

CHIMICA GENERALE E INORGANICA

1) VOCABOLARIO

Materia e sostanze, proprietà fisiche e chimiche. Stato fisico e trasformazioni fisiche. Solidi, liquidi, gas. La differenza tra un *gas* e un *vapore*. I cambiamenti di stato (**L1**). La temperatura (o punto) di fusione/congelamento ed ebollizione: occorre una definizione della pressione. Sostanze “volatili”. Trasformazioni chimiche: combinazioni tra sostanze diverse, o tra sostanze ed elettroni (elettrolisi). In alcuni casi, trasformazione di una sostanza in altre per variazione di parametri fisici (temperatura).

Elementi e atomi. Elemento: sono le sostanze “più semplici” possibile, fatte da un solo tipo di atomo. Cos’è un atomo: la più piccola particella di sostanza che possiede le caratteristiche di quella sostanza (anche se le caratteristiche o proprietà “massive” richiedono un elevato numero di atomi). È composto da un nucleo di protoni (**p**, carica +) e neutroni (**n**, non carichi) e da una nuvola di elettroni (**e**, carica -). Il numero di protoni, uguale a quello degli elettroni, è caratteristico di un certo elemento.

Composti, molecole, miscugli. *Composto*: combinazione specifica di elementi con composizione fissa e costante. *Composti molecolari*: composti nei quali gli elementi sono legati tra loro secondo precise sequenze, a formare oggetti di pochi atomi, le molecole. *Molecole*: la più piccola particella che conservi le proprietà chimiche e fisiche di una sostanza molecolare. *Composti ionici*: disposizione regolare infinita di elementi o molecole diversi/e tra loro e carichi/e. *Miscuglio o miscela*: non è un composto ma una miscela meccanica di composti o elementi (**L2**). Come differenziare miscele da composti (**L3**). Metodi per separare le miscele (**L4**). Miscugli omogenei ed eterogenei. I miscugli omogenei vengono detti anche *soluzioni*.

2) MISURE E UNITÀ DI MISURA.

Massa, volume, temperatura: m, V, T. Si utilizza per convenzione il sistema internazionale, basato su chilogrammo, metro e secondo. Le altre unità fondamentali SI (**L5**). Il sistema alternativo: CGS (centimetro, grammo, secondo). Temperatura con scala Celsius: gradi centigradi, °C, scala basata su T ebollizione acqua (100, a P = 1atm) e T congelamento (0) e suddivisa in cento parti. La scala Kelvin: K, stessa ampiezza di grado, ma $T(K) = 273.15 + T(^{\circ}C)$. Da dove viene la scala Kelvin. Cos’è lo zero assoluto. La scala Fahrenheit: °F, ampiezza diversa dal grado. Conversione: $T(^{\circ}F) = 32 + 9/5 \times T(^{\circ}C)$. $T(^{\circ}F)$ corrispondente a 0 °C e a 100 °C.

Unità derivate. Volume: in chimica non m^3 , ma centimetro cubo (cm^3), litro (l, cioè “elle” minuscola) = 1000 cm^3 , e millilitro (ml) = 1/1000 litro = 1 cm^3 . Si utilizzano anche sottomultipli quali il microlitro (μl) = 10^{-6} litri. Densità: massa / volume. Per le sostanze chimiche g/cm^3 (o g/l per sostanze gassose, meno dense). Densità acqua (1.0 g/cm^3 , a 25 °C), densità aria (1,2 g/litro a 25 °C). *Proprietà estensive*: dipendono dalle dimensioni del campione (massa, p.es.). *Proprietà intensive*: non dipendono dalle dimensioni del campione (temperatura e densità, p.es.).

Cifre significative: le cifre attendibili in una misura (dipendono p.es. dalla scala dello strumento utilizzato). Quando gli zeri sono cifre significative e quando non lo sono.

Errori nelle misure: *errori casuali* (quando sono piccoli è piccola la variazione tra una misura e l’altra dello stesso oggetto/grandezza); più l’errore casuale è piccolo, più la misura è *precisa*. *Errore sistematico*: c’è un errore che falsa sistematicamente i dati, spostandoli di una certa quantità dal valore reale; più l’errore sistematico è piccolo, più la misura è *accurata*. (**L6**)

Le cifre significative nei calcoli. *Addizione e sottrazione*: il numero di cifre decimali che compare nel risultato deve corrispondere al più piccolo numero di cifre decimali che compare nel calcolo. *Arrotondamento. Moltiplicazione e divisione*: il numero di cifre significative che compare nel risultato deve corrispondere al numero più piccolo di cifre significative presente nei dati. Numeri esatti: non derivano da misure ma da definizioni, o da conteggi per unità, e non influenzano il numero di cifre significative nei calcoli. Esempi (**L7**).

3) Elementi, tavola periodica, atomi. Gli elementi: 90 naturali + 12 (o più) prodotti artificialmente. Gli elementi hanno un nome e un simbolo corrispondente, che sono rintracciabili sulla *Tavola Periodica degli Elementi (L8)*. I gruppi, i periodi. Elementi del primo gruppo = metalli alcalini, del secondo gruppo = metalli alcalino terrosi, del gruppo 17 (VII A) = alogeni, del gruppo 18 (VIII A) = gas nobili. I metalli di transizione, i non metalli, i metalloidi. I metalli nobili. Lantanidi e Attinidi. Elementi transuranici ed altri prodotti artificialmente.

Atomi. Scoperti in sequenza: a) elettroni massa 9.109×10^{-28} g e carica 1.60×10^{-19} coulomb. Viene considerato l'unità di carica negativa, e indicato con e^- . b) nuclei, composti da protoni, p^+ , (carica positiva uguale in modulo ma opposta in carica rispetto a quella dell'elettrone) e da neutroni, n . La massa del protone è 1836 volte più grande di quella dell'elettrone, ed è di 1.673×10^{-24} g. La masse del neutrone (che non ha carica), è simile: 1.675×10^{-24} g. Gli atomi sono poco densi: paragone stadio/sfera per nucleo/atomo. Il numero di protoni determina le caratteristiche dell'atomo (e dunque dell'elemento). Si tratta del numero atomico Z . Poiché un atomo dev'essere neutro, esso contiene Z protoni e Z elettroni. Dove si trova Z sulla tavola periodica. (L9)

Le masse degli atomi, gli isotopi. L'esperienza della spettrometria di massa. Gli atomi dello stesso elemento non hanno tutti la stessa massa! Varia il numero di neutroni e si hanno diversi *isotopi*, che non hanno proprietà chimiche differenti tra loro. Gli atomi vengono allora caratterizzati anche dal numero di massa, A (in apice, a sinistra, nel simbolo di un elemento). L'abbondanza naturale: percentuale di un certo isotopo rispetto a tutto l'elemento presente in natura. P. es. $^{235}\text{U} = 0.72\%$ e $^{238}\text{U} = 99.27\%$; $^1\text{H} = 99.985\%$ e $^2\text{H} = 0.015\%$. Quale unità di misura si usa per la massa degli atomi (e delle molecole etc)? Le masse in grammi di un singolo atomo sono molto piccole (tra 10^{-22} e 10^{-24} g): sono dunque scomode da usare. Si usa l'Unità di Massa Atomica, **uma**, corrispondente a 1/12 della massa di un atomo di Carbonio 12 = 1.9926×10^{-23} g/12 = 1.6605×10^{-24} g. I pesi atomici (PA) degli elementi, sono le loro masse espresse in **uma**. Per esempio, il PA del ^{12}C è esattamente 12.0000. I PA tabulati degli altri elementi non sono però interi, e certe volte nemmeno vicini all'unità: PA atomico mediato in base alla distribuzione isotopica (cioè all'*abbondanza naturale* degli isotopi di un certo elemento). NB: per alcuni isotopi di elementi pesanti, il peso atomico è comunque lontano dall'unità superiore o inferiore a causa del difetto di massa (L10).

La mole. Definizione: una mole è il numero di atomi di Carbonio contenuti in esattamente 12g di ^{12}C . Per cosa si può usare il concetto di mole: atomi, elettroni, protoni, neutroni, molecole, macromolecole (proteine, enzimi), nanoparticelle, cellule... Quanto vale una mole: $12\text{g}/(12 \times \text{u.m.a.}) = 6.022 \times 10^{23}$ (numero puro, senza grandezza): si tratta del Numero di Avogadro, N_A . Come ottenere una mole (1 mol) di qualsiasi elemento? Basta pesare una quantità in grammi pari al suo peso atomico (L11). *Massa molare* di un elemento (o "grammoatomo") = n.ro di grammi pari a una mole di atomi quell'elemento = n.ro di grammi pari al peso atomico. Si esprime in g/mol. P.es. massa molare di Cu = 63.54 g/mol. Come calcolare il n.ro di moli di atomi corrispondenti a un certo peso di un elemento, e viceversa (L11). La millimole (mmol).

4) COMPOSTI. *Composti molecolari*: formati da molecole. Come sono fatti allo stato solido e come in una soluzione. Possono esistere allo stato gassoso. *Composto ionico*: formato da ioni. Cos'è uno ione. Carica globale = zero, come sono fatti allo stato solido, in soluzione. Normalmente non esistono allo stato gassoso.

Composti molecolari. Possono essere inorganici o organici. Alcuni esempi (L12). *Formula molecolare*: indica il numero di atomi di ciascun elemento contenuto in una singola molecola: $A_x B_y C_z \dots$. *Formula minima*: frazione della formula molecolare, ottenibile dall'analisi elementare, che indica, in una molecola, il rapporto minimo tra gli elementi (p.es., nel benzene la formula molecolare è C_6H_6 , e la minima è CH). *Formula di struttura*: rappresentazione grafica che indica quali atomi sono legati con quali altri atomi. La notazione organica. Il *peso molecolare*, PM, è la massa di una singola molecola e si esprime in **uma**. Si ottiene sommando i PA dei singoli elementi, moltiplicati per il numero di volte in cui ciascun elemento compare nella formula molecolare. La "grammomolecola", cioè il peso di una mole di un composto molecolare, corrisponde a un numero

di g pari al PM (**L13**). Elementi che esistono in natura come molecole anziché atomi: *idrogeno* (H_2), *ossigeno* (O_2), *azoto* (N_2), fosforo (P_4), zolfo (S_8).

Composti ionici. Sono composti con carica globale neutra, ma formati da specie ioniche, cioè cariche (struttura allo stato solido: **L14b**).

Composti ionici. Sono composti con carica globale neutra, ma formati da specie ioniche, cioè cariche (struttura allo stato solido: **L14b**). Cationi: carica positiva. Anioni, carica negativa. Una soluzione di un composto ionico conduce elettricità e viene detta elettrolitica: i cationi migrano verso il catodo, gli anioni verso l'anodo. *Cationi* monoatomici: ciascun elettrone perso fa aumentare di uno la carica di un atomo (rispetto allo stato elementare). Cationi tipici degli elementi più comuni (**L14**): gruppo 1, carica monopositiva, gruppo 2 carica bipoisitiva. Variabilità della carica nei cationi dei metalli di transizione. Cationi poliatomici: meno frequenti di quelli monoatomici ma comunque comuni. Si tratta di molecole, per esempio ammonio (NH_4^+) o nitrosonio (NO^+). Come si formano. Delocalizzazione della carica.

Anioni. Se un atomo acquista un elettrone rispetto al suo stato elementare si trasforma in un anione. Ogni elettrone in più fa aumentare di uno la carica negativa. Anioni poliatomici: sono molto comuni, si tratta di molecole. Come si formano (non è individuabile uno specifico “metodo” di formazione). Delocalizzazione della carica. Anioni più comuni: ossoanioni, p.es. carbonato, nitrato, nitrito, solfato, fosfato. Tabella degli anioni formati dagli elementi dei gruppi 14-17 (**L15**).

Formula, peso formula. Composti ionici rappresentati da una formula che definisce il numero relativo *minimo* di ciascun elemento nel composto. Come scrivere le formule quando ci sono ioni poliatomici. Peso Formula (PF) è la somma dei pesi atomici degli elementi che compaiono nella formula del composto ionico, moltiplicati per i loro pedici. Una mole di un composto ionico sarà pari, quanto a massa, a un peso in g pari al PF. (**L16**)

5) NOMENCLATURA

Composti inorganici (ionici). *Cationi:* nomenclatura sistematica come ione “elemento” seguito, tra parentesi, dal numero che indica la carica positiva, se ci sono incertezze. P.es. Fe^{2+} e Fe^{3+} : ione Fe(II), ione Fe(III), e si legge “ione ferro due” e “ione ferro tre”. Nomenclatura obsoleta (ma in realtà ancora in uso): carica (e cioè stato di ossidazione, vedi più avanti) più alta, desinenza -ico, più bassa -oso (**L17**). *Anioni:* discende dalla classificazione degli acidi e delle basi, che verrà vista più avanti. Si può però dire che: i) anioni monoatomici prendono la desinenza in -uro dall'elemento (p.es. Cl: cloruro); ii) gli ossoanioni hanno nomi che terminano in -ato per gli stati di ossidazione più alti (si riconoscono dal numero di ossigeni più elevato) e -ito per quelli più bassi e derivano rispettivamente dagli acidi in -ico e -oso (p.es. dall'acido nitrico, HNO_3 , l'anione nitrato, NO_3^- ; dall'acido nitroso, HNO_2 , l'anione nitrito, NO_2^-) (**L18**). Il caso degli ossoanioni del cloro e dei prefissi per- e ipo-. Il caso degli anioni parzialmente protonati: bisolfato e bicarbonato per HSO_4^- e HCO_3^- . Come dare il nome ai composti ionici: anione di catione(x). Non è necessario dire, p.es. per $CaCl_2$, bicloruro di calcio: è necessario per casi in cui può esserci ambiguità. p.es. diossido di manganese per MnO_2 e ossido di manganese per MnO . Il caso degli idrati.

Composti inorganici molecolari. Seguono una nomenclatura simile a quella dei composti ionici: si specifica però il numero sia di un elemento che dell'altro. P.es. NO, NO_2 , N_2O_4 sono (*mon*)ossido di azoto, *bio*ssido di azoto, *tet*rossido di *diaz*oto. Per i composti tipo HX (gli acidi) è corretto dire p.es. cloruro di idrogeno per HCl e solfuro di diidrogeno per H_2S . Tuttavia, si utilizza comunemente la denominazione tipica degli acidi (acido cloridrico, acido solfidrico). I composti binari dell'ossigeno sono sempre “ossidi di”, a meno che non siano con il Fluoro: OF_2 è bifluoruro di ossigeno. In più, esistono numerosi nomi di uso comune: formule di acqua, acqua ossigenata ammoniacale, idrazina, idrossilammnina, fosfina.

Acidi. Come prima classificazione, utile alla nomenclatura: sono quei composti capaci di liberare H^+ in acqua. HCl acido, CH_4 no. Gli alogenuri di idrogeno (alogeni = elementi gruppo VII) vengono detti acidi alogenidrici. Danno luogo agli anioni alogenuri (vedi ancora **L15**). Gli ossiacidi sono quelli che contengono ossoanioni. La relazione con l'anione da cui derivano è: anione con

suffisso -ato e acido con suffisso -ico. P.es. SO_4^{2-} e H_2SO_4 ; anione con suffisso -ito e acido con suffisso -oso. Gli acidi con prefisso per- e ipo-, corrispondenti agli anione per- e ipo-.

6) LE REAZIONI CHIMICHE. Reagenti e prodotti. Un reagente che ha molta voglia di reagire: reattivo. Come si scrive una reazione: reagenti \rightarrow prodotti. Le reazioni si scrivono attraverso una equazione chimica che va *bilanciata* tenendo conto del principio di conservazione della massa e della carica. Esempio: H_2 e O_2 che danno H_2O e CaCO_3 che si decompone a dare CaO e CO_2 . I numeri che precedono reagenti e prodotti sono detti coefficienti stechiometrici. Se nella reazione c'è un differente stato di aggregazione tra i prodotti/reagenti, si usa indicare lo stato di aggregazione coi pedici (s) = solido, (l) = liquido o soluzione, (g) gas o vapore. NB: per sostanze in soluzione acquosa si può usare il pedice (aq). Come si bilancia: genericamente, si scrivono tutti i reagenti e i prodotti e si deve ottenere lo stesso numero di atomi di ciascun elemento (e di carica totale) a destra e a sinistra, utilizzando i coefficienti stechiometrici. Esempi (L19).

6) LE REAZIONI CHIMICHE. Reagenti e prodotti. Un reagente che ha molta voglia di reagire: reattivo. Come si scrive una reazione: reagenti \rightarrow prodotti. Le reazioni si scrivono attraverso una equazione chimica che va *bilanciata* tenendo conto del principio di conservazione della massa e della carica. Esempio: H_2 e O_2 che danno H_2O e CaCO_3 che si decompone a dare CaO e CO_2 . I numeri che precedono reagenti e prodotti sono detti coefficienti stechiometrici. Se nella reazione c'è un differente stato di aggregazione tra i prodotti/reagenti, si usa indicare lo stato di aggregazione coi pedici (s) = solido, (l) = liquido o soluzione, (g) gas o vapore. NB: per sostanze in soluzione acquosa si può usare il pedice (aq). Come si bilancia: genericamente, si scrivono tutti i reagenti e i prodotti e si deve ottenere lo stesso numero di atomi di ciascun elemento (e di carica totale) a destra e a sinistra, utilizzando i coefficienti stechiometrici. Esempi (L19).

Reazioni di precipitazione. Da reagenti in soluzione si ottiene un prodotto (o eventualmente più prodotti) insolubili e cioè solidi. Due esempi classici: $\text{AgNO}_{3(\text{aq})} + \text{NaCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})} + \text{NaNO}_{3(\text{aq})}$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(\text{aq})} + \text{K}_2\text{CrO}_{4(\text{aq})} \rightarrow \text{PbCrO}_{4(\text{s})} + 2\text{KNO}_{3(\text{aq})}$. Bilanciamento delle reazioni in forma ionica: occorre riscrivere le sostanze nella forma che assumono in soluzione. Si semplificano le specie che rimangono invariate a destra e a sinistra, perché non prendono parte alla reazione, poi si procede al bilanciamento. $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}$ e $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{PbCrO}_{4(\text{s})}$. **Elettroliti forti:** tutte le sostanze ioniche completamente dissociate in acqua (L20). Le cosiddette reazioni di *doppio scambio* o *metatesi*: due composti ionici si scambiano gli anioni. Esempio: $\text{AgNO}_{3(\text{aq})} + \text{KI}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{AgI}_{(\text{s})} + \text{KNO}_{3(\text{aq})}$. In realtà si tratta di reazione di precipitazione tra Ag^+ e I^- : NO_3^- e K^+ non partecipano alla reazione.

Acidi e basi, reazioni acido-base. Definizione di acidi e basi secondo Arrhenius: acido è un composto che in acqua libera ioni H^+ (p.es. HCl), base un composto che libera OH^- (p.es. KOH). **Definizione di Brønsted:** acido è un donatore di protoni (HCl), base è un accettore di protoni (KOH tramite liberazione OH^- , ma anche NH_3 , che si trasforma in NH_4^+ , oppure O^{2-} , che diventa OH^-). Un acido si scioglie in acqua e reagisce donandole protone, trasformandola in ione idronio, H_3O^+ , ad esempio $\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$. Attenzione: spesso (quasi sempre) si usa H^+ al posto di H_3O^+ !!! Una base si scioglie in (o reagisce con) acqua liberando OH^- , ad esempio $\text{O}^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow 2\text{OH}^-_{(\text{aq})}$. **Distinzione acidi e basi forti e deboli:** *acido forte* è quell'acido HA che in acqua si dissocia completamente in H^+ e A^- , con H^+ che reagisce integralmente con H_2O a dare H_3O^+ (p.es. HBr , HClO_4 , HNO_3), *base forte* è una sostanza che o contiene OH^- e in acqua si dissocia liberandolo completamente (p.es. KOH) o è una sostanza che non contiene OH^- ma in acqua reagisce con H_2O e si trasforma integralmente in OH^- (p.es. Na_2O). *Acido debole* è acido che in acqua reagisce solo in parte a dare H_3O^+ (liberando la propria base coniugata), e in parte rimane non reagito (indissociato). Esempio: $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$, con, in acqua, quantità significativa di $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$. Significato di “=” (doppia freccia). La base coniugata dell'acido acetico è lo ione acetato, CH_3COO^- . *Base debole* è base che in acqua reagisce solo in parte a dare OH^- , acquistando un protone e trasformandosi nel suo acido coniugato, e in parte rimane tal quale. Esempio: $\text{NH}_{3(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$, con, in acqua, quantità significativa

di $\text{NH}_{3(\text{aq})}$. NH_4^+ , ione ammonio, è l'acido coniugato dell'ammoniaca. Reazione generica tra acido debole e base debole: si trasformano nella propria base a acido coniugato: $\text{HA} + \text{B} = \text{A}^- + \text{BH}^+$. Esempio con acido debole H_2S e base debole NH_3 : HS^- base coniugata, NH_4^+ acido coniugato. Un acido e una base forti sciolti in acqua reagiscono tra loro sempre allo stesso modo, con una *reazione di neutralizzazione*: $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$: possiamo considerare l'acqua come la base e l'acido coniugato dello ione idronio e dello ione idrossido. Acqua = anfotera. Acido forte (H_3O^+) + base debole: trasforma quest'ultima integralmente nel suo acido coniugato. Base forte (OH^-) + acido debole: trasforma quest'ultimo integralmente nella sua base coniugata.

Acidi, basi e tavola periodica. Ossidi e idrossidi di metalli alcalini e alcalino terrosi liberano OH^- in acqua e vengono detti *ossidi basici*. Reazioni con acqua (**L21**). Gli ossidi dei non-metalli in acqua danno luogo agli ossoacidi e dunque vengono detti *ossidi acidi* (NB: IMPORTANTE PER LA NOMENCLATURA: gli ossidi acidi vengono anche detti anidridi, con la distinzione -osa e -ica). Reazioni con acqua (**L22**). Gli idrossidi di elementi che dividono metalli da non-metalli si comportano come anfoteri: caso dell'idrossido di alluminio.

Reazioni acido base. Elencazione sistematica (esempi lavagna): a) ossidi basici e acqua danno idrossidi del metallo. b) ossidi acidi e acqua danno acidi. c) ossidi acidi con ossidi basici danno il sale ossoanionico del metallo (sale: composto tra un anione e un catione, solitamente inorganici). d) ossidi acidi e idrossidi danno il sale dell'ossoanione del metallo e acqua. e) ammoniaca con acidi dà il sale di ammonio dell'acido. f) dissociazione termica degli idrossidi da ossidi e acqua. g) diss. termica di acidi da ossidi acidi e acqua. h) dissociazione termica di sali da ossido acido e ossido basico.

Reazioni di ossido-riduzione o redox. Se le reazioni acido-base coinvolgono trasferimenti di protoni, quelle redox sono le reazioni che coinvolgono trasferimento di elettroni. Esempi: $2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$, $\text{Mg} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2$. Reazioni di ossidazione (di un elemento): il nome viene dalla reazione degli elementi con l'ossigeno ma in generale comportano la cessione di elettroni da parte dell'elemento che subisce ossidazione. Reazioni di riduzione: riguardavano originariamente il processo di riduzione del contenuto di ossigeno nei composti, per esempio passaggio da ossidi a metalli. Esempio: $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 3\text{CO}_{(\text{g})} \rightarrow 2\text{Fe}_{(\text{l})} + 3\text{CO}_{2(\text{g})}$. In generale, subisce riduzione l'elemento che in un composto acquista elettroni. Reazioni redox = combinazione tra specie che si ossida e specie che si riduce. Agenti ossidanti: sostanze che provocano ossidazione e subiscono riduzione. Agenti riducenti: sostanze che provocano riduzione e subiscono ossidazione. Le sostanze sono ordinabili in base al loro potere ossidante e riducente: serie elettrochimica (**L023**). Come capire se una sostanza subisce ossidazione o riduzione trasformandosi da reagente a prodotto: *numero di ossidazione*. Dal punto di vista concettuale: il numero di ossidazione di un elemento corrisponde a quanti elettroni sono stati ceduti (n.ox. positivo) o acquistati (n.ox. negativo) rispetto allo stato elementare. Casi semplici: M^{n+} , X^{n-} . Casi più complessi: elementi compresi in composti molecolari. P.es. H_2O : si assegnano gli elettroni di ciascun legame all'atomo che ha più potere di attrarli (concetto di elettronegatività) e poi si contano gli elettroni su ciascun atomo: quelli in più rispetto allo stato elementare danno n.ox. negativo, quelli in meno n.ox. positivo: H +1 e O -2 in H_2O . Esistono comunque una serie di regole pratiche che consentono di determinare il numero di ossidazione di qualunque elemento in qualunque composto indipendentemente dalla conoscenza della sua elettronegatività (**L024**). Alcuni esempi: n.ox. del cloro nella serie ipoclorito-perclorato; Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KMnO_4 , CO, CO_2 , BrO^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Li_3SbS_3 , HAsO_4^{2-} . N.ox. del carbonio nei composti organici: CH_3CHO , HCHO , CH_3OH , C_3H_7 , C_2H_6 . L'uso del n.ox. nella nomenclatura: le ragioni dei suffissi -oso e -ico o -osa e -ica nei cationi metallici, nelle anidridi (ossidi acidi), negli acidi. L'uso di -ito e -ato negli anioni. Le ragioni del prefisso ipo- e per- nella sequenza delle anidridi del cloro e negli ossoanioni derivanti.

Reazioni acido base. Elencazione sistematica (esempi lavagna): a) ossidi basici e acqua danno idrossidi del metallo. b) ossidi acidi e acqua danno acidi. c) ossidi acidi con ossidi basici danno il sale ossoanionico del metallo (sale: composto tra un anione e un catione, solitamente inorganici). d)

ossidi acidi e idrossidi danno il sale dell'ossoanione del metallo e acqua. e) ammoniaca con acidi da il sale di ammonio dell'acido. f) dissociazione termica degli idrossidi da ossidi e acqua. g) diss. termica di acidi da ossidi acidi e acqua. h) dissociazione termica di sali da ossido acido e ossido basico.

Reazioni di ossido-riduzione o redox. Se le reazioni acido-base coinvolgono trasferimenti di protoni, quelle redox sono le reazioni che coinvolgono trasferimento di elettroni. Esempi: $2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$, $\text{Mg} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2$. Reazioni di ossidazione (di un elemento): il nome viene dalla reazione degli elementi con l'ossigeno ma in generale comportano la cessione di elettroni da parte dell'elemento che subisce ossidazione. Reazioni di riduzione: riguardavano originariamente il processo di riduzione del contenuto di ossigeno nei composti, per esempio passaggio da ossidi a metalli. Esempio: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{l}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$. In generale, subisce riduzione l'elemento che in un composto acquista elettroni. Reazioni redox = combinazione tra specie che si ossida e specie che si riduce. Agenti ossidanti: sostanze che provocano ossidazione e subiscono riduzione. Agenti riducenti: sostanze che provocano riduzione e subiscono ossidazione. Le sostanze sono ordinabili in base al loro potere ossidante e riducente: serie elettrochimica (**L023**). Come capire se una sostanza subisce ossidazione o riduzione trasformandosi da reagente a prodotto: *numero di ossidazione*. Dal punto di vista concettuale: il numero di ossidazione di un elemento corrisponde a quanti elettroni sono stati ceduti (n.ox. positivo) o acquistati (n.ox. negativo) rispetto allo stato elementare. Casi semplici: M^{n+} , X^{n-} . Casi più complessi: elementi compresi in composti molecolari. P.es. H_2O : si assegnano gli elettroni di ciascun legame all'atomo che ha più potere di attrarli (concetto di elettronegatività) e poi si contano gli elettroni su ciascun atomo: quelli in più rispetto allo stato elementare danno n.ox. negativo, quelli in meno n.ox. positivo: H +1 e O -2 in H_2O . Esistono comunque una serie di regole pratiche che consentono di determinare il numero di ossidazione di qualunque elemento in qualunque composto indipendentemente dalla conoscenza della sua elettronegatività (**L024**). Alcuni esempi: n.ox. del cloro nella serie ipoclorito-perclorato; Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KMnO_4 , CO, CO_2 , BrO^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Li_3SbS_3 , HAsO_4^{2-} . N.ox. del carbonio nei composti organici: CH_3CHO , HCHO , CH_3OH , C_3H_7 , C_2H_6 . L'uso del n.ox. nella nomenclatura: le ragioni dei suffissi -oso e -ico o -osa e -ica nei cationi metallici, nelle anidridi (ossidi acidi), negli acidi. L'uso di -ito e -ato negli anioni. Le ragioni del prefisso ipo- e per- nella sequenza delle anidridi del cloro e negli ossoanioni derivanti.

Come bilanciare una redox: 1) calcolo dei n.ox. e individuazione tra i reagenti e i prodotti di chi lo cambia; 2) calcolo quantità di e- persi e acquistati nei reagenti dagli elementi che si ossidano e si riducono; 3) bilancio degli elettroni tramite coeff.stechiom. dei reagenti che si ox e di rid; 4) bilancio masse elementi ridotti e ossidati tra i prodotti; 5) bilancio a destra dei cationi e anioni dei reagenti redox (bilancio cariche se in forma ionica, tramite H^+ o OH^-); 6) sistemazione di eventuali acidi o basi se necessitano altri anioni o cationi; 7) bilancio acqua; 8) controllo ossigeni. Esempio in forma molecolare: $\text{FeCl}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{HCl} = \text{FeCl}_3 + \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. Passaggio in forma ionica: come per reazioni acido/base, poi si procede con lo schema a punti.

Bilanciamento di altre reazioni-tipo, sia in forma "molecolare" che in forma ionica: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$; $\text{KMnO}_4 + \text{SnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$;

$\text{Zn} + \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$: passaggio in forma ionica e reazione tipo dei metalli con gli acidi: distinzione tra metalli nobili e non nobili; come ossidare metalli nobili: $\text{Cu} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. Reazioni di sostanze inorganiche con sostanze organiche: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Reazioni di combustione: $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Reazioni da bilanciare in ambiente basico: $\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- = \text{ClO}_2^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{MnO}_2 + \text{Ce}^{4+} + \text{OH}^- = \text{MnO}_4^- + \text{Ce}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Ag}^+ + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{OH}^- = \text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Reazioni di disproporzionamento (o dismutazione) e comproporzionamento (o sinproporzione) : cosa sono e come si bilanciano, negli esempi $\text{MnO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{MnO}_2 + \text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NO}_2 + \text{OH}^- = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{ClO}_4^- + \text{ClO}_2 + \text{OH}^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$, $\text{SeO}_3^{2-} + \text{Se} + \text{H}^+ = \text{Se}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

Bilanciamento di altre reazioni-tipo, sia in forma "molecolare" che in forma ionica: $C + O_2 = CO_2$; $KMnO_4 + SnSO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + Sn(SO_4)_2 + H_2O$;

$Zn + HCl = ZnCl_2 + H_2$: passaggio in forma ionica e reazione tipo dei metalli con gli acidi: distinzione tra metalli nobili e non nobili; come ossidare metalli nobili: $Cu + HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$. Reazioni di sostanze inorganiche con sostanze organiche: $K_2Cr_2O_7 + CH_3OH + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + CH_2O + K_2SO_4 + H_2O$. Reazioni di combustione: $C_4H_{10} + O_2 = CO_2 + H_2O$. Reazioni da bilanciare in ambiente basico: $ClO_2 + H_2O_2 + OH^- = ClO_2^- + O_2 + H_2O$; $MnO_2 + Ce^{4+} + OH^- = MnO_4^- + Ce^{3+} + H_2O$; $Ag^+ + C_6H_{12}O_6 + OH^- = Ag + CO_2 + H_2O$.

Reazioni di disproporzionamento (o dismutazione) e comproporzionamento (o sinproporzione) : cosa sono e come si bilanciano, negli esempi $MnO_4^{2-} + H^+ = MnO_2 + MnO_4^- + H_2O$; $NO_2 + OH^- = NO_3^- + NO_2^- + H_2O$ e $ClO_4^- + ClO_2 + OH^- = ClO_3^- + H_2O$, $SeO_3^{2-} + Se + H^+ = Se^{4+} + H_2O$.

7) LA STRUTTURA ATOMICA E LA TAVOLA PERIODICA.

Com'è fatto l'atomo di idrogeno. La luce come onda: radiazioni elettromagnetica, relazione tra frequenza e lunghezza d'onda (L25). Lunghezze d'onda e tipo di radiazione, lunghezze d'onda e spettro della luce visibile (L26). Fotoni e natura particellare della luce (L27). Spettro di emissione dell'idrogeno: luce solo a determinate lunghezze d'onda, la cui frequenza è determinata dalla formula di Rydberg, poi modificata da Bohr, che dice che la frequenza della luce emessa è dunque l'energia dei fotoni corrispondenti, è *quantizzata* (L28). Modello atomico di Bohr: atomo di idrogeno come "sistema solare" con nucleo al centro ed elettrone su una delle possibili orbite, ciascuna ad energia $E = -h \times R / n^2$ ($n = 1, 2, 3 \dots$). L'energia DE dei fotoni emessi nello spettro deriva dal salto dell'elettrone da un'orbita all'altra (L29). **Modello ondulatorio dell'atomo.** Superamento del modello di Bohr tramite a) relazione di De Broglie che esprime il dualismo onda/particella non solo per la luce ma anche per la materia: $\lambda = h / (m \times v)$; b) il principio di indeterminazione di Heisenberg, che afferma che quanto più precisamente viene determinata la velocità di una particella, tanto meno precisamente può essere definita la sua posizione: $\Delta x \times (m \times \Delta v) \geq h / 4\pi$; c) l'equazione di Schroedinger, che stabilisce che l'elettrone è un'onda e che ci permette, per l'atomo di idrogeno, di descriverlo con una funzione d'onda, ψ (leggi: psi), con la quale non possiamo definirne la posizione precisa nello spazio, ma solo dare la probabilità di trovarla in un certo punto: la probabilità di trovare l'elettrone in un certo punto è proporzionale a ψ^2 . Nell'atomo di idrogeno e in tutti gli atomi in generale, le funzioni d'onda sono dette orbitali atomici, che possiamo immaginare che definiscano, al quadrato, regioni dello spazio in cui c'è una elevata probabilità di trovare un elettrone. Dall'equazione di Schroedinger si possono calcolare anche le energie che corrispondono ai vari orbitali atomici, e le loro differenze nell'atomo di idrogeno corrispondono a quelle trovate da Bohr: il modello atomico di Schroedinger contiene il modello di Bohr e lo amplia.

Numeri quantici. Ciascun orbitale atomico ha la propria energia e la propria forma definita da dei numeri quantici. Numero quantico principale, n : specifica l'energia di un elettrone in un atomo, e può assumere i valori di 1, 2, 3... fino a ∞ . Nell'idrogeno (ma non negli atomi polielettronici!) tutti gli orbitali con lo stesso valore di n hanno la stessa energia. Tutti gli orbitali con lo stesso valore di n costituiscono un *guscio* o *livello* dell'atomo. Gli orbitali appartenenti a un determinato guscio sono raggruppati in *sottolivelli*. Un sottolivello è costituito da tutti gli orbitali con il medesimo valore del *numero quantico secondario* o *azimutale*, l (elle), che può assumere, all'interno di un livello, i valori di 0, 1, 2... fino a $n-1$ (dunque un numero di valori totale pari a n). Si indicano i sottolivelli comunemente tramite lettere: s per $l = 0$, p per $l = 1$, d per $l = 2$, f per $l = 3$. I sottolivelli sono legati alla velocità con cui si muove un elettrone: più l è elevato, più è grande (relazione: $v \propto [l(l+1)]^{1/2}$). Ciascun sottolivello è formato da $2l+1$ orbitali, caratterizzati dal numero quantico magnetico, m , che può assumere i valori $l, l-1, l-2 \dots -l$. Esempio: un elettrone del sottolivello con $l = 1$, cioè il sottolivello p , può assumere tre valori di m_l , 1, 0 e -1 . Gli orbitali di tipo p con i diversi valori di m sono anche indicati con p_x, p_y, p_z . Esiste un quarto numero quantico, m_s , *numero quantico magnetico di spin*, che può assumere solo i valori $+1/2$ e $-1/2$, e ha a che fare con la rotazione dell'elettrone su sé stesso (L30).

La “forma” degli orbitali. *Orbitali s.* Nell’atomo di idrogeno, l’orbitale 1s è quello a più bassa energia ($n=1, l=0, m_l=0$). Un elettrone descritto da un’orbitale (cioè da una funzione d’onda) di tipo 1s, occupa una certa regione di spazio. Si può visualizzarla con una *superficie isoprobabilistica*, cioè una superficie che racchiude una regione di spazio con queste condizioni: l’elettrone ha il 90% di probabilità di trovarsi al suo interno e la probabilità di trovarlo sulla superficie disegnata è uguale su tutta la superficie. L’orbitale 1s è sferico e sono sferici tutti gli orbitali dello stesso tipo, cioè *s*. La densità radiale è diversa tra 1s, 2s, 3s... Negli orbitali *s*, il nucleo non è su una superficie nodale (superficie nodale, o punto nodale: superficie o punto dove è zero la probabilità di trovare un elettrone) (**L31**).

Orbitali p. Nei livelli con $n > 1$ esistono tre sottolivelli con $l = 1$, e cioè tre orbitali di tipo *p*. La forma delle superfici isoprobabilistiche e il loro orientamento negli orbitali p_x, p_y e p_z ($m_l = -1, 0, 1$). Le superfici nodali (**L32**). I tre orbitali *p* sono *degeneri*, cioè hanno la stessa energia.

Orbitali d. Nei livelli con $n > 2$ esistono cinque sottolivelli con $l = 2$, e cioè tre orbitali di tipo *d*. I cinque valori che può assumere $m_l, -2, -1, 0, 1, 2$, corrispondono agli orbitali $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{yz}$ e d_{xz} . I cinque orbitali *d* sono degeneri. Le forme delle superfici isoprobabilistiche e la loro disposizione rispetto agli assi *x, y* e *z* (**L33**).

Lo spin dell’elettrone. Un elettrone si comporta come una sfera che ruota attorno al proprio asse: due sensi di rotazione, orario e antiorario, spin $+1/2$ e $-1/2$, che sono i valori che può assumere il quarto numero quantico, m_s . Possono esistere due elettroni con i tre numeri quantici principali identici, perché si differenziano per il quarto, m_s . L’esperimento di Stern-Gerlach (**L34**).

Atomi multielettronici, energie degli orbitali. Entrano in gioco, rispetto al caso dell’idrogeno (1 *p*, 1 e^-) una più elevata carica nucleare, le repulsioni interelettroniche e il reciproco potere schermante degli elettroni. Dove sistemare (quale orbitale “occupa”) un elettrone nell’atomo di H, dove sistemare il secondo in quello di in quello He. Cosa succede passando al Li? Dobbiamo tenere conto che gli orbitali “disponibili da riempire” non hanno più la stessa energia anche se appartengono allo stesso sottolivello *n*. Capacità di penetrazione di un e^- , potere schermante di un e^- e carica nucleare efficace risentita da un altro e^- : dipendono dal sottolivello (*l*) cui appartengono. *s* schermo meglio la carica rispetto a *p*, *p* molto schermante rispetto a *d*, perché penetrano meglio nell’atomo verso il nucleo (**L35a**). Conseguenza: gli orbitali di uno stesso sottolivello, negli atomi multielettronici non sono più degeneri. Sequenza energetica: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p. 3p così schermanti rispetto a 3d e così poco rispetto a 4s (che penetrano di più) che i 4s si abbassano di energia sotto i 3d, anche se hanno numero quantico *n* più alto! (**L35b**)

Come determinare la configurazione elettronica di un atomo: il principio di Aufbau. Stato fondamentale: stato di minima energia, elettroni negli orbitali “più bassi” possibile. Come riempirli per H e He. Come riempirli per atomi con più elettroni di He: *Aufbau*. Tiene conto del *principio di esclusione di Pauli* (un dato orbitale non può essere occupato da più di due elettroni, e se lo occupano due elettroni questi sono a spin appaiato), del fatto che gli elettroni occupano gli orbitali a più bassa energia disponibili, e della *regola di Hund* (se in un sottolivello sono disponibili più orbitali degeneri, gli elettroni vi si disporranno occupandone il massimo numero e disponendosi a spin parallelo) (**L36**). Una configurazione può essere suddivisa in un “*core*” e in un “*guscio di valenza*”: a identico guscio di valenza corrispondono appartenenza allo stesso gruppo della tavola periodica e proprietà molto simili (**L37**). *Configurazione degli ioni.* Cationi monoatomici: si tolgono tanti elettroni quante sono le cariche del catione, e si tolgono prima quelli a energia più alta (NB: dagli elementi della prima serie di transizione si tolgono prima i $4s^2$). Anioni monoatomici: si aggiungono tanti elettroni quanti sono quelli della carica e li si aggiunge proseguendo con le regole dell’*Aufbau*.

Esempi di configurazioni elettroniche: P, Ca. I casi particolari di Cr = $[Ar]4s^13d^5$ e Cu = $[Ar]4s^13d^{10}$.

La tavola periodica. I “blocchi”: prendono il nome dall’ultimo sottolivello occupato negli elementi che vi appartengono: il *blocco s*, il *blocco p*, il *blocco d* (elementi di transizione), il *blocco f*

(lantanidi e attinidi) (**L38**). Il numero del periodo di un elemento corrisponde al numero quantico principale (n) del guscio di valenza. Nella vecchia numerazione, gli elementi del *blocco s* e del *blocco p* appartenevano a un gruppo la cui numerazione corrisponde al numero totale di elettroni di valenza *s* e *p*.

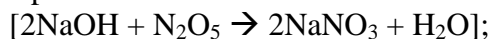
Alcune proprietà fisiche periodiche. Le proprietà fisiche degli elementi dipendono dalle dimensioni atomiche e dall'energia necessaria a rimuovere (o aggiungere) elettroni dall' (all') elemento. *Raggi atomici e raggi ionici*: definizione *raggio metallico* (metà della distanza che separa i centri di due atomi adiacenti), definizione *raggio ionico* (si assume che la distanza tra due ioni adiacenti in un solido ionico sia uguale alla somma dei raggi ionici del catione e dell'anione; si considera 140 pm il raggio ionico di O^{2-} e si procede per differenza). Il raggio metallico e il raggio dei cationi decrescono da sinistra verso destra lungo un periodo (a causa dell'aumento della carica nucleare efficace) e aumentano dall'alto verso il basso in un gruppo (a causa del fatto che gli e^- esterni vanno a occupare orbitali sempre più lontani dal nucleo). I cationi sono più piccoli degli atomi da cui derivano (spesso perché rimuovendo gli e^- di valenza viene esposto il "core", in cui gli elettroni sono in un livello più basso e legati saldamente al nucleo), p. es. Li raggio = 145 pm, Li^+ raggio = 60 pm. Gli anioni sono più grandi degli atomi neutri da cui derivano (ci sono più elettroni trattenuti da un nucleo che ha sempre la stessa carica) (**L39**).

Energia di ionizzazione, E_I . Definizione di $E_{I,1}$ (prima ionizzazione): energia necessaria al processo $A_{(g)} \rightarrow A^+_{(g)} + e^-_{(g)}$; $E_{I,2}$ (seconda ionizzazione): energia necessaria al processo $A^+_{(g)} \rightarrow A^{2+}_{(g)} + e^-_{(g)}$, etc per la terza e quarta... dove A è un elemento qualunque. Le energie di prima ionizzazione si misurano dallo spettro di emissione, da $\Delta E = h\nu$, scegliendo la lunghezza d'onda più corta (e cioè il massimo salto energetico possibile). Le energie di prima ionizzazione sono generalmente comprese tra 500 e 1000 kJ/mol. Le energie di seconda, terza etc ionizzazione sono sempre più grandi delle precedenti (effetto elettrostatico), ma in alcuni gruppi la differenza è più elevata che in altri (**L40**). L'energia di ionizzazione varia periodicamente con il numero atomico: aumenta da sinistra a destra lungo un periodo e scende a un valore più basso nel periodo successivo (dunque decresce scendendo lungo un gruppo). L'aumento lungo un periodo e lungo un gruppo può essere spiegato considerando l'andamento del raggio atomico: è più difficile rimuovere un e^- da un atomo piccolo, perché sta mediamente più vicino al nucleo. Andamento "fine", a scalini (**L41**) lungo un periodo, legato a più sottili cambiamenti nella configurazione elettronica. *Energie di ionizzazione e carattere metallico*: basse energie di ionizzazione giustificano il carattere metallico degli elementi (un metallo può essere considerato come un reticolo di cationi attraverso i quali si muove un mare di elettroni). I metalli si trovano a sinistra e in basso nella tavola periodica, i non-metalli a destra e in alto. Energia di ionizzazione e formazione di cationi con una determinata carica: l'esame di E_{I1} e E_{I2} consente di giustificare la carica +1 dei cationi dei metalli alcalini e +2 di quelli dei metalli alcalino terrosi.

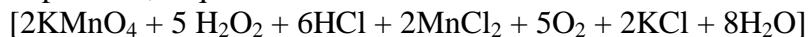
Affinità elettronica. L'affinità elettronica, A_e , è legata all'entalpia (calore) in gioco in processi del tipo: $EL_{(g)} + e^-_{(g)} \rightarrow EL^-_{(g)}$ e anche $EL^-_{(g)} + e^-_{(g)} \rightarrow EL^{2-}_{(g)}$, dove EL è un qualsiasi elemento. L'entalpia (detta di "incremento di elettroni") può essere positiva (processo energeticamente sfavorevole, endotermico) o negativa (processo energeticamente favorevole, esotermico). L' A_e è elevata quando l'entalpia del processo di formazione dell'anione è negativa, piccola se invece è positiva. L'affinità elettronica è elevata per gli elementi che si trovano in alto a destra nella tavola periodica, che hanno piccolo raggio (dunque l'elettrone occuperà orbitale vicino al nucleo, e sarà stabile) e orbitali adatti a ospitare l' e^- . Perché gli alogeni possono formare solo l'anione mononegativo, mentre O e S danno preferibilmente l'anione bi-negativo (regola "pratica" dell'ottetto). A_e cresce da sin a ds lungo un periodo, scende lungo un gruppo.

Elettronegatività. Possiamo considerarla una media di affinità elettronica ed energia di ionizzazione. Elettronegatività = $\chi = \frac{1}{2}(E_I + A_e)$. Bassa energia di ionizzazione e bassa affinità elettronica: facile formazione di un catione (χ piccola); alta E_I e alta A_e : facile formazione di un anione (χ grande). Andamento dell'elettronegatività con la tavola periodica (aumento da sin a ds, scende lungo gruppo). Elettronegatività da anche conto di quanto un atomo attiri a sé gli elettroni di legame (vedi più avanti).

- Bilanciamento di reazioni e nomenclatura. 1) trovare i prodotti della reazione tra idrossido di sodio e pentossido di diazoto e bilanciarla in forma molecolare e ionica



2) bilanciare in forma molecolare e ionica la reazione tra permanganato di potassio, perossido di diidrogeno (acqua ossigenata), acido cloridrico a dare cloruro di manganese(II), diossigeno, cloruro di potassio, acqua.



Andamento di alcune proprietà chimiche. *Elementi del blocco s:* stati di ossidazione caratteristici +1 e +2, comportamento metallico degli elementi, loro forte reattività. Reazioni tipiche con H_2O (a dare idrossidi e H_2), con O_2 a dare ossidi, basicità degli idrossidi e reattività degli ossidi. [quali sono le proprietà tipiche dei metalli e dei non metalli: tabella (L42)].

Elementi del blocco p: differenza tra “parte sinistra” e parte “destra”. Nella parte sinistra, E_I abbastanza bassa da avere caratteristiche metalliche, almeno scendendo lungo i gruppi (Al, Ga, In, Tl; Sn, Pb; Sb, Bi – spesso questi elementi sono detti *metalloidi*), ma abbastanza alta da diminuirne la reattività verso la formazione di cationi: reagiscono con O_2 lentamente a dare ossidi, non reagiscono con H_2O a dare H_2 . Ossidi e idrossidi anfoteri (es. reazione di $\text{Al}(\text{OH})_3$ con H^+ e con OH^-). Parte destra: elementi caratterizzati dal facile acquisto di elettroni a dare anioni (tanti e^- quanti mancano a raggiungere l’ottetto completo, cioè la configurazione del gas nobile *che li segue*). Anioni mononucleari tipici. Possono però anche perdere (formalmente) e^- , raggiungendo stati di ossidazione positivi, quando legati in molecole a ossigeno: serie dei possibili stati di ossidazione dell’azoto, dello zolfo e del cloro. Massimo numero di e^- persi formalmente: abbastanza da raggiungere configurazione elettronica del gas nobile *che li precede*.

Gas nobili. Reattività scarsissima (sottolivelli s e p completi).

Elementi del blocco d. Sono tutti metalli, quelli a sinistra, vicino allo Scandio, hanno una reattività simile a quelli del blocco s. Quelli a destra, come Cu e Au, sono i meno reattivi, e hanno reattività in parte avvicinabile a quella dei non metalli. I metalli come Au, Cu, Ag, Pt, Pd sono detti metalli nobili o da conio, perché resistenti (*non* sono attaccati da O_2 , da H_2O , da H^+). Le proprietà dei metalli al centro del blocco d sono intermedie: reagiscono con H^+ ma non con H_2O , reagiscono con O_2 lentamente. Danno idrossidi e ossidi insolubili. Esempi della reattività di Fe: Fe^{2+} per reazione con H^+ , Fe_2O_3 per reazione con O_2 . Caratteristica tipica dei metalli di transizione: possono rimuovere i due elettroni s e una serie di altri elettroni d a dare cationi con carica (e dunque con numero di ossidazione) diversa. Esempi.

8) IL LEGAME IONICO. Composti ionici: aggregati elettricamente neutri di particelle di carica opposta (cationi, positiva e anioni, negativa). L’attrazione di ioni di cariche opposte è chiamata *legame ionico*. Il legame ionico è in realtà un modello, ma molto soddisfacente. Il caso più semplice: uno ione K^+ e uno Cl^- : interagiscono tra loro a formare una *coppia ionica*. Avvicinamento di un atomo di K e di uno di Cl nel vuoto, passaggio di un e^- , formazione dei due ioni separati e formazione della coppia ionica: energie in gioco, spezzate nei contributi $E_{I,1}(\text{K})$, $A_e(\text{Cl})$ e $DE(\text{elettrostatica}) = -374\text{kJ/mol}$.

Passaggio dal caso semplice e ideale (gas) al solido ionico reale dai reagenti nel loro stato di aggregazione reale: la reazione $\text{K}_{(s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{KCl}_{(s)}$ è una reazione favorevole: $DE = -437\text{kJ/mol}$. Quali sono i contributi: processo suddiviso in diversi stadi di cui si conosce la variazione di energia, secondo un ciclo, denominato ciclo di *Born-Haber*. Entrano in gioco: DE sublimazione K, DE di dissociazione $\text{Cl}_{2(g)}$, $E_{I,1}(\text{K})$, $A_e(\text{Cl})$, e infine un DE di contributo elettrostatico derivante dalla somma dei contributi delle interazioni di ogni singolo ione all’interno di un solido continuo. Può essere calcolato, oppure valutato per differenza (gli altri contributi al ciclo di Born-Haber sono noti). Il DE di contributo elettrostatico è detto variazione di entalpia reticolare, DH_L , ed è positivo

perché si esprime di solito per il processo inverso (separazione di ioni da solido ionico a gas): $\text{MX}_{(s)} \rightarrow \text{M}^+_{(g)} + \text{X}^-_{(g)}$ (L43).

Fattori che influenzano la formazione di solidi ionici M_mX_n . Basse energie di ionizzazione per M, alte affinità elettroniche per X, carica grande e dimensioni piccole che danno luogo a entalpie reticolari grandi. Non si formano cationi e anioni monoatomici dove l'elemento perda più elettroni rispetto a quelli che lo portano alla configurazione del core o dove acquisti più elettroni rispetto a quelli che lo portano alla configurazione del gas nobile successivo (L44).

Simboli elettronici: come evidenziare la ridistribuzione degli elettroni di valenza quando due elementi reagiscono a dare composto ionico. Notazione elettrone = • ed esempi. Un punto rappresenta elettrone spaiato, due punti appaiati rappresentano due elettroni appaiati nello stesso orbitale. Notazione grafica corrispondente all'ottetto (nessun elettrone o quattro coppie).

9) LEGAMI COVALENTI, MOLECOLE. Caso di P e Cl: entrambi gli elementi sono fortemente elettronegativi. Esistono composti tra P e Cl, ma sono composti ionici? Calcolo della stabilità: il DH di formazione è molto positivo (+711 kJ/mol), compensazione da interazione elettrostatica impossibile a causa elevati raggi ionici. PCl_3 è una *molecola*: altro tipo di legame, detto covalente.

Modello di Lewis. Un legame covalente è costituito da una coppia di elettroni messa in compartecipazione tra due atomi (o un elettrone per atomo o due elettroni da uno e zero dall'altro). Regola: si ha legame ionico quando partecipa un elemento del 1° o 2° gruppo (eccezioni: H e Be); si ha un legame covalente quando entrambi gli elementi appartengono al blocco p. Si può utilizzare anche la differenza di elettronegatività per valutare se il legame è ionico o covalente: per $D\chi > 2$ si ha legame ionico; per $D\chi < 1$ si ha legame covalente. Per valori intermedi, il legame è intermedio.

Regola dell'ottetto: gli atomi tendono a raggiungere la configurazione del gas nobile più vicino (gusci ns e np pieni), cioè a "completare l'ottetto", mediante compartecipazione di coppie di elettroni. Quanti elettroni servono? Caso N, Cl, Ar (nessuno!), e caso particolare dell'H (eccezione). La regola è adatta agli elementi che *non hanno* orbitali d vuoti a energia disponibile, e dunque quelli del secondo periodo: C, N, O e F. Eccezioni: per elementi ad esempio come il fosforo (p.es. in PCl_5) vengono usati anche gli orbitali d per sistemare una coppia di elettroni oltre l'ottetto: si definisce questa situazione "ottetto espanso". Altra eccezione: il B, che forma molecole dove ha un "ottetto incompleto" (meno di 8 elettroni di valenza).

Struttura di Lewis per molecole biatomiche. Il caso H_2 , il caso F_2 . Le "coppie solitarie" in quest'ultimo caso: coppia di elettroni di valenza che non partecipa al legame. Repulsione delle coppie solitarie, instabilità di F_2 e sua grande reattività. Legami multipli: due coppie in compartecipazione = doppio legame, tre coppie in compartecipazione = triplo legame. Caso O_2 , caso N_2 . Come scrivere una struttura di Lewis (L45), e i possibili casi per le molecole biatomiche. Esempi: CN^- , BrO^+ .

Struttura di Lewis per molecole biatomiche. Il caso H_2 , il caso F_2 . Le "coppie solitarie" in quest'ultimo caso: coppia di elettroni di valenza che non partecipa al legame. Repulsione delle coppie solitarie, instabilità di F_2 e sua grande reattività. Legami multipli: due coppie in compartecipazione = doppio legame, tre coppie in compartecipazione = triplo legame. Caso O_2 , caso N_2 . Come scrivere una struttura di Lewis (L45), e i possibili casi per le molecole biatomiche. Esempi: CN^- , BrO^+ .

Strutture di Lewis per molecole poliatomiche. Si applicano gli stessi concetti delle molecole biatomiche: ogni atomo completa il suo ottetto condividendo coppie di elettroni con atomi adiacenti e ciascuna coppia di legame condivisa costituisce un legame covalente. Il caso del metano, CH_4 . Come scrivere una struttura di Lewis per una molecola poliatomica (L46). Esempi: etano, C_2H_6 ; anidride carbonica, CO_2 ; anidride solforosa, SO_2 ; tetracloruro di carbonio, CCl_4 ; ione solfato, SO_4^{2-} .

Caso dei composti ionici contenenti ioni molecolari: come scriverne le strutture.

Risonanza. Per alcune molecole si possono scrivere più strutture di Lewis (caso dello ione nitrato) in cui l'unica differenza è la posizione di un doppio legame: strutture indistinguibili, anche dal punto di vista energetico. Verifica sperimentale caso NO_3^- : tutti e tre i legami N-O hanno la stessa

lunghezza: usare una sola delle strutture non darebbe rappresentazione corrispondente alla realtà. Concetto di ibrido di risonanza, struttura intermedia tra tutte quelle che si possono disegnare (dette "strutture limite"). Concetto di "delocalizzazione". Altro esempio di ibrido di risonanza: il benzene. Le molecole con risonanza sono particolarmente stabili. Espansione dell'ottetto. La regola dell'ottetto è rigida solo per gli elementi con a disposizione soltanto orbitali *s* e *p* (p.es. secondo periodo del blocco *p*). Gli elementi del blocco *p* del terzo periodo hanno a disposizione orbitali *d* vuoti a energia poco superiore: possono sfruttarli. Nelle molecole, l'ottetto di questi elementi (p.es. P, S) si espande a 10 o 12 elettroni, sia per numero di doppi legami che per numero di atomi intorno all'atomo centrale: PCl_5 (fosforo pentacloruro) PF_6^- (ione esafluorofosfato). Contano anche le dimensioni di P, che evitano affollamento. Caso SO_4^{2-} : ibrido di risonanza tra strutture che comprendono anche ottetto espanso.

Ottetti incompleti. Alcuni elementi a sinistra del gruppo *p* formano composti molecolari in cui hanno ottetti incompleti. Per esempio Boro in BF_3 . Perché F in realtà non può dare doppi legami (alta carica, piccole dimensioni: non condivide le sue coppie). Reattività preferita di BF_3 : raggiungimento dell'ottetto. Reazione con F^- a dare lo ione tetrafluoborato (BF_4^-), reazione con NH_3 a dare *addotto* (vecchia definizione di "legame dativo" per composti di questo tipo). BCl_3 : reattività simile. AlCl_3 : esiste, ma tende a formare Al_2Cl_6 , dove ciascun atomo raggiunge l'ottetto.

STECIOMETRIA

1) Rapporti ponderali. Nelle reazioni, i coefficienti stechiometrici indicano i rapporti molari tra reagenti e tra prodotti (esempio: $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$). Dai rapporti molari si può calcolare: quantità di reagenti necessaria a dare una certa quantità di prodotti; quantità di un reagente necessaria a reagire con una quantità prefissata di altro reagente. Cos'è *l'agente limitante*.

Molecole con numero di elettroni dispari. Casi rari ma non rarissimi: NO. Reattività: tende a dare NO^+ (isoelettronico con CO e CN^-). Radicali: molecole con un elettrone spaiato, come il radicale metile, $\text{CH}_3\bullet$, che si forma spezzando il legame C-C in C_2H_6 .

Forza di legame. Si misura attraverso l'entalpia di legame, calore che occorre spendere per la rottura del legame considerato (per molecole allo stato gassoso). P.es.

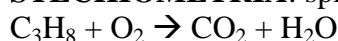
$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$. $\text{DH}^\circ = + 436 \text{ kJ/mol}$ (**L47**). Valori medi: il legame tra due atomi avrà una forza (entalpia) diversa a seconda della molecola poliatomico in cui lo troviamo. Esempio: legame O-H in $\text{H}_2\text{O} = 492 \text{ kJ/mol}$ e in $\text{CH}_3\text{OH} = 435 \text{ kJ/mol}$. Le differenze non sono grandi e si può definire un'entalpia di legame media (**L48**). Legami multipli più forti dei legami singoli. Legame C-C nel benzene: alta entalpia, legame molto stabile, a causa della risonanza. Più è alta l'entalpia di legame, meno la molecola è reattiva (rispetto a quel legame).

Lunghezza del legame. Si misura come la distanza tra i nuclei di due atomi uniti da legame covalente. I legami tra atomi pesanti sono più lunghi di quelli tra atomi leggeri (intrinseca maggiore "grossezza" degli atomi, scendendo lungo un gruppo). Lunghezza di legame inversamente proporzionale alla forza di legame. Lunghezza di legame intermedia tra singolo e doppio in sistemi che comportino risonanza. È possibile prevedere la lunghezza di un legame grazie ai raggi covalenti. Lunghezza di legame = somma dei raggi covalenti dei due atomi che vi partecipano (**L49**).

Distribuzione della carica nei composti. Situazioni intermedie tra legame covalente puro e legame ionico: esempio di HCl (molecola allo stato gassoso, dissociato in acqua). Polarizzazione dei legami covalenti: dipende dalla elettronegatività e dalle dimensioni degli atomi che partecipano al legame. Atomi piccoli e molto elettronegativi sono molto polarizzanti (F, O), atomi grandi e poco elettronegativi sono molto polarizzabili (P, I). La polarizzazione di un legame si indica con il simbolo delle cariche parziali (δ^+ e δ^-). Un legame polarizzato, o una combinazione di legami polarizzati, possono dar luogo a un momento dipolare nella molecola cui appartengono. Cos'è un dipolo elettrico o momento dipolare (carica negativa e carica positiva separate da piccola distanza) e sua unità di misura (D, debye, che si definisce stabilendo che la carica di un protone e la carica di

un elettrone separate da 100 pm di distanza danno un dipolo elettrico di 4.80 D). Come valutare il momento dipolare (μ) di un legame: la differenza in elettronegatività da una buona approssimazione. Il momento dipolare di HCl (1.1 D reali, con un $\Delta\chi$ di 0.9). Il momento dipolare di una molecola biatomica omonucleare (p.es. Cl_2). Il momento dipolare di CO_2 : combinazione di due momenti dipolari uguali e opposti a dare un $\mu = 0$. Come contribuisce una coppia solitaria al momento dipolare (come una doppia carica negativa!): momento dipolare dell' H_2O via combinazione dei momenti di dipolo dei legami O-H e delle coppie di non legame (**L049b**).

STECIOMETRIA: spiegazione e esempi sul concetto di *Agente Limitante* nelle reazioni



Esercizi preparatorî 1^a verifica in itinere AA 2008-2009

1) Solfato di Cobalto(II), Bicromato di Sodio e Acido Solforico reagiscono a dare Solfato di Cobalto(III), Solfato di Cromo(III), Solfato di Sodio e acqua. Scrivere la reazione, individuare tutti i numeri di ossidazione, e bilanciare sia in forma molecolare che in forma ionica. Se si fanno reagire 3.45g di Solfato di Cobalto (II), quanti grammi di Bicromato di Sodio e di Acido Solforico occorrono? Quanti grammi di Solfato di Cromo(III) si ottengono?.

2) Scrivere sia in forma grafica che in forma testuale la configurazione elettronica del Vanadio. Quanti neutroni, quanti protoni e quanti elettroni possiede l'isotopo ^{51}V ? Quale potrebbe essere il massimo stato di ossidazione del Vanadio, e perchè?

3) Dare la definizione e il valore numerico di Unità di Massa Atomica. Come si definisce la Mole e qual è il suo valore numerico? A che massa corrisponde una mole di atomi di un certo elemento, e perchè?

4) Permanganato di Sodio, Acqua Ossigenata e Acido Solforico reagiscono a dare Solfato di Manganese(II), Ossigeno elementare, Solfato di Sodio e Acqua. Scrivere la reazione, assegnare tutti i numeri di ossidazione, bilanciare sia in forma molecolare che in forma ionica. Se si fanno reagire 14.50g di Permanganato di Sodio con 1.06g di acqua ossigenata, in presenza di un eccesso di acido solforico, quanti grammi di Solfato di Manganese (II) si ottengono?

5) Con che lettera si indica e che valori può assumere il numero quantico principale? Con che lettere si indicano e quali valori possono assumere il numero quantico secondario e il numero quantico magnetico? Quando si dice che un elettrone è "contenuto" in un orbitale s, qual è il suo valore di numero quantico secondario? E qual è, quando è "contenuto" in un orbitale d?

6) Si consideri l'elemento Calcio. Definite la sua energia di prima, seconda e terza ionizzazione. Con che dimensioni si esprimono le Energie di Ionizzazione? Come vi aspettate che vari il valore della Energia di Ionizzazione del Calcio passando dalla prima alla seconda e alla terza, e perchè?

7) Qual è il numero di ossidazione tipico degli elementi del primo gruppo quando formano composti? Perchè? Che tipo di composti formano? Scrivere e bilanciare la reazione di un elemento del primo gruppo con H_2O . Gli ossidi di un elemento del primo gruppo hanno caratteristiche acide o basiche? Scrivere e bilanciare la reazione di un ossido di un elemento del primo gruppo con acqua.

8) Contare gli elettroni di valenza, calcolare il numero di coppie di elettroni e scrivere le formule di struttura secondo Lewis delle seguenti molecole: NH_3 , NO_3^- , CCl_4 , PF_6^- , CN^- , BrO^+ .

La forma delle molecole. Teoria VSEPR: le coppie di elettroni (di legame o di non legame) in una molecola si respingono reciprocamente e tendono a disporsi alla massima distanza possibile, assumendo, per una molecola AB_n la stessa disposizione geometrica che assumerebbe sulla superficie di una sfera (al cui centro immaginiamo il nucleo) un numero di cariche negative pari a quello delle coppie solitarie su A e dei legami che dipartono da A. Legami singoli o doppi non fanno differenza nel modello VSEPR. I casi possibili: due coppie, geometria lineare (angolo = 180°); tre coppie, geometria triangolare planare (angolo = 120°); quattro coppie, geometria tetraedrica (angolo 109°); cinque coppie, geometria bipiramide trigonale (angoli di 120° e 90°); sei coppie, geometria ottaedrica (angolo di 90°). Esempi: CO_2 , BBr_3 , CH_4 , PCl_5 , SF_6 . La regola vale anche per molecole con legami multipli! N_3^- (lineare), SO_3 (triangolare), SO_4^{2-} (tetraedrica). Effetto delle coppie di non legame: sono più ingombranti di quelle di legame e modificano gli angoli. Esempio della serie CH_4 (109°), NH_3 (107°), H_2O (104°).

Polarità delle molecole e loro forma. Oltre al semplice schema di Lewis, la teoria VSEPR ci permette di prevedere la forma delle molecole e dunque di valutare con più correttezza il loro momento dipolare. Esempi: serie CH_4 , NH_3 , H_2O . Il caso di SO_3^{2-} , molecola tetraedrica poco polare. Polarità di altre molecole: NO_3^- , PCl_5 .

Il modello dell'orbitale di legame e l'ibridazione. Quando parliamo di legame covalente sottintendiamo che gli elettroni di legame stiano in un orbitale fatto dalla sovrapposizione degli orbitali disponibili dei due atomi che partecipano al legame. Il metano: quali orbitali mette a disposizione il carbonio ($2s$ e $2p$), quali l'idrogeno ($1s$), loro forma e geometria della molecola (tetraedrica): non coincidono! Il modello dell'orbitale di legame considera che i quattro orbitali del C si ricombinino a dare 4 orbitali ibridi uguali tra loro e che puntino verso i vertici della figura geometrica cui realmente somiglia CH_4 : orbitali ibridi sp^3 (**L50**). Questi orbitali ibridi si sovrappongono all'orbitale $1s$ dell'idrogeno. Ciascuno – come gli orbitali atomici – contiene una coppia di elettroni a spin appaiato. Ibridazione e geometrie: sp lineare, sp^2 triangolare, sp^3 tetraedrica, sp^3d trigonale bipiramidale, sp^3d^2 ottaedrica (**L51**).

Il cosiddetto legame sigma (σ), in cui gli elettroni stanno lungo l'asse tra i due atomi. Caso CH_4 (sp^3 C + $1s$ H), caso SF_6 (sp^3d^2 S + sp^3 F), caso H_2SO_4 (sp^3 S + sp^3 O + $1s$ H). E i doppi legami?

Legame di tipo π . Orbitali di tipo σ accompagnati da uno (o due) di tipo π . Il caso dell'etilene: due C ibridazione sp^2 (triangolari) cui resta un orbitale p a testa. I due orbitali p si sovrappongono sopra e sotto l'asse di legame.

10) GLI STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA: GAS. Gas: stato della materia in cui una sostanza riempie completamente il recipiente che la contiene, indipendentemente dal volume di quest'ultimo. I gas sono fatti da molecole (p.es. O_2 , CH_4) o da atomi (p.es. Ar, Ne), molto separati tra loro: i gas sono comprimibili, ma anche espandibili. *Definizione di pressione:* F/S. Pressione di un gas su un oggetto = risultato complessivo delle collisioni delle particelle di gas sulla superficie dell'oggetto (**L52**). Come si misura la pressione? Il barometro di Torricelli (**L52**) e la pressione atmosferica (a livello del mare) = 760 mm Hg = 760 torr = 1 atm (atmosfera). Unità SI: Pascal (Pa) = 1 Newton/m². Conversione: 1 atm = 1.02325×10^5 Pa. 1 torr = 133.3 Pa. Manometri e misura della pressione (**L53**). Per differenze di pressione piccole rispetto all'atmosfera, barometri con liquidi meno densi (p.es. acqua al posto del mercurio. $d_{Hg} = 13.6 d_{H_2O}$: una pressione di 10 mmHg corrisponde a 136 mm H₂O).

I gas ideali. Da osservazioni sperimentali è stato possibile formulare leggi riguardanti i gas che collegano **P** (pressione), **V** (volume) e **T** (temperatura) di un gas. *Legge di Boyle* $PV = \text{cost}$ (a **T** costante); *Legge di Charles* $V = \text{cost} \times T$ (a **P** costante); *Legge di Avogadro* $V = \text{cost} \times n$ (a **P** e **T** costanti; **n** = numero di moli). Conseguenza importante della legge di Avogadro: un certo numero di moli di un gas qualsiasi, alle stesse condizioni di **P** e **T** occupa lo stesso volume, indipendentemente dal tipo di gas. Per esempio una mole di gas, a condizioni normali (**c.n.**, **P** = 1 atm, **T** = 0°C) occupa il volume di 22.414 litri. Le tre leggi si riuniscono nell'*equazione di stato generale dei gas ideali* (o "*legge dei gas ideali*"), $PV = nRT$. **R** è la costante dei gas (uguale per

tutti i gas). Se **P** si misura in atmosfere, **V** in litri, **T** in Kelvin (= °C + 273.15), **n** in moli, **R** vale $0.08206 \text{ l} \times \text{atm} \times \text{K}^{-1} \times \text{mol}^{-1}$. Un esempio di calcolo P da valori di T e V per una certa q.tà di gas). Misura della densità di un gas. Densità = **d** = massa/volume, e per i gas si esprime in grammi/litro. Si ricava che $\mathbf{P} \times \mathbf{M} = \mathbf{d} \times \mathbf{RT}$ (dove M è il peso molecolare del gas in questione). Si può determinare il peso molecolare di un gas da una misura di P, V e massa, a una certa T.

I gas reali. I gas reali non seguono esattamente quanto previsto per i gas ideali, a causa dell'esistenza di forze intramolecolari (attrazione/repulsione) e perché le molecole e gli atomi occupano uno spazio! Effetti per esempio sulla legge di Charles ($V=kT$). Equazione dei gas ideali integrata dall'uso di parametri (a e b) diversi per ciascun gas: *legge di van der Waals*.

Miscela di gas. Definizione di Pressione Parziale: in una miscela di gas, la pressione parziale di uno dei gas della miscela è la pressione che eserciterebbe quel gas se occupasse da solo l'intero volume della miscela, alle stesse condizioni di temperatura: $P_a V = n_a RT$, per il gas A. In una miscela la somma delle n_i moli dei componenti vale n_{TOT} . Per l'intera miscela vale $P_{TOT} V = n_{TOT} RT$. La legge di Dalton dice che la P totale di una miscela è data dalla somma delle P parziali: $P_{TOT} = \sum P_i$. Definizione di frazione molare di un gas A in una miscela: moli di un componente/moli totali = $n_a/n_{TOT} = \chi_a$. Si può dimostrare che $P_a = \chi_a P_{TOT}$.

11) GLI STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA: LIQUIDI (E SOLIDI). *Forze che consentono l'aggregazione* della materia sia allo stato liquido che allo stato solido: Ione-Ione (riguarda i composti ionici, p.es. KCl), Ione-dipolo (riguarda gli ioni disciolti in solventi polari, p.es. K^+ in acqua), Dipolo-Dipolo (riguarda p.es. i composti molecolari con molecole polari, p.es. $CHCl_3$), London (dipolo istantaneo-dipolo istantaneo; riguarda tutte le sostanze e in particolare quelle molecolari e non polari, p.es. I_2), legame a idrogeno (riguarda alcune molecole, contenenti gruppi OH, NH, FH, p. es. H_2O). Caratteristiche e tabella (**L54**).

Proprietà dei liquidi. *Viscosità*: resistenza al flusso. Più le forze intermolecolari sono grandi, più il liquido è viscoso. Innalzano la viscosità i legami a idrogeno (p.es. in acqua, H_3PO_4). La viscosità diminuisce con la T. *Tensione superficiale*: misura l'energia necessaria ad aumentare la superficie di un liquido spostando molecole dal corpo del liquido alla superficie. Più è alta più è difficile aumentare la superficie: il liquido tende ad assumere la forma con minore superficie possibile (vedi acqua, che ha alta tensione superficiale, e la caratteristica forma a gocce). *Pressione di vapore*. L'esperimento che definisce la pressione (o tensione) di vapore di un liquido (**L55**). Definendo equilibrio dinamico la condizione in cui un processo diretto e il suo processo inverso si verificano simultaneamente e con velocità identica, si definisce pressione di vapore di un liquido la pressione esercitata dal suo vapore quando le due fasi si trovano in equilibrio dinamico. Perché in un recipiente aperto un liquido evapora completamente. Pressione di vapore: aumenta con la temperatura ed è inversamente proporzionale alle forze intermolecolari (serie H_2O , C_2H_5OH , $C_2H_5OC_2H_5$). *Pressione di vapore e temperatura di ebollizione*: un liquido bolle alla temperatura in cui la sua tensione di vapore raggiunge la Pressione ambiente (infatti, $T_{eb,acqua} > T_{eb,etanolo} > T_{eb,etere}$). La T_{eb} aumenta dunque all'aumentare della pressione esterna (la pressione tende a far rientrare le molecole evaporate nel corpo del liquido) e diminuisce al suo diminuire. *Temperatura critica* = T_c = temperatura sopra la quale una sostanza non può esistere come liquido (anche aumentando quanto si vuole la pressione).

Solidificazione di un liquido. Quando viene raffreddato sotto la T_f (temperatura di fusione o di congelamento) un liquido solidifica: le molecole si dispongono in modo ordinato (solidi cristallini) o disordinato (solidi amorfi) e si "fissano". Sono possibili solo vibrazioni intorno alla posizione fissata. La T_f normale (o standard) di un liquido è quella che si misura a $P = 1 \text{ atm}$. La variazione della T_f con la P è tuttavia minima: la densità non varia di molto passando da liquido a solido. Di solito $d_{liquido} < d_{solido}$ (si ha piccola espansione passando da solido a liquido) e l'aumento di P innalza la T_f . Casi particolari: acqua, liquido più denso del solido (il ghiaccio galleggia nell'acqua; massima d a 4 °C): la T_f diminuisce aumentando la pressione.

Diagrammi di fase. Rappresentazione grafica delle condizioni di P e T in cui possono esistere le tre diverse fasi (solida, liquida, gassosa) di una sostanza. Un diagramma di fase tipico: CO₂. Come si legge, cosa rappresentano i tre rami e il punto triplo (**L56**). Un diagramma di stato particolare: H₂O (**L56**).

12) LE SOLUZIONI. Soluzione: miscela omogenea di una sostanza (soluto) in un'altra (solvente). Le soluzioni più comuni e frequenti sono quelle acquose.

Concentrazione. Modi di esprimere la concentrazione di un soluto in un solvente: a) *molarità* (mol/litro soluzione). Come si indica (M), come si calcola, come si calcola quanto soluto contiene un certo volume di soluzione nota M. b) *concentrazione di massa* (g/litro soluzione), convertibilità dei grammi/litro in moli/litro. c) *frazione molare* (moli soluto/moli totali, adimensionale), si indica con χ . d) *ppm* (parti per milione: mg soluto/kg solvente oppure moli soluto/milione di moli di solvente). e) *molalità* (moli soluto/kg solvente). f) *percentuale in peso* (g soluto/g totali). Esempi di calcolo. Conversione di % peso in **M** e **m** nota la densità.

Solubilità. Come arrivare ad una soluzione satura, cos'è una soluzione satura (equilibrio dinamico tra soluto disciolto e soluto indisciolto). Solubilità di una sostanza (a una certa T): concentrazione della sua soluzione satura (a una certa T).

Dipendenza della solubilità dal soluto (fisso il solvente - **L57**) e dal solvente (fisso il soluto): il simile scioglie il suo simile. Ruolo della polarità del solvente per soluti polari o ionici, ruolo delle forze di London soluto/solvente per soluti e solventi poco polari. Solubilità dei gas nei liquidi: $S = k_H \times P_i$ (k_H = costante di Henry; P_i = pressione parziale del gas sul solvente). **L58.** Conseguenza del Principio di Le Chatelier (in un equilibrio dinamico il sistema tende ad opporsi ad ogni cambiamento nelle condizioni dell'equilibrio stesso). Effetto della temperatura sulla solubilità: nei solidi quasi sempre la aumenta (la dissoluzione è quasi sempre endotermica), nei gas la diminuisce (la dissoluzione è sempre esotermica).

Entalpia di idratazione. I contributi energetici al processo di solubilizzazione in acqua di un solido ionico: entalpia reticolare e entalpia di solvatazione. Il caso del cloruro di sodio.

Proprietà colligative. Proprietà fisiche di una soluzione che dipendono solo dal numero di particelle del soluto (e non dalla sua natura): NB dipendono dal numero totale. Differenza nel numero di particelle disciolte tra un litro di 1 M NaBr, un litro di 1M Na₃PO₄ e un litro di 1M glucosio. a)

Abbassamento della tensione di vapore. Soluzione di soluto non volatile ha $P_{\text{vap}} <$ solvente puro. Esempio: acqua pura a 40 °C, $P_{\text{vap}} = 55$ torr e P_{vap} alla stessa T di 0.1M NaCl = 44 torr. A tensione di vapore minore corrisponde maggiore T_{eb} : la presenza di un soluto innalza la T_{eb} . Legge di Raoult: la tensione di vapore di una soluzione è proporzionale alla frazione molare del solvente nella soluzione: $P = \chi_{\text{solv}} P^*$ (P^* = tens. vap solvente puro). Ragione dell'abbassamento: occupazione della superficie da parte del soluto, diminuzione della velocità di rilascio, invarianza di quella di ritorno delle molecole di solvente. Legge valida in condizioni "ideali" ($c < 0.01$ M per gli elettroliti e < 0.1 M per i non elettroliti). b) *Innalzamento ebullioscopico.* Conseguenza della diminuzione della P_{vap} . $DT_{\text{eb}} = k_b \times m \times i$ per un soluto molecolare (k_b = costante ebullioscopica; m = molalità; i = coefficiente di Vant'Hoff). Per un solido ionico, aumenta il numero di particelle derivanti da una certa molalità. Gli ioni si attraggono: molalità effettiva più bassa rispetto a quella calcolata da m per il numero di particelle liberate (formazione coppie ioniche). Correzione introdotta con il coefficiente di Vant'Hoff, "i", che assume valori interi (p.es. = 3 per CaCl₂) in soluzioni diluite; c) *Abbassamento crioscopico.* Un soluto abbassa il punto di congelamento di una soluzione, rispetto al solvente puro. La velocità in cui le particelle del liquido vanno a solido è abbassata dalla presenza in superficie di particelle di soluto, mentre non c'è effetto sul solido puro (le particelle vengono "lasciate indietro" nel liquido). $DT_f = k_f \times m \times i$ (k_f = costante crioscopica, m = molalità) per un soluto molecolare. k_f di solito $\gg k_b$: determinazione del PM attraverso l'abbassamento crioscopico. d) *Pressione osmotica.* Osmosi: passaggio di un solvente attraverso una membrana semipermeabile da una soluzione più diluita a una più concentrata. Pressione osmotica: pressione

esercitata dal solvente nel passaggio alla soluzione più concentrata. Si indica con Π . Legge di Van't Hoff per la pressione osmotica: $\Pi = i \times RT \times [\text{soluto}]$. [soluto] = concentrazione in mol/litro. A 25°C, vale allora $\Pi = i \times [\text{soluto}] \times 24$. Dimensioni: atm. La pressione osmotica di una soluzione 0.01 M di sostanza molecolare è a 25 °C 0.24 atm, sufficiente a innalzare una colonna d'acqua a un'altezza di 2 metri!! La pressione osmotica da risultati molto più "evidenti" delle altre proprietà colligative: è adatta a determinare PM anche di sostanze ad alto peso molecolare. Esempio: emoglobina, PM = 66000, 0.1 g in 100 ml danno $M = 0.000015$, ma innalzano colonna d'acqua di 4 mm.

1) Una soluzione in acqua di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ è al 12.0% in peso. Calcolare la molalità della soluzione e la frazione molare del nitrato di calcio. Calcolarne anche la Molarità se la densità è 1.15 g/ml.

2) Se una soluzione acquosa di HCl è 10.12 M, come posso calcolare la % in peso di HCl sapendo che la densità è 1.242 g/ml?

3) Preparo una soluzione di glucosio ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) sciogliendone 4.55 g in acqua e portando il volume a 250 ml. Qual'è la molarità?

Diluzione: se devo preparare V_A litri di una soluzione diluita a molarità M_A , partendo da una più concentrata a molarità M_B (dunque vale $M_B > M_A$), occorre trovare il volume V_B di soluzione concentrata da prelevare: poi si procede per aggiunta di solvente fino ad arrivare al volume V_A desiderato. La relazione da utilizzare è $V_A \times M_A = V_B \times M_B$: il numero di moli di soluto contenute in entrambi i volumi è uguale.

4) Esempio di diluizione. Ho una soluzione concentrata di acido cloridrico 10.5 M. Che volume devo prelevarne se voglio preparare 400 ml di una soluzione di HCl 3.50 M?

5) Proprietà colligative 1. Si prepara una soluzione di MgCl_2 in acqua sciogliendo 1.50 g di cloruro di magnesio in 230.5 grammi di H_2O . Calcolare a quale temperatura congela questa soluzione (K_f dell'acqua = $1.86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

6) Proprietà colligative 2. Una soluzione di fosfato di sodio, Na_3PO_4 è preparata sciogliendone 1.025g in acqua e portando il volume a 350.0 cm^3 . Calcolare la pressione osmotica esercitata da questa soluzione a 20°C e a 50 °C

7) Proprietà colligative 3. Se la tensione di vapore dell'acqua è 760 torr a 100°C, calcolare la tensione di vapore di una soluzione 2 molale di glucosio in acqua, alla stessa temperatura

L'EQUILIBRIO CHIMICO. Come una reazione tipo $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ può andare all'equilibrio (velocità della reazione inversa = velocità della reazione diretta). Fissata una temperatura, espressione di K , costante di equilibrio. Costante di equilibrio per un generico equilibrio $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$ in soluzione: K_c . Dimensioni. Come esprimere attraverso le pressioni parziali il valore della K equilibrio in fase gassosa: K_p , con $K_c = K_p (\text{RT})^{-Dn}$, con $Dn = c + d - a - b$. Dimensioni K_p . Dove è spostata una reazione (direzione di una reazione) in base al valore della costante di equilibrio. Come calcolare le moli dei reagenti e dei prodotti all'equilibrio. Esempio (**L59**). *Costante di equilibrio e principio di LeChatelier*: come varia in funzione della temperatura (per reazioni esotermiche e endotermiche). Per reazioni allo stato gassoso: come varia la posizione dell'equilibrio in funzione della pressione. Come varia la posizione dell'equilibrio in funzione dell'aggiunta di un reagente o di un prodotto.

a seguire: esercizi preparatori 2^a verifica

14) ACIDI E BASI. Definizione di Arrhenius, di Brønsted-Lowry, di Lewis (un acido è una sostanza in grado di accettare su di sé un doppietto elettronico, una base è una sostanza capace di donare un doppietto elettronico). Perché H^+ e OH^- continuano ad essere acidi e basi anche secondo Lewis. Un acido secondo Lewis che non lo è secondo Brønsted-Lowry: BF_3 .

Equilibri secondo Brønsted-Lowry: un acido o una base in acqua cedono o acquistano un protone, trasformandosi nelle loro basi e acidi coniugati, secondo un equilibrio dinamico. Base coniugata di un acido: base di Brønsted-Lowry in cui si trasforma un acido dopo aver ceduto il proprio protone. Acido coniugato di una base: acido di Brønsted-Lowry in cui si trasforma una base dopo aver accettato un protone. Esempio dell'acido acetico/ione acetato e dell'ammoniaca/ione ammonio. Le reazioni di acido acetico e ammoniaca con acqua, e le loro costanti di equilibrio (ammoniaca: 1.78×10^{-5}). L'acqua come acido e come base: *la reazione di autoionizzazione* $H_2O_{(l)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$. L'espressione di K_w : $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ e il suo valore: 1×10^{-14} . Definizione dell'operatore p: **p** = - log. $pK_w = -\log K_w = 14$.

Costanti di ionizzazione acida per acidi generici HA. Equilibrio: $HA_{(aq)} + H_2O_{(l)} = A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$. Come scriverne la costante di equilibrio K_a . Il valore di K_a per l'acido acetico: 1.8×10^{-5} , $pK_a = 4.74$. Più il pK_a è grande, più il K_a è piccolo e meno l'equilibrio è spostato a destra. P.es. HCN, $K_a = 4.9 \times 10^{-10}$, $pK_a = 9.31$.

Costanti di ionizzazione basica per basi generiche B. Equilibrio $B_{(aq)} + H_2O_{(l)} = OH^-_{(aq)} + BH^+_{(aq)}$. Come scriverne la costante di equilibrio K_b . Definizione di pK_b .

Relazione tra K_a , K_b dell'acido coniugato e K_w . Caso dell'ammoniaca e dello ione ammonio: si scrivono K_a e K_b . Risulta (e costituisce regola generale) $K_a K_b = K_w$. Dunque (per le regole dei logaritmi) risulta $pK_a + pK_b = pK_w$. Più un acido tende ad essere dissociato, più la sua base coniugata tende poco a prendere protoni. Più un acido è dissociato più si dice che è forte. Meno è dissociato, più si dice che è debole. Più una base tende a prendere un protone dall'acqua più è forte, meno tende a prenderne, più è debole. Esempi: HCl è un fortissimo donatore di protoni e Cl^- un debolissimo accettore. HCN è un debole donatore di protoni e CN^- e un buon accettore di protoni.

Acidi forti: sono quelli per i quali l'equilibrio di dissociazione è tutto spostato a destra. In acqua, danno quantitativamente H_3O^+ e A^- , e il loro $K_a \gg 1$.

Acidi deboli: tutti gli altri (in acqua rimangono in parte indissociati, $K_a \ll 1$).

Basi forti: sono quelle per le quali l'equilibrio di protonazione è tutto spostato a destra. In acqua, danno quantitativamente BH^+ liberando OH^- , $K_b \gg 1$ (NB: sono basi forti anche le sostanze ioniche che contengono lo ione OH^- , p.es. KOH)

Basi deboli: tutte le altre (in acqua rimangono in parte come B, $K_b \ll 1$).

In acqua gli acidi e le basi più forti che possono esistere sono H_3O^+ e OH^- : qualsiasi acido o base più forte, in acqua reagisce a dare quantitativamente questi due prodotti.

Il pH delle soluzioni. Si definisce il pH come $-\log[H_3O^+]$. P.es. se $[H_3O^+] = 0.1$ M, $pH = 1$, se $[H_3O^+] = 0.001$ M, $pH = 3$. In una soluzione di acqua pura, $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M, $pH = 7$. Si definisce $pOH = -\log[OH^-]$. Poiché $[H_3O^+]$ è legato a $[OH^-]$ dalla relazione con K_w , risulta $pH + pOH = 14$. Una soluzione 0.001 M di OH^- avrà un $pOH = 3$ e dunque $pH = 11$.

Il pH delle soluzioni. Si definisce il pH come $-\log[H_3O^+]$. P.es. se $[H_3O^+] = 0.1$ M, $pH = 1$, se $[H_3O^+] = 0.001$ M, $pH = 3$. In una soluzione di acqua pura, $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M, $pH = 7$. Si definisce $pOH = -\log[OH^-]$. Poiché $[H_3O^+]$ è legato a $[OH^-]$ dalla relazione con K_w , risulta $pH + pOH = 14$. Una soluzione 0.001 M di OH^- avrà un $pOH = 3$ e dunque $pH = 11$.

pH di soluzioni di acidi e basi forti. Poiché un acido forte o una base forte sono totalmente dissociati, la concentrazione di $[H_3O^+]$ o di $[OH^-]$ corrisponde a quella dell'acido o della base. Esempi: HCl 0.1 M, 0.001M, 0.00001 M. L'apparente paradosso di HCl 10^{-9} M: una soluzione di acido debole che genera pH basico? Occorre ricordarsi che esiste sempre l'autodissociazione dell'acqua: acido aggiunto trascurabile rispetto a da K_w . Esempi di basi forti: KOH 0.05M, 0.0002M, 0.00001M. L'apparente paradosso di KOH 10^{-9} M (vedi sopra).

Calcolo di pH di soluzioni dopo reazioni di acidi forti con basi forti. Acidi e basi forti reagiscono quantitativamente, neutralizzandosi: calcolo M dell'acido o base residuo, tenendo conto del cambiamento di volume, e calcolo del pH. Esempio: 200 ml di KOH 0.01 M + 300 ml di HCl 0.01 M (si considerano i volumi additivi).

pH di soluzioni di acidi e basi deboli. Acidi: definito C_a = concentrazione analitica dell'acido, relazione completa per il calcolo $-\log[H_3O^+]$. Relazione semplificata nel caso in cui $[H_3O^+] = [A^-] \ll C_a$ (soluzione in cui l'acido è poco dissociato): $[H_3O^+] = (K_a C_a)^{1/2}$. Forma alternativa: $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C_a)$. Come decidere quale relazione è possibile utilizzare? Si utilizza prima la più approssimata, si calcola pH approssimato e si confronta $[H_3O^+]$ con C_a : se $\leq 7\%$ si può tenere il valore calcolato, altrimenti si scarta e si passa al calcolo senza approssimazioni. Esempio.

Basi: definito C_b = concentrazione analitica della base, relazione completa, analoga a quella per acidi deboli, per il calcolo di $-\log[OH^-]$. Relazione semplificata nel caso in cui $[BH^+] \ll C_b$ (soluzione in cui la base è poco protonata): $[OH^-] = (K_b C_b)^{1/2}$. Forma alternativa: $pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \log C_b)$. Come decidere quale relazione è possibile utilizzare? Si ragiona in parallelo a quanto visto con acidi deboli.

Soluzioni tampone. Sono soluzioni in cui il pH non varia sensibilmente sia all'aggiunta di un acido forte che di una base forte. Sono dati da concentrazioni elevate e simili tra loro di un acido e della sua base coniugata (o viceversa). Si dimostra che $pH = pK_a + \log(C_b/C_a)$, ricorrendo p.es. all'espressione di K_a e considerando che, per acidi e basi deboli $[A^-] \cong C_b$ e $[HA] \cong C_a$.

Per avere potere tamponante, dev'essere $0.1 < C_b/C_a < 10$.

Come preparare soluzioni tampone: a) prendendo quantità adeguate di acido debole e base coniugata (p.es. $CH_3COOH + NaCH_3COO$); b) aggiungendo base forte a un acido debole (p.es. $CH_3COOH + KOH$); c) aggiungendo acido forte a una base debole (p.es. $NH_3 + HCl$). Esempio di calcolo del pH di una soluzione tampone, e esempio di ricalcolo all'aggiunta di una piccola quantità di acido forte (verifica del potere tamponante. NB: ricordare che una certa quantità di acido forte trasforma una base debole quantitativamente nel suo acido coniugato; una certa quantità di base forte trasforma quantitativamente un acido debole nella sua base coniugata).

Equilibri di dissoluzione. Solubilità: s , q.tà sostanza disciolta/q.tà solvente in soluzione satura (mol/l oppure g/100g). Come definire un equilibrio di dissoluzione e la sua costante. Per $BA = B^+ + A^-$ vale $S_{BA} = [B^+][A^-]$, dove S_{BA} è il "prodotto di solubilità", definito anche come K_{ps} . Per $B_m A_n = mB^{b+} + nA^{a-}$ vale $S = [B^{b+}]^m [A^{a-}]^n$. $[B^{b+}] = s \times m$; $[A^{a-}] = s \times n$ e dunque $S = (s \times m)^m \times (s \times n)^n = m^m n^n s^{(m+n)}$. Esempio di calcolo di solubilità dai valori di K_{ps} ($AgCl$: $K_{ps} = 1.6 \times 10^{-10}$ e $s = 1.3 \times 10^{-5}$ M). Come calcolare il pH di una soluzione di un idrossido poco solubile (**L60**). Principio di Le Chatelier e equilibri di dissoluzione. Effetto ione a comune: cosa succede alla solubilità di un elettrolita debole (p.es. $AgCl$) se viene aggiunto un elettrolita forte contenente lo stesso anione o catione (p.es. $NaCl$; calcolare la solubilità di $AgCl$ in presenza di $NaCl$ 0.1M). Dissoluzione di corpo di fondo: sottrazione dall'equilibrio di uno (o di entrambi) gli ioni in $B_m A_n$. L'esempio di $CaCO_3$ in presenza di acido forte.

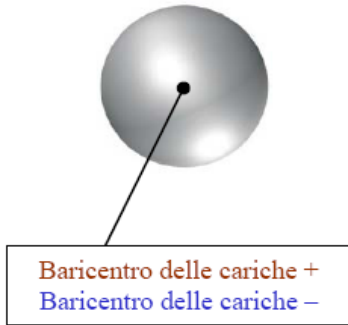
Elettrochimica. Reazioni redox spezzabili in due contributi detti "semireazioni". Il caso di $Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$ e la separazione fisica delle due semireazioni $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$; $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$. La necessità di un ponte salino e di un elettrolita di fondo che non partecipa alla reazione (p.es. $NaNO_3$). **L61**, cella elettrochimica.

Il flusso di elettroni dall'anodo al catodo è un processo spontaneo. Gli elettroni fluiscono dall'anodo al catodo perchè il catodo ha una energia potenziale elettrica minore dell'anodo. Differenza di potenziale: differenza tra i potenziali elettrici, misurata in volts. Un Volt è la differenza di potenziale richiesta per impartire l'energia di un Joule alla carica di un coulomb. Per soluzioni 1M a 25 °C (condizioni standard), la differenza di potenziale tra i due elettrodi di una cella elettrochimica (detta potenziale di cella standard) è indicata con ΔE° . P.es. nel caso della reazione tra Cu^{2+} e Zn $\Delta E^\circ = 1.10$ V. Più il valore è positivo, più la reazione è favorevole (equilibrio spostato

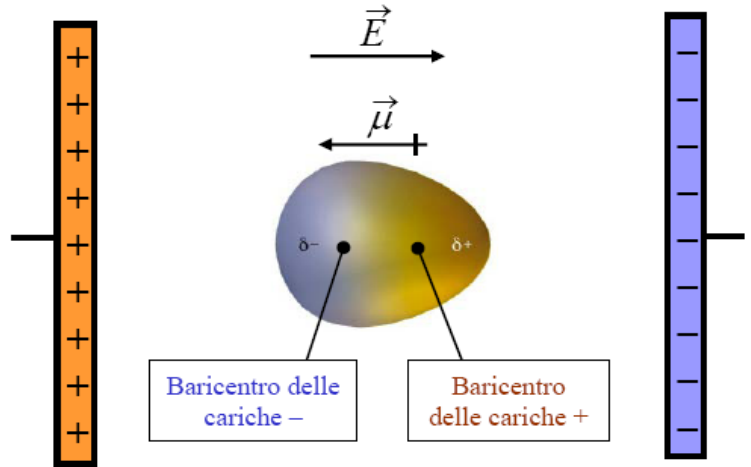
a destra, flusso di elettroni spontaneo in una cella elettrochimica). ΔE° consente di valutare quanto una reazione redox tenda ad avvenire, se sia possibile o meno. Come calcolarlo a priori? Scala dei potenziali di riduzione delle semireazioni, costruita assegnando il valore 0.00 V alla semireazione $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$. Reazione $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$, semireazioni in cui è scomposta, valore di ΔE° (= + 0.76), da cui si ricava che per la semireazione di riduzione $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$ $E^\circ = -0.76$ V). Scala elettrochimica: **L62**. Potenziale standard di riduzione per $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$, $E^\circ = + 0.34$ V. Come arrivare al valore di ΔE° già visto, come calcolare in generale il ΔE° di una reazione.

Polarizzazione di un atomo in un campo elettrico

(a) Atomo non polarizzato



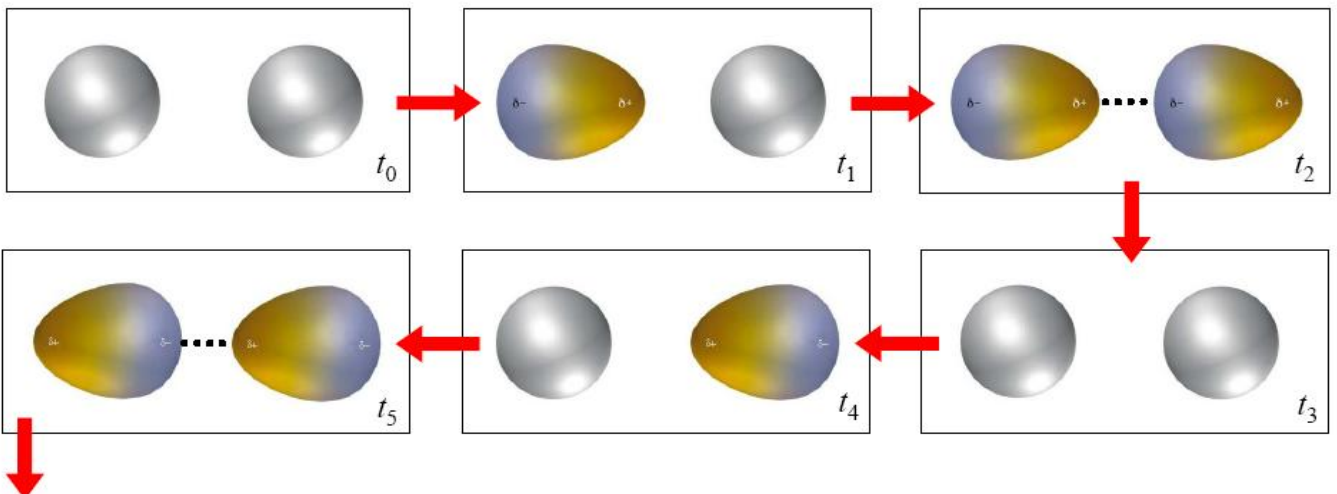
(b) Polarizzazione dell'atomo in un campo elettrico



Forze di dispersione o forze di London

Se si considera la *media nel tempo*, la nuvola elettronica di un atomo è perfettamente simmetrica, ma *in un dato istante* può addensarsi maggiormente da un lato ed *in un istante immediatamente successivo* può spostarsi all'altra estremità. Ciò determina la comparsa di un **momento di dipolo elettrico istantaneo** variabile nel tempo e mediamente nullo.

Ciascun dipolo istantaneo genera un campo elettrico che polarizza le particelle circostanti, creando dei "dipoli indotti" variabili continuamente. Tra il dipolo "induttore" e il dipolo "indotto" nascono così forze di attrazione.



Forze di dispersione e polarizzabilità

L'intensità delle forze di London dipendono dalla facilità con cui la nuvola elettronica di un atomo o di una molecola può venire distorta (*polarizzata*) dal dipolo istantaneo di un atomo o molecola adiacente → Più alta è la polarizzabilità dell'atomo o della molecola, più le forze di dispersione sono elevate

In genere atomi e molecole grandi sono più facilmente polarizzabili di atomi e molecole di piccole dimensioni ($E_{\text{London}} \propto \text{PM}$)

ESEMPI 1) Stato di aggregazione delle molecole biatomiche degli alogeni

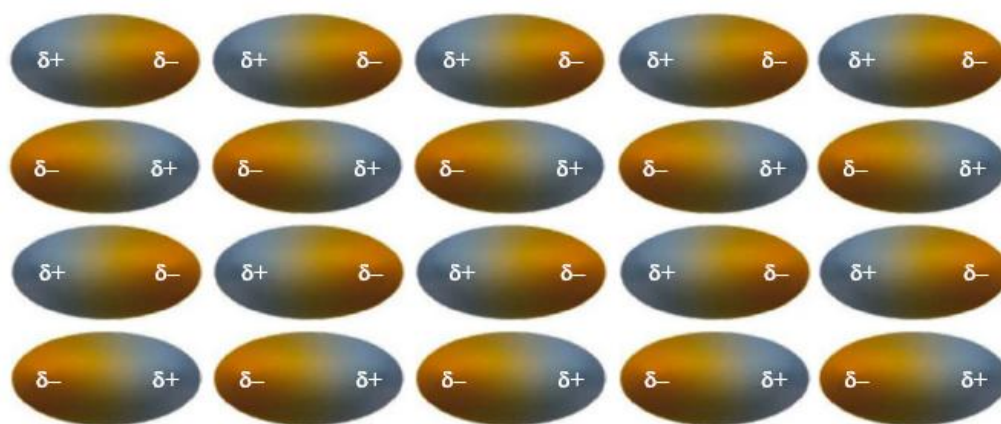
$E_{\text{London}}: \text{F}_2 < \text{Cl}_2 < \text{Br}_2 < \text{I}_2$ a *T* e *P* ambiente fluoro e cloro sono gas, il bromo è liquido e lo iodio è solido

2) Stato di aggregazione degli idrocarburi lineari a *T* e *P* ambiente in funzione della lunghezza

Interazioni dipolo permanente-dipolo permanente

Si verificano tra molecole *polari*, ovvero quelle che possiedono un momento dipolare, ed hanno origine dall'interazione tra *dipoli permanenti*

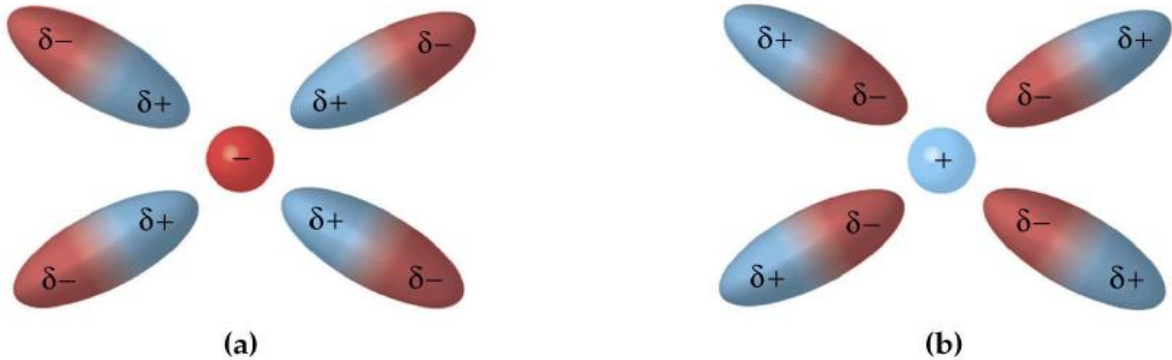
L'estremità negativa di una molecola tende ad orientare verso di sé e ad attrarre l'estremità di segno opposto delle molecole circostanti; lo stesso vale per l'estremità positiva



NB: Le forze dipolo-dipolo non sono molto efficienti per molecole allo stato gassoso, ma quando le molecole si possono avvicinare (a *T* bassa e/o a *P* alta), l'attrazione dipolare le trattiene nella fase condensata (liquida o solida). Le interazioni dipolo-dipolo sono tanto più intense quanto più elevato è il momento di dipolo elettrico della molecola

Interazioni ione-molecola

L'attrazione elettrostatica si stabilisce fra la carica propria dello ione e il dipolo delle molecole circostanti. Quest'ultimo può essere *permanente*, nel caso di molecole polari, oppure *indotto* dalla carica stessa dello ione



Interazioni tra molecole polari e (a) uno ione negativo o (b) uno ione positivo

NB: Esistono anche interazioni dipolo-dipolo indotto, che si stabiliscono fra molecole polari e molecole apolari. In questo caso l'attrazione si verifica tra il dipolo permanente della molecola polare e quello istantaneo da essa indotto sulla molecola apolare

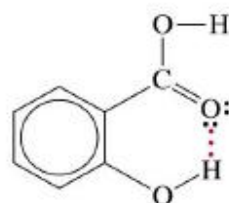
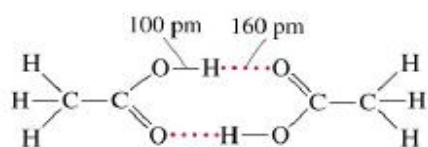
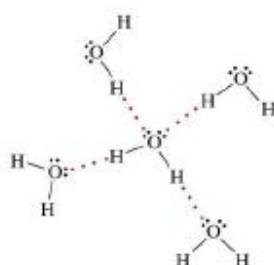
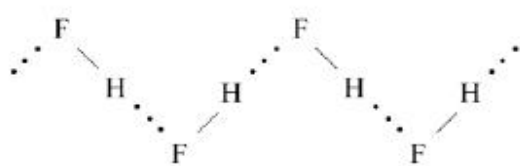
Interazioni dipolo-dipolo vs forze di London

Poiché tutti gli atomi e molecole possiedono elettroni, le forze di London sono sempre presenti, anche tra molecole polari. Spesso, anzi, queste interazioni sono le più importanti

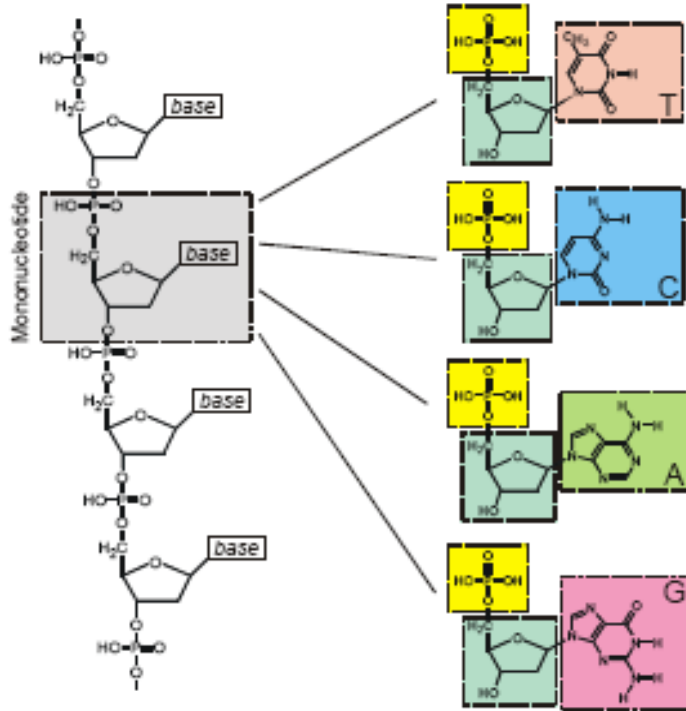
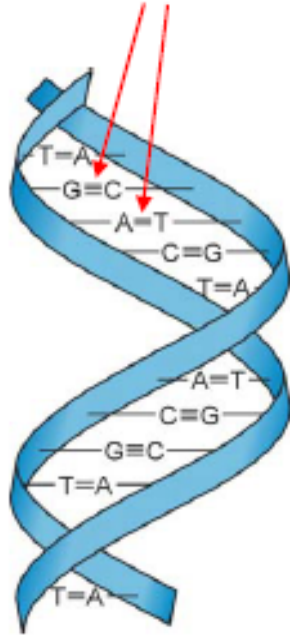
specie	μ (D)	E (kJ mol ⁻¹)	
		dipolo-dipolo	London
Ar	0	0	0.84
CO	0.12	4.2×10^{-4}	8.8
HI	0.38	2.5×10^{-2}	26
HBr	0.78	0.84	21.8
HCl	1.03	3.3*	16.7
NH ₃	1.49	13.4*	14.7
H ₂ O	1.85	36.4*	8.8

Legame a idrogeno

È un'interazione elettrostatica che si verifica nelle molecole che possiedono un atomo di idrogeno legato ad un atomo X molto elettronegativo e piccolo ($X = F, O, N, Cl$). L'atomo di idrogeno si trova ad avere un'alta densità di carica positiva e può attrarre l'estremità negativa di un'altra molecola



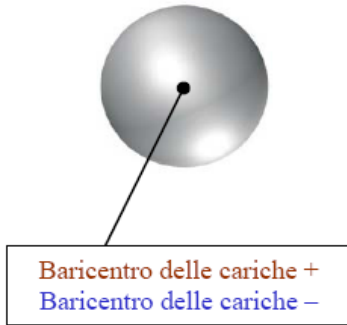
*Legami a idrogeno
tra coppie di basi*



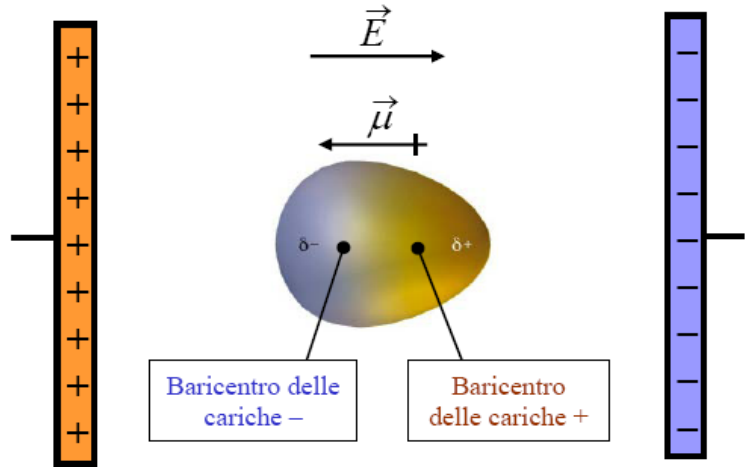
DNA

Polarizzazione di un atomo in un campo elettrico

(a) Atomo non polarizzato



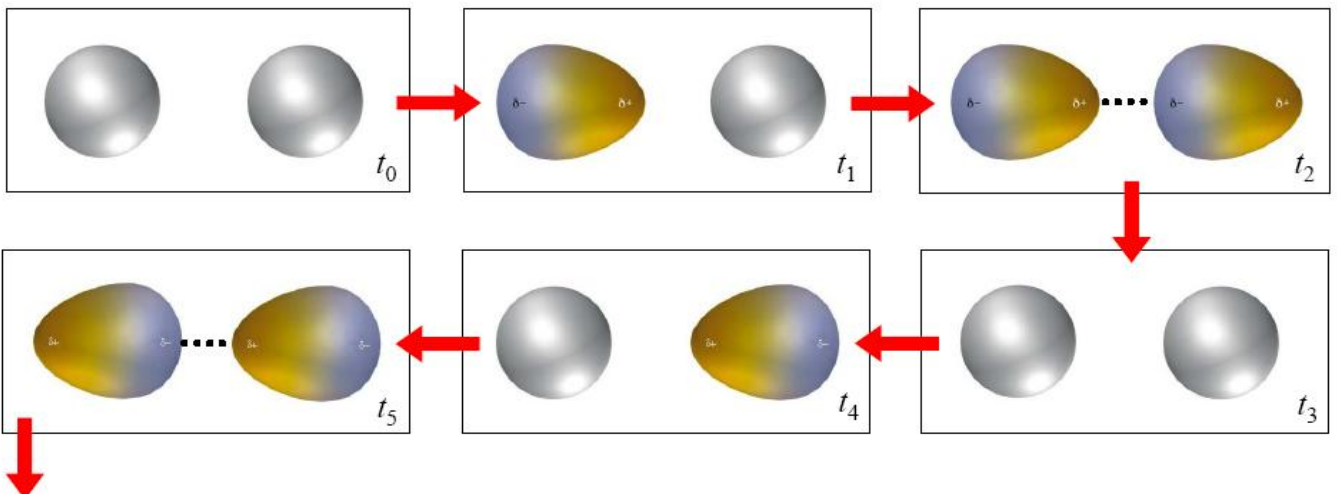
(b) Polarizzazione dell'atomo in un campo elettrico



Forze di dispersione o forze di London

Se si considera la *media nel tempo*, la nuvola elettronica di un atomo è perfettamente simmetrica, ma *in un dato istante* può addensarsi maggiormente da un lato ed *in un istante immediatamente successivo* può spostarsi all'altra estremità. Ciò determina la comparsa di un **momento di dipolo elettrico istantaneo** variabile nel tempo e mediamente nullo.

Ciascun dipolo istantaneo genera un campo elettrico che polarizza le particelle circostanti, creando dei "dipoli indotti" variabili continuamente. Tra il dipolo "induttore" e il dipolo "indotto" nascono così forze di attrazione.



Forze di dispersione e polarizzabilità

L'intensità delle forze di London dipendono dalla facilità con cui la nuvola elettronica di un atomo o di una molecola può venire distorta (*polarizzata*) dal dipolo istantaneo di un atomo o molecola adiacente → Più alta è la polarizzabilità dell'atomo o della molecola, più le forze di dispersione sono elevate

In genere atomi e molecole grandi sono più facilmente polarizzabili di atomi e molecole di piccole dimensioni ($E_{\text{London}} \propto \text{PM}$)

ESEMPI 1) Stato di aggregazione delle molecole biatomiche degli alogeni

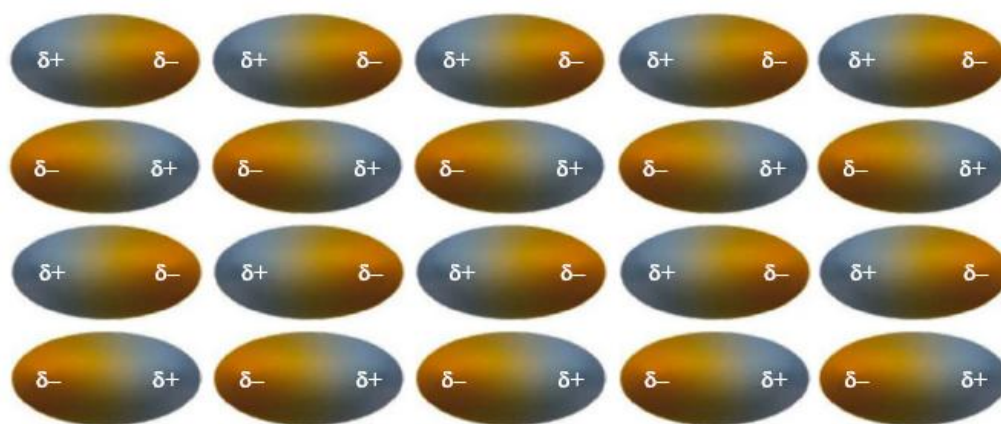
$E_{\text{London}}: \text{F}_2 < \text{Cl}_2 < \text{Br}_2 < \text{I}_2$ a *T* e *P* ambiente fluoro e cloro sono gas, il bromo è liquido e lo iodio è solido

2) Stato di aggregazione degli idrocarburi lineari a *T* e *P* ambiente in funzione della lunghezza

Interazioni dipolo permanente-dipolo permanente

Si verificano tra molecole *polari*, ovvero quelle che possiedono un momento dipolare, ed hanno origine dall'interazione tra *dipoli permanenti*

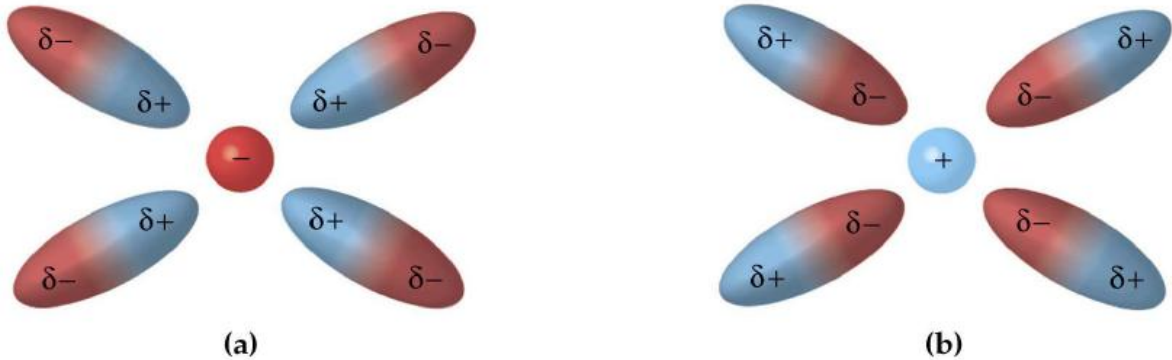
L'estremità negativa di una molecola tende ad orientare verso di sé e ad attrarre l'estremità di segno opposto delle molecole circostanti; lo stesso vale per l'estremità positiva



NB: Le forze dipolo-dipolo non sono molto efficienti per molecole allo stato gassoso, ma quando le molecole si possono avvicinare (a *T* bassa e/o a *P* alta), l'attrazione dipolare le trattiene nella fase condensata (liquida o solida). Le interazioni dipolo-dipolo sono tanto più intense quanto più elevato è il momento di dipolo elettrico della molecola

Interazioni ione-molecola

L'attrazione elettrostatica si stabilisce fra la carica propria dello ione e il dipolo delle molecole circostanti. Quest'ultimo può essere *permanente*, nel caso di molecole polari, oppure *indotto* dalla carica stessa dello ione



Interazioni tra molecole polari e (a) uno ione negativo o (b) uno ione positivo

NB: Esistono anche interazioni dipolo-dipolo indotto, che si stabiliscono fra molecole polari e molecole apolari. In questo caso l'attrazione si verifica tra il dipolo permanente della molecola polare e quello istantaneo da essa indotto sulla molecola apolare

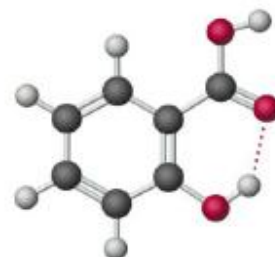
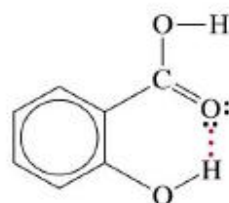
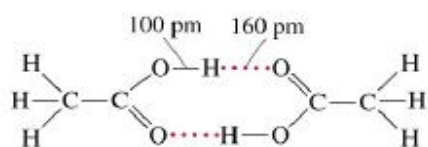
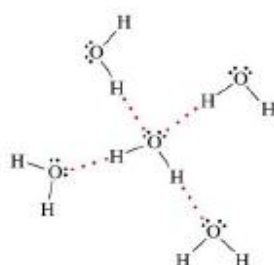
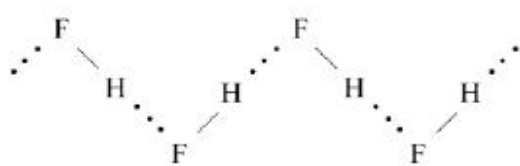
Interazioni dipolo-dipolo vs forze di London

Poiché tutti gli atomi e molecole possiedono elettroni, le forze di London sono sempre presenti, anche tra molecole polari. Spesso, anzi, queste interazioni sono le più importanti

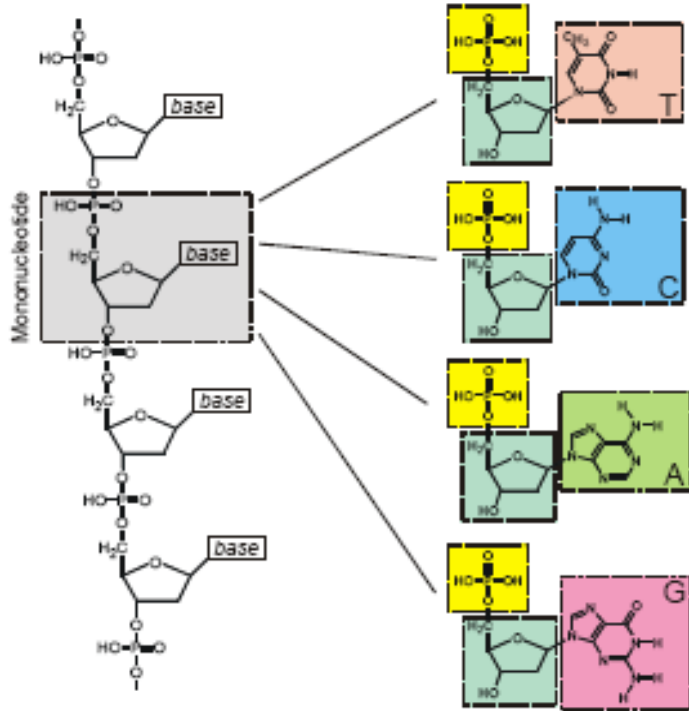
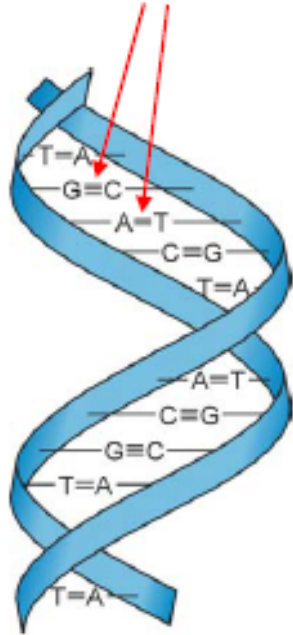
specie	μ (D)	E (kJ mol ⁻¹)	
		dipolo-dipolo	London
Ar	0	0	0.84
CO	0.12	4.2×10^{-4}	8.8
HI	0.38	2.5×10^{-2}	26
HBr	0.78	0.84	21.8
HCl	1.03	3.3*	16.7
NH ₃	1.49	13.4*	14.7
H ₂ O	1.85	36.4*	8.8

Legame a idrogeno

È un'interazione elettrostatica che si verifica nelle molecole che possiedono un atomo di idrogeno legato ad un atomo X molto elettronegativo e piccolo ($X = F, O, N, Cl$). L'atomo di idrogeno si trova ad avere un'alta densità di carica positiva e può attrarre l'estremità negativa di un'altra molecola



*Legami a idrogeno
tra coppie di basi*



DNA