale al potenziale standard $-\frac{RT}{nF} \ln \frac{[riducente]}{[ossidante]}$ dove $R = 8,31 \frac{J}{mol}$, $T =$

temperatura assoluta, $F =$ quantità di carica elettrica di una mole di elettroni = 96500 C ed $n =$ numero di elettroni scambiati nella semireazione. I potenziali standard e non sono chiamati potenziali di riduzione perché vengono riferiti alla semireazione di riduzione. L'aumento di concentrazione favorisce il potere ossidante delle specie che funzionano da ossidanti. L'equazione vista in precedenza prende il nome di equazione di Nernst. Generalmente il potere ossidante negli ossidanti diminuisce all'aumentare del PH.

ELETTROLISI – ci sono delle reazioni di ossido/riduzione che avvengono spontaneamente ed altre che vanno stimulate con delle forze elettriche. Nella pila di Daniel gli elettroni vanno spontaneamente dallo zinco al rame. Concettualmente noi potremmo far avvenire la reazione opposta, inducendola dall'esterno. Tale fenomeno si può verificare tramite una forza elettromotrice collegata con il + verso il rame e con il - verso lo zinco. Ovviamente la f.e.m. deve essere superiore a quella della cella galvanica. Nella cella elettrolitica il segno - sta al catodo ed il segno + sta all'anodo (l'opposto di quello che avviene nella cella galvanica). I problemi si complicano se nella reazione si tiene conto anche dell'acqua nella quale è solubilizzato il sale. Essa può partecipare alla reazione anodica dando ossigeno e a quella catodica dando idrogeno. Potendo impostare i potenziali che voglio il catodo diviene il riducente più forte di tutti e l'anodo l'ossidante più forte di tutti.

REGOLA GENERALE – al catodo si scarica la specie ossidata che ha il potenziale di riduzione più alto. All'anodo si scarica la forma ridotta della coppia ossido/riduttiva che ha il potenziale di riduzione più basso.

LEGGE DI FARADAY – il passaggio di una quantità di carica pari ad una mole di elettroni (96500 C) permette di scaricare ad un elettrodo una mole della specie interessata divisa per il numero di elettroni coinvolti nel singolo atto ossido/riduttivo.