

"LA CHIMICA STUDIA LE PROPRIETÀ DEGLI SOSTANZE

E I PROCESSI PER SINTETIZZARNE ALTRE "

- Sintetizzare nuovi materiali
- Ottimizzare il processo chimico
- Minimizzare l'impatto ambientale, anche in termini di energia e materiali

Il livello microscopico determina le proprietà di quello macroscopico
↓ ↓
atomi, molecole, ioni osservabili a occhio nudo

Es.: il vetro non è un solido → reticolo disordinato tipo liquido

- ELEMENTO: è costituito da una sola specie di atomi
- COMPUESTI: sono costituiti da due o più elementi chimicamente legati
- SOSTANZA PURA: costituita da una sola specie chimica
- MISCELA: insieme di due o più sostanze che sono mescolate fisicamente; può essere omogenea o eterogenea
- ISOTOPO: atomo con x, y, z, \dots numero di neutroni nel nucleo ma stessi protoni

Le proprietà chimiche di due diversi isotopi sono simili ma mai uguali, tantomeno le proprietà fisiche.
(es.: vino, diverse uve e diversi enzimi danno vini diversi)

Dalton:

- 1) materia costituita da ATOMI
 - 2) gli atomi sono la più piccola parte dell'elemento
 - 3) gli atomi di un elemento sono tutti pressoché uguali per proprietà chimiche
 - 4) le reazioni chimiche avvengono tra atomi interi
 - 5) In una reazione gli atomi rimangono inalterati in NUMERO e QUALITÀ
- ↳ Dirette conseguenze delle leggi di Lavoisier sulla CONSERVATIONE DELLA MASSA

Per Dalton l'atomo era una sfera indivisibile \rightarrow errore

↳ oggi sappiamo che atomo = protone + (neutrone) + elettrone,
la quasi totalità dello spazio atomico è vuoto

■ SCOPERTA DEI CATTIONI: Il modello di Thomson (1897)

- genera una diff. potenziale in tubo catodico
si genera una scarica/raggio
- questi raggi se sottoposti a campo magnetico esterno deviano
 \rightarrow sono quindi cariche
- deviano verso la parte positiva
 \rightarrow sono negative

Ergo Thomson scoprì gli ELETTRONI: Il suo modello identifica
l'atomo come una nuvola dove protoni ed elettroni galleggiano.

Modello THOMSON SOSTITUITO DA Modello RUTHERFORD (1911)

Ci riuscì bombardando una lamina d'oro con particelle α (He^{2+}):
1 particella su 20000 rimbalzava indietro \rightarrow L'ATOMO NON ERA NUVOLE

\rightarrow "Modello ATOMICO NUCLEARE"

SCOPERTA DEL NEUTRONE: CHADWICK (1932)

neutrone: - fa coppia con i protoni e ne ha sim. massa
- ha carica neutra
 \downarrow
($1,67 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$)

Quindi:

$$V_{\text{nucleo}} = 10^{-15} \text{ m}$$

$$V_{\text{atomo}} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$\rho_{\text{nucleo}} = 10^{11} - 10^{16} \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{atomo}} \approx \dots \text{ g/cm}^3$$

Atomo \rightarrow NEUTRO poiché

$$N^{\circ} \text{ protoni} = N^{\circ} \text{ elettroni}$$

$$\downarrow \quad \downarrow$$
$$\text{CARICA } +1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} ; -1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

■ FENOMENO DELLA RADIOATTIVITÀ

- Elementi stabili \rightarrow no trasf.
- Elementi instabili \rightarrow si trasf. \rightarrow Elementi stabili + radiazioni
 \hookrightarrow (segue la conservazione massa/energia)

RADIAZIONI:

- Alfa (He^{2+}) $\Rightarrow \alpha$
- Beta (e^-) $\Rightarrow \beta$ raggi γ (ionizzanti)
- Gamma (fotoni) $\Rightarrow \gamma$ (\rightarrow radiazione elettromagnetica \rightarrow raggi \times)

Le prime due vengono derivate da particelle cariche + o -.

■ Massa Atomica:

Es. Fluoro \rightarrow n° 9 Tav. periodica

protoni = 9 \swarrow

neutroni = 10

massa atomica = 19

peso atomico = 19 \cdot $1,67 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}$

\downarrow
ma.

\downarrow
massa prot./neut.

■ Date le dimensioni piccolissime degli atomi servono
unità di misura adatte a PESARE e CONTARE:

- u, una \rightarrow unità di massa atomica, ovvero $\frac{1}{12}$ della massa
di un isotopo 12 del carbonio, con 6 neutroni nel nucleo

$$= \text{n° massa atomica} \cdot \frac{1}{12} \text{ massa carbonio 12}$$

■ Numero di Avogadro = numero esatto di atomi contenuti in
12g. di isotopo 12 del carbonio: $6,02 \cdot 10^{23}$
 \downarrow
specie in
 \downarrow

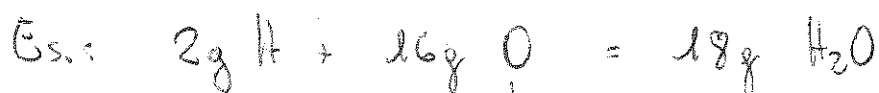
■ Mole (mol): = quantità di materia che contiene

- mol e^- = $6,02 \cdot 10^{23}$ elettroni n.A. (numero di Avogadro) particelle

- mol H = $6,02 \cdot 10^{23}$ atomi di idrogeno

- mol H_2O = $6,02 \cdot 10^{23}$ molecole di acqua

Quindi la mole è una QUANTITÀ DI MATERIA UNIVUCA, ma
mole = di sostanze diverse = diversi pesi/masse.



La massa di una mole di atomi di un elemento è numericamente uguale alla massa atomica relativa di quell'elemento.

■ SCRITTURA TECNICA ATOMI:

① NUMERO DI MASSA

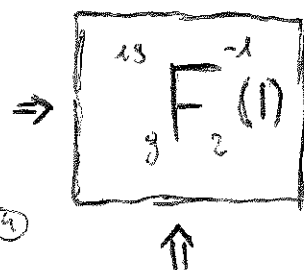
" ELEMENTO "

CARICA ③

(fase) ⑤

NUMERO DI ATOMI ④

② NUMERO ATOMICO



Es.: Fluoro

Es.: Acqua



①



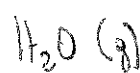
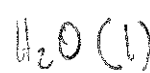
②



③



④



⑤

MECCANICA QUANTISTICA e STRUTTURA ATOMICA

- Allotropia: proprietà di un elemento di esistere in forme diverse
 - carbonio (diamante, grafite, nanotubi, fullerene)
 - ossigeno (O_2 , O_3)
 - fosforo (bianco, P_4), (rosso, polimerico, P_n)
 - uranio (α , ortorombico; β , tetragonale; γ , cubico)

Questa proprietà si riferisce strettamente alla natura/struttura dei legami chimici esistenti tra atomi dello stesso tipo.

NON va confusa con i diversi STATI FISICI.

L'allotropia si riferisce a elementi puri, mentre il

POLIMORFISMO indica che un composto solido può presentare

↓ più forme cristalline: carbonato di calcio, $CaCO_3$

- aragonite
- calcite
- birchite

Due forme polimorfiche si distinguono per le interazioni (legami deboli) tra le molecole che lo compongono.

- Fotone: pacchetto indivisibile di energia elettromagnetica

- luce rossa \rightarrow composta da fotoni con energia x
- luce blu \rightarrow composta da fotoni con energia nx , $n > 1$
- luce viola \rightarrow composta da fotoni con energia mx , $m > n$

- EFFETTO FOTOELETTRICO: emissione di elettroni dalla superficie di un metallo illuminato da luce monocromatica

Gli elettroni necessitano di una radiazione con frequenza abbastanza alta da consentirgli un "salto energetico"

- RADIAZIONE ROSSA :

- BASSA intensità \rightarrow NO STRAPPO
- ALTA intensità \rightarrow NO STRAPPO

- RADIAZIONE BLU :

- BASSA intensità \rightarrow SI STRAPPO
- ALTA intensità \rightarrow SI STRAPPO

Se la radiazione incidente ha frequenza inferiore (ν) a una minima necessaria (ν_0) non si ha emissione di elettroni.

Aumentando l'ampiezza e l'intensità della radiazione non si ottiene il rilascio elettronico desiderato



EINSTEIN : "La radiazione elettromagnetica propaga energia attraverso pacchetti discreti chiamati fotoni, ognuno dei quali ha:



$$\text{energia} \leftarrow E = h \cdot \nu \rightarrow \text{frequenza}$$

\downarrow costante di Planck "

Solamente determinate radiazioni, con abbastanza energia, riusciranno ad estrarre elettroni.

■ PARADOSSO DELLA STABILITÀ DELL' Atomo

■ COMPORTAMENTI DELLA PARTICELLA :

- Corpuscolare \rightarrow oggetti macroscopici
- Ondulatorio \rightarrow oggetti microscopici

■ SPETTRI ATOMICI DI EMISSIONE

Se si eccita un elemento chimico questo emette luce. Ora la luce viene fatta passare in mezzo a un prisma che la scompone nelle lunghezze d'onda componenti (λ)

→ righe isolate di colori diversi CARATTERISTICHE DELL'ELEMENTO

Quindi elementi diversi = spettri d'emissione (e d'assorbimento)

• idrogeno, • mercurio, • neon diversi

Eseguendo l'opposto, ovvero facendo passare un fascio di luce bianca (tutte le " λ ") attraverso un campione di un elemento e diffondendolo con un prisma otterremo lo spettro d'assorbimento → righe nere su sfondo colorato

Infine, sovrapponendo i due spettri si osserverà la loro complementarità, perciò ogni elemento emette e assorbe le stesse " λ "

■ ZONE ORBITALI (Atomo di BOHR)

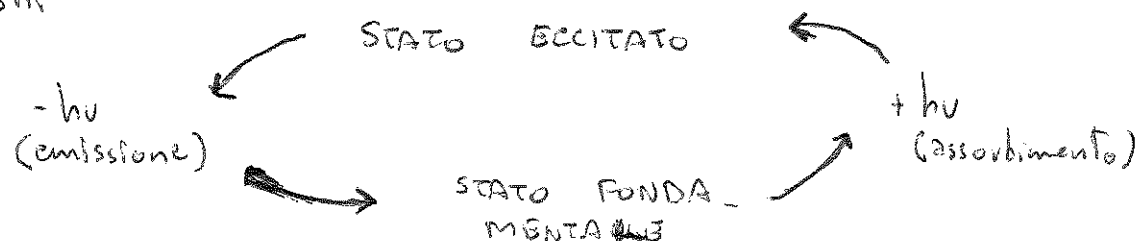
Gli elettroni si muovono attorno all'atomo seguendo delle

ORBITE DISCRETE caratterizzate da un suo specifico livello energetico
↳ distanza diversa = diversa energia

- Sempre l'elettrone ruota attorno al nucleo in orbite discrete chiamate: STATI STAZIONARI, ad ognuno è associato un numero quantico $n(1, 2, 3, \dots)$ e si può trovare:
 - RAGGIO ORBITA: $r = n^2 \cdot 53 \text{ pm}$ ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$)
 - ENERGIA del LIVELLO: $E = -R_H/n^2$ con $R_H = E_0 = \dots 218 \cdot 10^{-20} \text{ J/e}^-$ ($1312 \text{ KJ/mol} \cdot e^-$)

Per $n \rightarrow \infty$, $E = 0$ (ATOMO ESPULSO DAL NUCLEO)

- Per assorbimento di energia elettromagnetica l'elettrone può PASSARE ad uno stato stazionario $n_2 > n_1$ al quale appartengono **SOLO** se il fotone incidente ha $h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$
- Quando l'elettrone torna allo STATO FONDAMENTALE emette il fotone ad energia $E = h\nu$ che sarebbe ΔE degli stati stazionari coinvolti



- I limiti del modello atomico di Bohr si riscontrano come:
 - non è in grado di spiegare gli spettri degli atomi polielettronici
 ↑ con successo ha comunque interpretato quello di Idrogeno
 - DIFETTO FONDAMENTALE: attribuisce all'elettrone un comportamento classico e deterministico

■ ONDE

- Einstein: "la luce ha un comportamento sia ondulatorio che corpuscolare (fotone)"
- de Broglie: "la materia ha un comportamento sia ondulatorio che corpuscolare"
- PARAMETRI CARATTERISTICI:

AMPIEZZA: spostamento del massimo dell'oscillazione della condizione di assenza di perturbazione

LUNGHEZZA D'ONDA: distanza tra due massimi (o minimi) successivi
 Si misura in metri m

FREQUENZA: n° massimi (o minimi) che passano per un determinato punto in ogni secondo (dimensioni $\rightarrow s^{-1}$)

Velocità: $c = \lambda \cdot \nu$

Secondo la fisica classica l'energia di un'onda è direttamente proporzionale ad A^2 quindi, essa, è un flusso continuo di energia

■ INTERFERENZE

- Costruttive: onde in fase \rightarrow + Ampiezza \rightarrow + energia
- Distruttive: onde non in fase \rightarrow - Ampiezza \rightarrow - energia

■ ONDE STAZIONARIE

de Broglie associa l'elettrone a un'onda stazionaria localizzata attorno al nucleo dell'atomo $\Rightarrow 2\pi r = n\lambda$;

Ogni particella di materia con quantità di moto pari a "p" mostra un comportamento ondulatorio,

$$\Rightarrow \lambda = h / p$$

L'elettrone "fuori dell'atomo" \rightarrow natura corpuscolare
"dentro l'atomo" \rightarrow natura ondulatoria

■ MECCANICA ONDULATORIA E DUALISMO ONDA PARTICELLA

Postulato di de Broglie: = la MATERIA DEVE possedere oltre alle caratteristiche corpuscolari anche le proprietà ondulatorie.

$$\begin{cases} E = h\nu & (\text{Planck-Einstein}) \\ E = mc^2 & (\text{Einstein}) \end{cases} \Rightarrow E = mc^2 = h\nu = h \cdot c / \lambda$$
$$\rightarrow \boxed{\lambda = h / (m \cdot v)}$$

Questa formula rappresenta un elettrone in movimento fuori dell'atomo

■ ONDA DI PROBABILITÀ

L'Ampiezza dell'onda di un oggetto possedente quantità di moto " p " è proporzionale alla probabilità di trovarlo in una determinata zona dello spazio.

La PROBABILITÀ sostituisce il concetto di conoscenza esatta della posizione di un oggetto materiale

⇒ PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE DI HEISENBERG

Tale principio si applica però solo al campo microscopico perché la quant. di moto " p " non risulta trascurabile, come invece è a livello di campo macroscopico

Gli elettroni non possono essere descritti con precisione indefinita, quindi:

Funzione Ψ (psi) = "equazione di Schrödinger"

è un'equazione d'onda, descrive gli elettroni in un atomo come ONDE MATERIALI TRIDIMENSIONALI STAZIONARIE; Matematicamente:

$$\left[\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{d^2 \Psi}{dy^2} + \frac{d^2 \Psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m(E-V)}{h^2} \cdot \Psi = 0 \right]$$

→ = onde che vibrano in una det. regione dello spazio, la loro Ampiezza non dipende dal Tempo → se non incontrano ostacoli dà origine a stati STAZIONARI, ovvero di ENERGIA COSTANTE

L'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER descrive quindi la probabilità dell'elettrone di trovarsi e occupare una certa zona di spazio. Questa probabilità, in termini di spazio, si chiama ORBITALE.

Nell'eq. di Schrödinger la quantizzazione degli stati accessibili all'elettrone è descritta non da un singolo numero quantico, ma da più numeri quantici.

NUMERO QUANTICO	SIMBOLO	SIGNIFICATO FISICO	VALORI POSSIBILI
• principale (n)	②	① dimens. orbitale, ② energia elettrone	1, 2, 3, ...
• secondario (l)	●	forma dell'orbitale	numero intero $0 \leq l \leq n-1$
• magnetico (m_l)	●	orientam. dell'orbit. nello spazio	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm l$
• di spin (m_s)	●	sens. di rotazione	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

Gli ORBITALI vengono descritti dai primi tre $\Rightarrow n, l, m_l$;
mentre gli ELETTRONI dal quarto (di spin) $\Rightarrow m_s$

SIGNIFICATO FISICO DELL'ORBITALE (Ψ_{n,l,m_l})

- L'orbitale è la funzione d'onda $\Psi_{n,l,m}$ che rappresenta lo stato fisico quantistico dell'elettrone nell'atomo
- Il quadrato della funzione, $\Psi_{n,l,m}^2$, è legato alla densità di probab. di trovare l'elettrone in un certo spazio \rightarrow identifica la forma
- A^2 di Ψ è prop. alla probabilità di trovare il fotone in quel punto

Conseguenza: $0,53 \text{ \AA}$ è la distanza più prob. a cui può trovarsi e.

■ PROPRIETÀ MAGNETICHE:

Derivano dallo spin elettronico, infatti l'elettrone, che è una particella carica, può ruotare su se stesso in due versi diversi. Ognuno di questi versi provocherà un campo MAGNETICO $\rightarrow m_s = -\frac{1}{2}$ e $m_s = +\frac{1}{2}$

- ORBITALE SFERICO

Le dimensioni e i
valori energetici degli
orbitali crescono al
crescere di n

$$Z_{\text{eff}}(3s) > Z_{\text{eff}}(3p) > Z_{\text{eff}}(3d) \quad (\Rightarrow) \quad E_{(3s)} < E_{(3p)} < E_{(3d)}$$

■ PROPRIETÀ PERIODICHE DEGLI ELEMENTI

Z_{eff} determina diverse proprietà, quali:

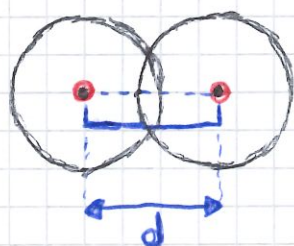
- Dimensioni dell'atomo \rightarrow raggio atomico
- Energia di ionizzazione $\rightarrow E_i$ oppure IE
- Affinità elettronica $\rightarrow EA$ oppure AE

Variazioni di Z_{eff} :

- Aumenta lungo un Periodo \rightarrow
- Varia di poco lungo il Gruppo \downarrow

▲ RAGGIO ATOMICO:

È la metà della distanza di avvicinamento tra due atomi dello stesso elemento in una molecola o in un cristallo metallico



$$r_A = \frac{1}{2} d, \text{ in generale } r_A \propto n^2 / Z_{eff}$$

Es: per H-H: $d = 74 \text{ pm}$, $r_A = 37 \text{ pm}$

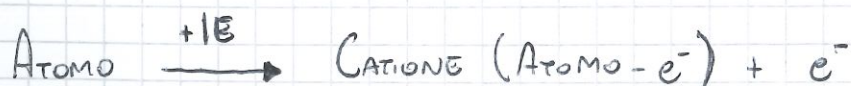
- r_A diminuisce lungo periodo \rightarrow
- r_A aumenta lungo gruppo \downarrow

I r_A di CATIONI e ANIONI variano diversamente:

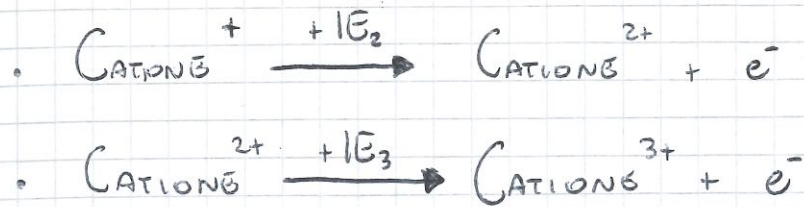
- CATIONE = ATOMO - e^- , $r_{A(\text{catione})} \ll r_{A(\text{atomo})}$
- ANIONE = ATOMO + e^- , $r_{A(\text{anione})} \gg r_{A(\text{atomo})}$

▲ ENERGIA DI IONIZZAZIONE

È la minima quant. di energia necessaria per rimuovere un e^- da un atomo nello stato fondamentale:



Esistono anche l'energia di seconda e terza ionizzazione (IE_2, IE_3):



Da ricordare: $IE_3 > IE_2 > IE_1$... e inoltre:

- IE AUMENTA molto lungo il periodo
- IE DIMINUISCE poco lungo il gruppo

▲ AFFINITÀ ELETTRONICA

È la quant. di energia che un atomo libero allorché cattura un elettrone che si trova a distanza infinita con valore "0" di energia cinetica. (AE)

- AE aumenta, in |...|, lungo il periodo
- AE diminuisce poco lungo il gruppo

■ LEGAMI CHIMICI

Nei legami chimici prendono parte solo gli elettroni di valenza, ovvero gli e^- presenti nei gusci più esterni, detti gusci di VALENZA.

TIPICI
DI
LEGAMI

- IONICO: nei **COMPOSTI IONICI** (sali, ossidi basici, idruri metallici)
- COVALENTE: negli **ELEMENTI (a)** e **COMPOSTI MOLECOLARI (b)**
- METALLICO: negli **ELEMENTI METALLICI**
- DI COORDINAZIONE: con gli **ELEMENTI DI TRANSIZIONE**

OGGETTO

- Solo i **GAS NOBILI** esistono in natura come ATOMI SINGOLI
- **METALLI**: **LEGAME METALLICO** (Fe, Cu, Pt, ...)
- **NON METALLI (a)**: esistono in natura come **MOLECOLE** (O_2, N_2, H_2, \dots) con **LEGAME COVALENTE**

OGGETTO

- **IONICI**: **LEGAME IONICO**; porta a CRISTALLO IONICO
- **MOLECOLARI (b)**: **LEGAME COVALENTE**; porta a MOLECOLA

■ REGOLA DELL'OTTETTO

A prescindere dalla tipologia di legame, quando due o più atomi si legano tra loro ridistribuiscono gli elettroni in modo che ognuno abbia nel suo guscio di valenza otto elettroni.

Ovviamente H potrà avere massimo due e nel guscio di valenza

■ LUNGHEZZA DI LEGAME

È la distanza media tra gli atomi coinvolti nel legame. Questo è \neq della somma dei raggi atomici

- Decresce lungo il periodo
- Cresce lungo il gruppo

▲ ORDINE DI LEGAME

È il numero di coppie di elettroni condivisi tra due atomi
 $\rightarrow > \text{ordine di legame} = < \text{distanza di legame}$

▲ ENERGIA DI LEGAME

È l'energia che si deve fornire a un legame per romperlo
Questa decresce all'aumentare del numero quantico principale

■ LEGAME IONICO

Prevede la cessione di elettroni da un elemento all'altro con conseguente formazione di ioni: cationi e anioni. Es.:



Secondo l'analisi energetica questo composto, come NaCl..., non dovrebbe combinarsi spontaneamente a partire dai singoli elementi:

$AE_{F^-} < IE_{K^+}$ quindi dovrebbe essere "endoeergonico"

Invece, nella realtà, la reazione è esotermica:

ENERGIA di STABILIZZAZIONE ELETTROSTATICA = ENERGIA RETICOLARE

Il potassio (K) perdendo un elettrone completa l'ottetto esterno, relativo all'Argon (Ar), mentre il Fluoro (F) completerà a sua volta il suo, relativo al Neon (Ne).

■ LEGAME COVALENTE

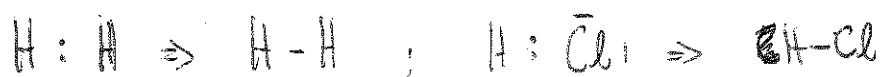
È un legame direzionale e porta alla formazione di molecole. Viene descritto tramite diverse teorie:

Teoria di Lewis

Teoria V.B.

Teoria O.M.

Secondo la seguente gli atomi condividono una o più coppie di elettroni di valenza realizzando l'ottetto, riempendo lo strato:



- sovrapposizione orbitali s \rightarrow H-H
- sovrapposizione orbitali p \rightarrow F-F, O=O \Rightarrow CONDIVISIONE PARITETICA
- sovrapposizione tra orbitali p e s \rightarrow HF \Rightarrow CONDIVISIONE NON PARITETICA

Come si quantifica questa disparità?

▲ ELETTRONEGATIVITÀ

È la tendenza di un atomo ad attrarre verso di sé gli elettroni del legame covalente. Elettronegatività di A (x_A), di B (x_B) data:

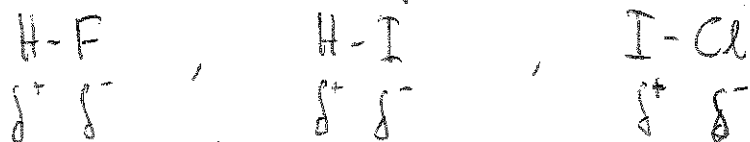
$$\Delta = \Delta E_{AB} - \sqrt{\Delta E_A \cdot \Delta E_B} , x_A \text{ proporzionale a } \frac{1}{2}(\Delta E_A + E I_A)$$

Tanto è maggiore la differenza Δx ($x_A - x_B$) tra due atomi quanto è MAGGIORE:

- la separazione di carica δ
- la % di legame ionico
- la polarità μ del legame

Il legame covalente si distingue in Puro o Polarizzato

Caratterizzato dalla presenza di un dipolo elettrico (δ^+ , δ^-)



Esiste per un momento dipolare \Rightarrow $\begin{array}{c} \delta^+ \delta^- \\ \text{H}-\text{F} \\ \rightarrow \end{array}$; $\begin{array}{c} \delta^+ \delta^- \\ \text{H}-\text{I} \\ \rightarrow \end{array}$

In molecole polatomiche viene fatta somma dei vettori orientati per trovare la somma del momento dipolare

■ CARICA FORMALE

È la carica che l'atomo avrebbe se ogni coppia di elettroni di legame di una molecola fosse condivisa egualmente tra due atomi, ovvero tutti gli atomi avessero uguale elettronegatività.

Sono utili convenzioni ma non rappresentano le reali cariche atomiche.

\Rightarrow Elettroni di valenza - e^- di non legame - $\frac{1}{2}e^-$ condivisi di legame

La struttura di Lewis più rappresentativa possiede:

- cariche formali sugli atomi più vicini allo 0
- cariche negative posticinate sugli atomi più elettronegativi

■ LEGAME DATIVO

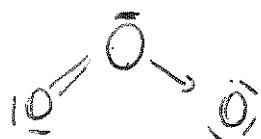
È un normale legame covalente ma i due e^- vengono forniti da uno solo dei due atomi. Il nostro atomo sarà DATORE nel primo caso o ACCETTORE nell'opposto. Il secondo, per lui sì che ci possa essere questo legame, deve avere un orbitale vuoto esterno.



■ RISONANZA

Talvolta non basta una singola struttura di Lewis per descrivere una molecola quindi si ricorre a "strutture limite" che rappresentano appunto le condizioni limite della situazione reale.

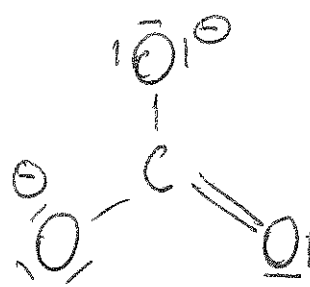
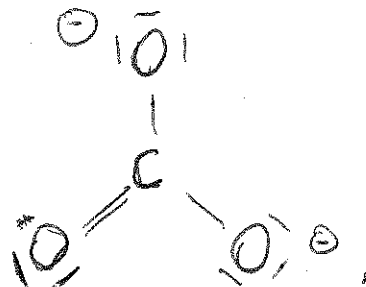
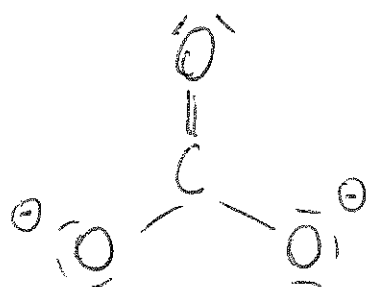
O_3



SO_2



CO_3^{2-}



⇒ BENZENE:

C_6H_6 , è un composto aromatico

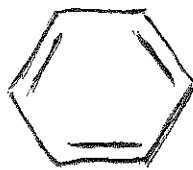
Ogni struttura presenta tre legami singoli C-C e tre doppi legami $C=C$, quest'ultimi sono posizionati diversamente nelle due strutture di Lewis.

I legami C-C sono lunghi 1.40 \AA , ovvero intermedi tra legame singolo e doppio, rispettivamente:

- $1,54 \text{ \AA}$,
- $1,34 \text{ \AA}$



+

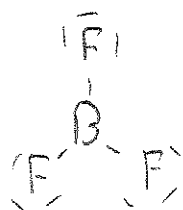


2

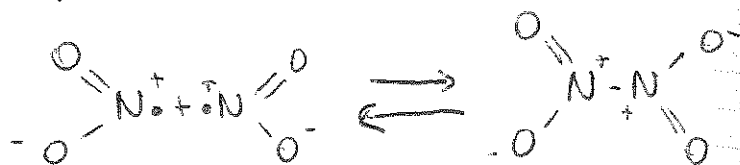


■ ECCEZIONI ALLA REGOLA DELL'OTTETTO

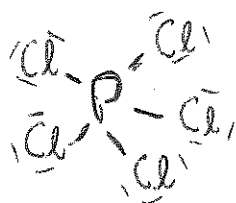
1) OTTETTI INCOMPLETI



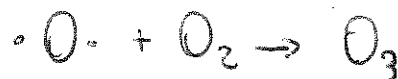
3) ECCEZIONI SARIATI E RADICALI



2) OTTETTI ESPANSI



Smog fotochimico:



■ VSEPR: Valence Shell Electron Pair Repulsion

(Qual è la geometria dei legami che uniscono i diversi atomi?)

La geometria è controllata dalla repulsione tra gli elettroni del guscio di valenza dell'atomo centrale:

si disporranno in modo da essere il più lontano possibile gli uni dagli altri

$$\bullet \text{ SN (numero sterico) = (n^\circ \text{ atomi legati all'atomo centrale}) + (n^\circ \text{ doppietti liberi at. cent.})$$

Esempi:

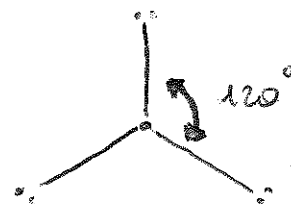
$$\bullet \text{ BeCl}_2: \text{SN}_{\text{BeCl}_2} = 2 + 0 = 2$$

quindi geom. lineare



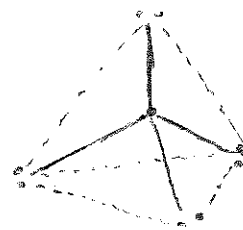
$$\bullet \text{ BCl}_3: \text{SN}_{\text{BCl}_3} = 3 + 0 = 3$$

quindi geom. Triangolare planare

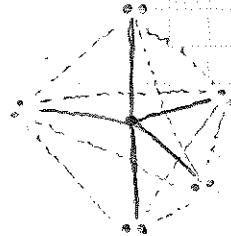


$$\bullet \text{ CCl}_4: \text{SN}_{\text{CCl}_4} = 4 + 0 = 4$$

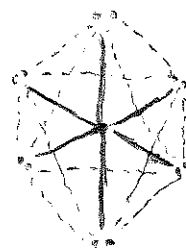
quindi geom. Tetraedrica



- PCl_5 : $SN_{PCl_5} = 5 + 0 = 5$
quindi geom. bipiramidale trigonale

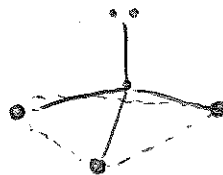


- SF_6 : $SN_{SF_6} = 6 + 0 = 6$
quindi geom. ottaedrica



Esempi con doppietti:

- NH_3 : $SN_{NH_3} = 3 + 1 = 4$
quindi geom. tetraedrica



- H_2O : $SN_{H_2O} = 2 + 2 = 4$
quindi geom. tetraedrica



"angolo"

■ LEGAMI DELOCALIZZATI

• Benzene, C_6H_6 : 

La figura precedente mostra come gli elettroni delocalizzati creino una "nuvola" elettronica attorno ai carboni

■ LEGAME METALLICO E SEMICONDUCTORI

Questo legame non è né ionico né covalente, ma un reticolo/struttura cristallina/2. In un cristallo metallico è come se gli atomi perdessero gli elettroni di valenza: questi vengono distribuiti in una "nuvola" sugli orbitali estesi all'intero cristallo.

Possiamo immaginarlo come un reticolo di ioni positivi con e^- attorno; questi orbitali sono numerosi e il ΔE tra questi è piccolissimo:

da queste due caratteristiche derivano le proprietà tipiche dei metalli. Poiché è piccolo l'BI più sarà levante la formazione delle strutture

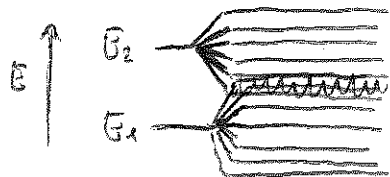
■ PROPRIETÀ FISICHE DEI METALLI

- Luccenterza
- Conducibilità Termica
- Conducibilità elettrica
- Malleabilità
- Durezza

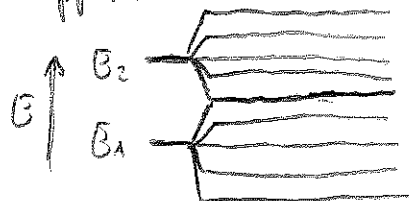


Voltage applicato \rightarrow accelerazione $e^- \rightarrow$ $\rightarrow E$ e^- verso campo elettrico \rightarrow corrente

METALLI CONDUTTORI



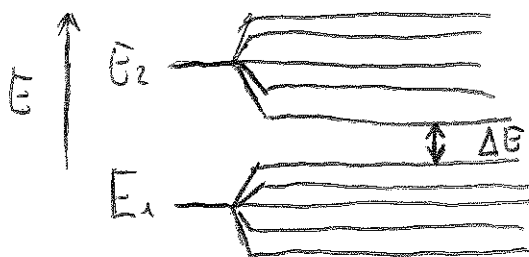
oppure



$$\Delta E \rightarrow 0 = E_2 - E_1 \rightarrow 0$$

$$= E_2 \rightarrow E_1$$

SEMICONDUCTORI



$$\Delta E \neq 0 \Rightarrow 50 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} < \Delta E < 150 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$$

quindi i semiconduttori sono
parzialmente isolanti

Inoltre la capacità di un semiconduttore di condurre elettricità è influenzata e indotta da piccole quantità di impurezze atomiche. Il processo di aggiunta di queste piccole impurezze è chiamato drogaggio.

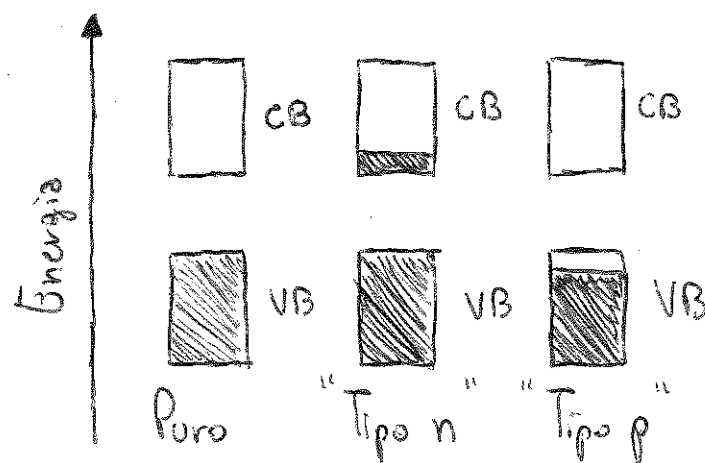
■ DROGAGGIO

Prendiamo ad esempio semiconduttori al silicio:

- Aggiungiamo Arsenico (As) con $+1 e^-$ di valenze rispetto al Silicio (Si).
Ora il materiale sarà un semiconduttore di "tipo n" (= negativo) e la sua conducibilità elettrica aumenterà

Ora invece facciamo l'opposto:

- Aggiungiamo Gallio (Ga) con $-1e^-$ di valenza rispetto a Silicio (Si).
Il materiale sarà un semiconduttore di "Tipo p" (= positivo) e la conducibilità elettrica diminuirà



Invece adesso ipotizziamo di accostare e porre a stretto contatto un semiconduttore "Tipo p" e uno "Tipo n", la situazione che si verrà a creare sarà di equilibrio e si genererà una differenza di potenziale nell'interfase, durante lo scambio delle cariche.

■ La LEGA

Una lega è un materiale che contiene più di un elemento e possiede le caratteristiche proprietà dei metalli. La sua formazione è uno dei metodi principali per modificare le proprietà dei elementi metallici puri. Si dividono in:

- ① soluzioni solide, ② leghe eterogenee, ③ composti intermetallici

- Le prime 2 loro volta si suddividono in sostituzionali ed interstiziali a seconda del Δr_a degli atomi coinvolti. Se il Δr_a è piccolo gli atomi dell'elemento presente in minor quantità sostituiranno nel reticolo quelli del solvente mentre, se Δr_a è grande, allora questi si interstiziano nelle posizioni interstiziali ("buchi").

Tipicamente non-metalli

- In una lega eterogenea i componenti non sono dispersi in modo uniforme, ad esempio in un acciaio temprato perlitico sono presenti due fasi distinte su scala alterni. Le proprietà di queste leghe non dipendono solo dalla composizione ma anche dal modo in cui il solido è formato dalla miscela fusa.
- I composti intermetallici sono leghe omogenee formate da elementi presenti in rapporti definiti. Per citarne alcuni: CuAl_2 , Ni_3Al , Cr_3Pt .

Esistono infine leghe a memoria di forma, ovvero che "ricordano" la disposizione cristallina iniziale e che si riformano velocemente in certe condizioni di temperatura: questo perché sono costituite da cristalliti, i quali, ad una certa " T ", sono forzati in una particolare conformazione per un rispetto agli altri.

■ STATO GASSOSO

È caratterizzato dal non avere né forme né volume propri. Il volume di un gas è messo in relazione al numero di moli n e quindi ne è direttamente proporzionale. ($V \propto n$)

La pressione invece viene definita come la forza per unità di area che il gas esercita sulle pareti del contenitore. ($P_{tot} = F_{tot} / A_{tot}$).

Per volume-moli avremo la legge di Avogadro, mentre per la pressione dobbiamo anzitutto

- Legge di Boyle: in questa " $V \propto \frac{1}{P}$ " e " $P \cdot V = C_0$ " ^{costante}
- Legge di Charles: in questa " $V \propto T$ " e " $V_f = V_i (1 + \alpha \cdot \Delta T)$ "
- Legge dei Gas Ideali: combinando le precedenti, " $PV = nRT$ "
- Legge di Avogadro: a cond. norm. (0°C , 1 atm) 1 mol occupa 22,4 L

Ora, partendo da unità di misura, osserviamo:

Volume $\rightarrow V = [L] = \text{litri}$

Pressione $\rightarrow P = \{[atm] = [Pa] = [N/m^2]\}$

Temperatura $\rightarrow T = \{[^\circ C] = [K]\}$

• Equivalenze:

$$P \leftrightarrow 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr} = 101,325 \text{ kPa}$$

$$T \leftrightarrow 0 \text{ K} = -273,15^\circ \text{C}, \quad 273,15 \text{ K} = 0^\circ \text{C}$$

• Condizioni esterne:

- Condizioni normali (c.n.) $\rightarrow T = 0^\circ \text{C}, \quad P = 1 \text{ atm}$

- Condizioni standard (c.s.) $\rightarrow T = 25^\circ \text{C}, \quad P = 1 \text{ atm}$

• Legge di Dalton: $P_{\text{tot}} = P_1 + P_2$ dove $P_{1,2} = X_{1,2} \cdot P_{\text{tot}}, \quad X_{1,2} = \frac{n_{1,2}}{n_{\text{tot}}}$

\swarrow in miscela di gas

\swarrow pressioni parziali

■ TEORIA CINETICA DEI GAS

Questa teoria identifica le ragioni molecolari che stanno alla base della legge dei gas ideali, essa afferma:

- ① Un gas è costituito da moltissime particelle il cui volume è \ll a quello disponibile
- ② Le particelle sono in moto costante, uniforme, casuale e con una certa velocità
- ③ Le particelle collidono con le pareti del contenitore e fra di loro con urti elastici. Con questi posso acquistare o cedere energia ma E_{tot} resta costante
- ④ Le particelle (tante che per gli urti in tempo infinitesimale) non interagiscono tra loro né con le pareti del contenitore in cui il gas è confinato.

Costante dei Gas: **R**

$$0,08206 \quad (\text{L} \cdot \text{atm}) / (\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$* \quad 8,314 \quad (\text{J}) / (\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$* \quad " \quad (\text{m}^3 \cdot \text{Pa}) / (\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$62,36 \quad (\text{L} \cdot \text{Torr}) / (\text{mol} \cdot \text{K})$$

* Unità del S.I.

La pressione dipende dalla densità di urti tra particelle nel minor volume possibile, la temperatura invece è \propto energia cinetica e quindi a massa e velocità delle particelle:

$$E_c = \frac{1}{2} N_A m \cdot \bar{u}^2 = \frac{3}{2} RT \quad \text{per 1 mol di particelle}$$

$$\rightarrow E_c = \frac{1}{2} m \cdot \bar{u}^2 = \frac{3}{2} kT \quad \text{per 1 singola particella}$$

costante di Boltzmann $[k] = [R] / [N_A]$

■ Gas Reali

Per una mole di gas reale ($n=1$) il rapporto " $\frac{PV}{RT}$ " è uguale a uno, 1. Questa caratteristica inizia a sparire, ed appaiono le prime deviazioni del perfetto, a pressioni elevate ($> 10 \text{ atm}$)

- Equazione di Van der Waals dei gas reali:

$$\overbrace{\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right)}^{\text{fattori correttivi}} (V - nb) = nRT$$

Questi nuovi fattori tengono conto delle forze attrattive e/o repulsive tra particelle di un gas in relazione alla distanza.

■ Stato o Fasi Liquide

Una fase chimica è una regione di materia distinta dalle altre da una superficie di separazione e caratterizzata da composizione chimica e proprietà fisiche uniformi.

- Cosa determina una determinata fase? \rightarrow I legami intermolecolari. Insieme a queste è rilevante anche il bilancio tra energia cinetica e le energie di attrazione. Ad esempio sostanze gassose avranno interazioni intermolecolari più deboli di quelle liquide.

- Si conoscono 4 tipi di forze attrattive intermolecolari:
 - forze ione-dipolo,
 - forze dipolo-dipolo,
 - legami idrogeno,
 - forze di London.
- ⇒ Hanno tutte natura elettrostatica
- Queste forze influenzano:

Tensione di vapore e Temperatura di ebollizione

Le interazioni si ordinano

- | | | |
|---------------|-------------------------|-----------------------------------|
| ① ione-ione | ③ dipolo-dipolo | ⑤ dipolo indotto - dipolo indotto |
| ② ione-dipolo | ④ dipolo-dipolo indotto | |

① ----- ② ----- ③ ----- ④ ----- ⑤

+ forte
→
 - forte

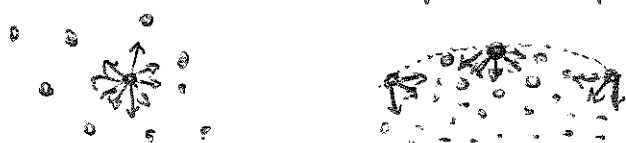
Nello stesso modo si ordinano lo stato fisico (solido → gas) e la temperatura/punto di ebollizione (alto → basso).

- Ione-dipolo ⇒
- Dipolo-dipolo
- Forze di London ⇒
- Legame ad idrogeno* ⇒

* Una caratteristica del legame a idrogeno è che è più comune nel liquido che nel solido ed è per questo che $d_{H_2O(l)} > d_{H_2O(s)}$ ⇒ il ghiaccio galleggia.

■ ALCUNE PROPRIETÀ DEI LIQUIDI

- Viscosità: ($\propto \frac{1}{T}$) è collegata alla facilità con la quale le molecole singole del liquido possono muoversi l'una sull'altra.
- Tensione superficiale: ($\propto \frac{1}{T}$) è dovuta allo squilibrio delle forze attrattive intermolecolari. Le molecole interne vengono attratte da tutte le direzioni, mentre quelle superficiali solo da una.



La forza risultante porta le molecole superficiali ad impaccarsi e quindi tende a ridurre la superficie il più possibile.

■ PASSAGGI DI STATO

- Fase liquida \rightarrow Fase gassosa:

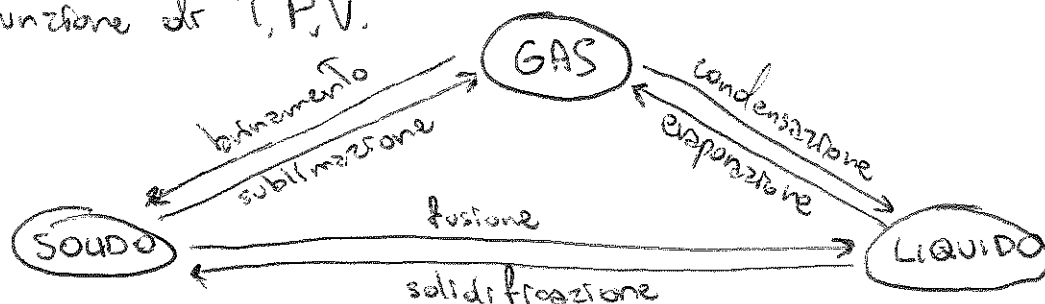
Meno a meno che T aumenta, aumenta anche l'energia cinetica K delle singole molecole; quando $K >$ forze di legame intermolecolari, allora la singola particella scappa e passa allo stato gassoso.

+ particelle scappano = + pressione di vapore

Questa pressione di vapore più aumenta più le aumenta la probabilità che una particella venga ricatturata dal liquido; questo porta ad un EQUILIBRIO DINAMICO

- Transizioni di Fase

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



- **Temperatura Critica**

È la temperatura massima alla quale un gas liquefa per variazioni positive di compressione

- **Pressione Critica**

È la pressione richiesta per indurre la liquefazione a questi valori di temperatura critica

Sostanze NON POLARI e a BASSO PESO MOLECOLARE hanno questi valori critici inferiori alle sostanze polari e ad alti pesi molecolari.

- **Punto Triplo**

Punto dipendente da pressione e temperatura specifico per ogni sostanza dove coesistono le tre fasi in equilibrio.

- **Punto Critico**

Punto dove una sostanza si presenta sotto forma di fluido supercritico con proprietà intermedie tra liquido e gas

- **Legge di Gibbs (regole delle fasi)**

Si applica per un sistema a variabili indipendenti (T e P)

r

$$V = C - f + 2$$

V = varianza

C = numero di specie indipendenti

f = numero delle fasi possibili

■ SOLIDI E COMPOSIZIONI

- Solidi cristallini: $\left\{ \begin{array}{l} \text{forma propria, incomprimibilità} \\ \text{struttura cristallina} \end{array} \right.$
- Solidi amorfi: $\left\{ \begin{array}{l} \text{forma propria, incomprimibilità} \\ \text{struttura amorfa} \end{array} \right.$

I primi (cristallini) possiedono atomi, ioni o molecole ordinati in una disposizione ben definita e hanno forme altamente regolari:

diamante \rightarrow covalente, cloruro di sodio \rightarrow ionico, glucosio \rightarrow molecolare.
Questi solidi hanno temperatura di fusione ben precisa e determinata dalle rotture dei legami che contengono le particelle nel reticolo cristallino.

I secondi (amorfi) non possiedono particelle come atomi, ioni e/o molecole ordinati in una struttura, pertanto non sono regolari e sono formati da molecole che, in miscela, non si impacchettano bene.

Come esempi comuni abbiamo la gomma e il vetro, inoltre la temperatura non si chiama "di fusione" ma di "Transizione vetrosa (T_g)" proprio per l'irregolarità dei legami del solido.

A differenza che nei liquidi e nei gas, le particelle, nello stato/fase solida, non possiedono moto traslazionale ma sono dotate di moto vibratorio e moto oscillatorio attorno al nodo reticolare che occupano.

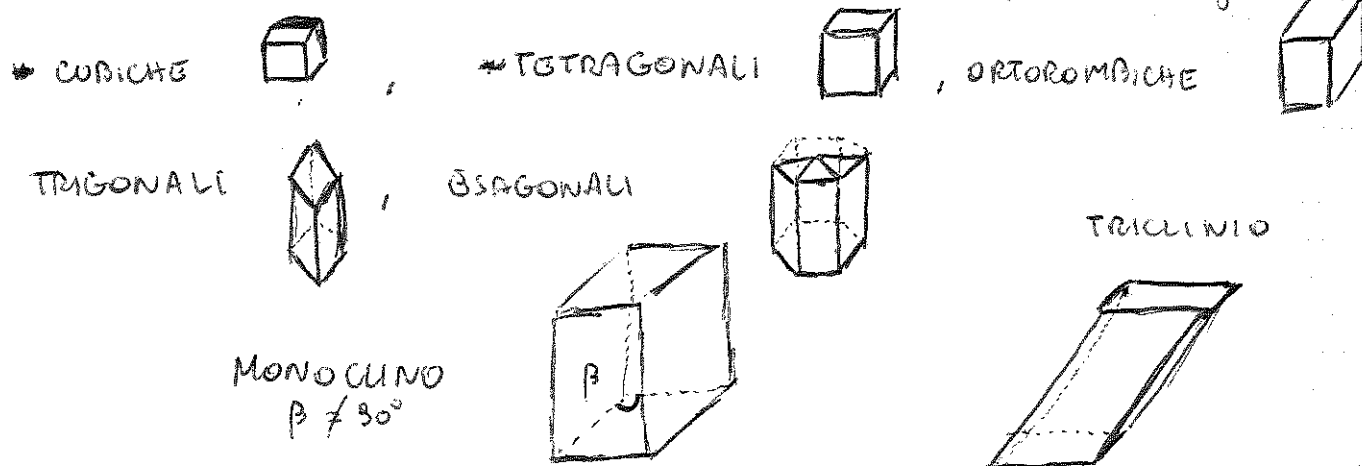
■ CRISTALLIZZAZIONE

Questa è un fenomeno spontaneo che porta alla ripetizione nello spazio tridimensionale della cella primitiva:

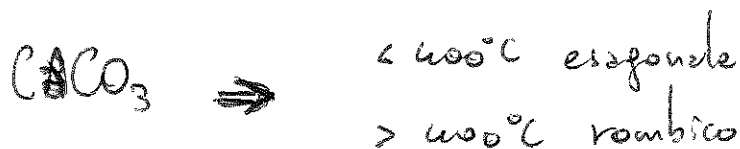
spontaneo, $>$ energia liquido \rightarrow $<$ energia solido

La cella primitiva (o elementare) può essere considerata il "mattoncino" cristallino che si dispone in un reticolo dove può essere chiamato "punto reticolare" se semplificato.

Queste celle primitive possono essere di molteplici tipologie:



Inoltre esiste il fenomeno del Polimorfismo, ovvero la possibilità, di un cristallo di un elemento, di essere composto da celle primitive diverse in base a delle condizioni esterne, es:



In generale possiamo affermare che, come per i liquidi, la temperatura di fusione dei solidi è direttamente proporzionale alla forza dei legami che li tengono assieme:

$$T_{\text{covalente}} > T_{\text{ionica}} > T_{\text{molecolare}} \Rightarrow T_{\text{SiO}_2} > T_{\text{NaCl}} > T_{\text{O}_2}$$

Abbiamo detto che i corpi in fase solida hanno estrema regolarità nella disposizione delle particelle nello spazio tridimensionale, ma c'è sempre un certo grado di disordine con impurità/distorsioni:

- Vacanza: assenza di una particella nella posizione dove dovrebbe stare,
 ↳ difetto in un metallo
- difetti interstiziali: una particella occupa una posizione diversa dalla sua
 ↳ difetti in un cristallo ionico.

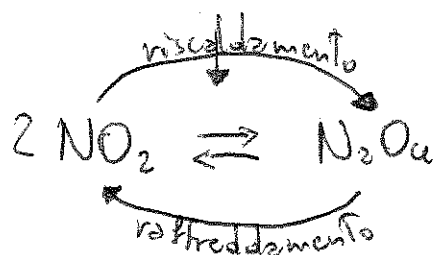
■ PRINCIPI GENERALI, BILANCI DI MASSA

Un equilibrio chimico si verifica quando reazioni opposte procedono alla stessa velocità: la velocità di formazione dei prodotti dei reagenti è uguale alla velocità con cui i reagenti sono formati dai prodotti.

• Reazione chimica:

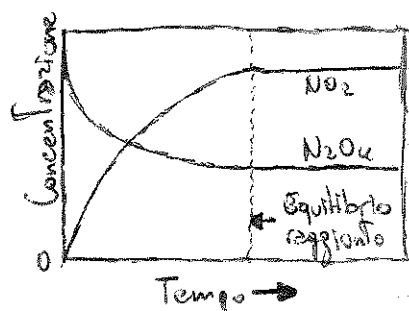


Es.:



Questa reazione si dice in equilibrio quando le due velocità di formazione si equivalgono:

$$v_f = v_r \Rightarrow k_f [N_2O_4] = k_r [NO_2]^2$$
$$\Rightarrow \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{k_f}{k_r} = \text{costante}$$



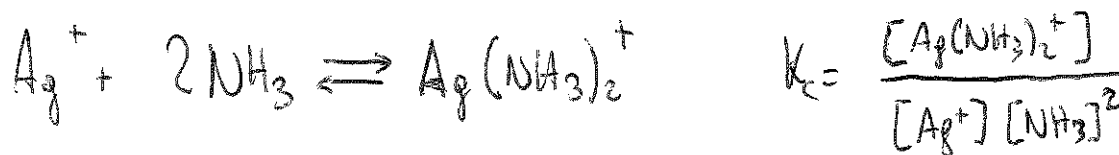
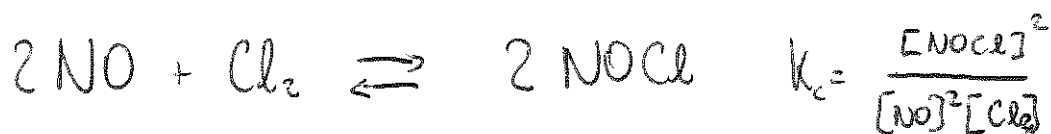
• Sistemi in equilibrio

- ① Non mostrano a livello macroscopico nessuna variazione misurabile
- ② Sono raggiunti attraverso variazioni spontanee
- ③ Mostrano un bilanciamento dinamico tra processo diretto e inverso che avvengono con la stessa velocità
- ④ L'equilibrio è raggiunto sia partendo dai reagenti sia partendo dai prodotti

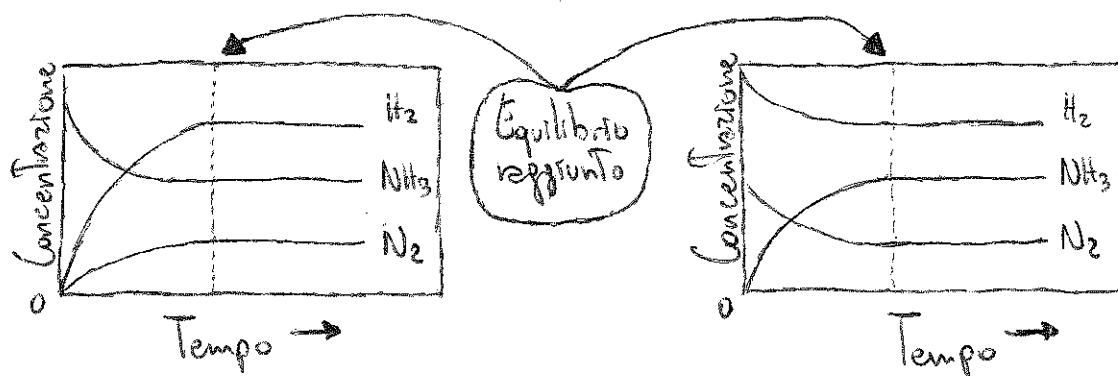
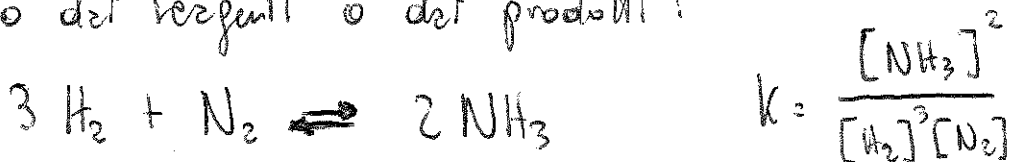
Nello stato di equilibrio di un sistema gassoso le pressioni dei componenti sono in un rapporto costante

Es.: $\frac{P_{N_2O_4}}{(P_{NO_2})^2} = K \rightarrow$ costante che dipende solo della Temperatura

Esempi di costanti di equilibrio "K":



In una reazione l'equilibrio può essere raggiunto da entrambe le parti, a partire o dai reagenti o dai prodotti:



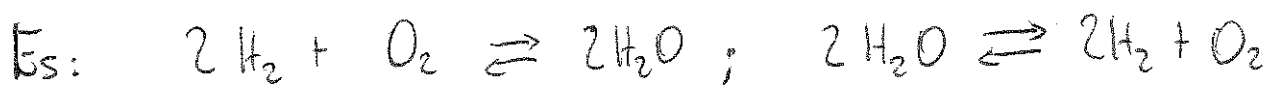
Inoltre per processi di equilibrio di componenti in fase gassosa (*):

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

In più possiamo dire che le leggi di equilibrio non sono influenzate dalla

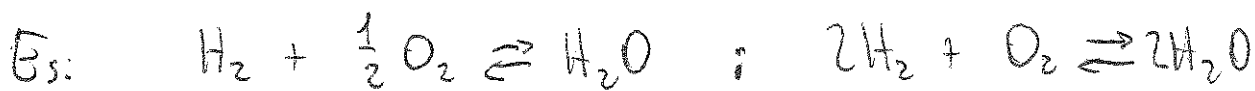
presenza nel sistema di altre specie o equilibri simultanei. Le singole costanti "K" mantengono il loro valore \Rightarrow indipendenti dalla presenza di altri gas.

■ Relazioni tra espressioni.



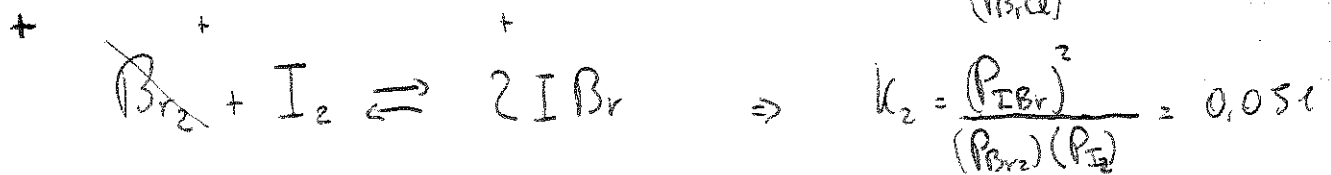
$$\frac{(P_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(P_{\text{H}_2})^2 (P_{\text{O}_2})} = K_1 \quad ; \quad \frac{(P_{\text{H}_2})^2 (P_{\text{O}_2})}{(P_{\text{H}_2\text{O}})^2} = K_2$$

Il valore della reazione inversa è il reciproco ($K_1 = \frac{1}{K_2}$) della reazione diretta.



$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} (P_{\text{O}_2})^{\frac{1}{2}}} = K_3 \quad ; \quad \frac{(P_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(P_{\text{H}_2})^2 (P_{\text{O}_2})} = K_1$$

K è elevato ad un esponente uguale al fattore di moltiplicazione: $K_3 = (K_1)^{\frac{1}{2}}$



$$\left(\frac{(P_{\text{IBr}})^2 (P_{\text{Cl}_2})}{(P_{\text{BrCl}})^2 (P_{\text{I}_2})} = K_3 = K_1 \cdot K_2 = 0,023 \right.$$

Es:

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

$$(*) \quad \frac{(RT[C])^c (RT[D])^d}{(RT[A])^a (RT[B])^b} = K_p \Rightarrow \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_p (RT)^{+a+b-c-d}$$

$$K_c = K_p (RT)^{\frac{1}{RT} (+a+b-c-d)} = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n}, \quad \Delta n = a+b-c-d$$

■ DIREZIONE DI EVOLUZIONE DEL SISTEMA

$$\frac{(P_c)^c (P_d)^d}{(P_a)^a (P_b)^b} = K(T)$$

;

$$Q = \frac{P_c^c P_d^d}{P_a^a P_b^b}$$

P = pressioni all'equilibrio

;

P = pressioni istantanee

Abbiamo quindi che:

- $Q \neq K$ quando (*) NON è in equilibrio
- K dipende solo della temperatura quindi $\forall T_1, T_2 \dots \exists K_1, K_2 \dots$ (NO $K(T)$)
- Q varia nel tempo quindi $Q(t)(\text{tempo}) \rightarrow K_{\text{equilibrio}}$ per (*) \rightarrow equilibrio

tempo

■ CINETICA CHIMICA

Riguarda quelle branche della chimica che studia la velocità di reazione e i fattori che la influenzano. Il suo campo di studio si estende anche ai meccanismi implicati nella formazione dei prodotti finali.

Esistono reazioni PROIBITE, non spontanee, con $\Delta G_T^\circ > 0$ e reazioni PERMESSE, spontanee, con $\Delta G_T^\circ < 0$. È possibile notare:

- Reazioni istantanee: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, $2CH_4 + 4O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O \dots$
- Reazioni lente: $4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$, $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3$
- Reazioni lentissime: $C_{(\text{diam})} \rightarrow C_{(\text{grafite})}$, legno \rightarrow carbon fossile

Uno dei punti fondamentali della cinetica chimica è la velocità di reazione, dipende dai seguenti parametri:

- Concentrazione dei reagenti,
- Pressione di un catalizzatore
- Temperatura del reattore,
- Frequenza e qualità degli urti
- Stato fisico dei reagenti,



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

La velocità della reazione diminuisce insieme alla concentrazione dei reagenti.

Possiamo inoltre calcolare la velocità istantanea:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{[\text{NO}]_{t+\Delta t} - [\text{NO}]_t}{\Delta t} = \frac{d[\text{NO}]}{dt}, \quad \text{quindi} \quad (*)$$

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

Una volta raggiunto l'equilibrio si potrà osservare:

- macroscopicamente, nessuna variazione
- microscopicamente, velocità delle due fasi uguali

$$\hookrightarrow \text{Velocità globale} = \text{velocità in avanti} - \text{velocità indietro} (= 0)$$

Introduciamo una nuova costante in formula:

• $\text{velocità} = k[A]^n$ con "k" dipendente solo da T (temperatura)
 in $aA \rightarrow \text{prodotti}$ e "n" (ordine di reazione) = 1, 2, 0, fraz., -
 \nearrow non è prevedibile dalla formula

• $\text{velocità} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^m[B]^n$ in (*)

con $m+n = \text{ordine Totale di reazione} \rightarrow$ ottenibile solo sperimentalmente



$$\text{velocità} = - \frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5]^c \Rightarrow \frac{dc}{dt} = -kc$$

$$\hookrightarrow \frac{1}{c} dc = -k dt \Rightarrow \ln c - \ln c_0 = -kt \Rightarrow \ln \frac{c}{c_0} = -kt \Rightarrow \boxed{c = c_0 e^{-kt}}$$

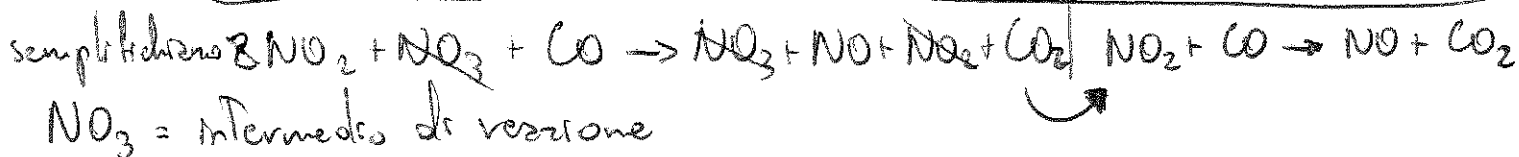
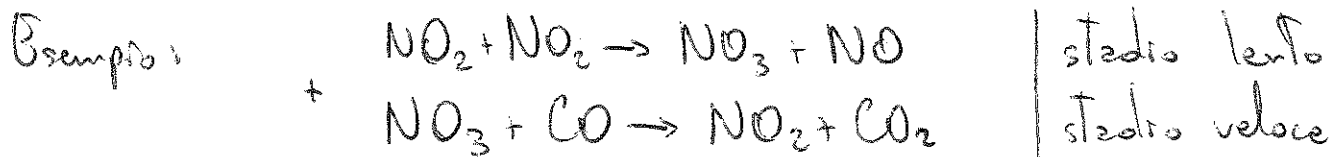
■ VITA MEDIA DEL REAGENTE

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \Rightarrow -kT_{1/2} = \ln \frac{c}{c_0} = \ln \left(\frac{c_0/2}{c_0} \right) = -\ln 2$$

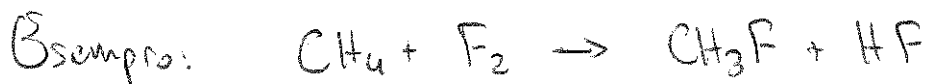
$$\hookrightarrow T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,6931}{k}$$

• MECCANISMO DI REAZIONE

Molte reazioni non avvengono in un solo stadio ma attraverso una serie di tali. Ognuno di questi è una reazione elementare causata dalla collisione delle particelle che lo costituiscono. Un meccanismo di reazione è una serie di reazioni elementari che si combinano per dare la reazione globale.



Esistono stadi "determinanti" che condizionano la V della reazione, uno stadi elementari più lento, e reazioni A CATENA dove questi stadi vengono ripetuti più volte.



■ TEMPERATURA E VELOCITÀ DI UNA REAZIONE

L'efficienza della velocità di reazione dipende dalle collisioni tra le particelle reagenti. Per una molecola piccola come l'ossigeno a temperatura ambiente, la frequenza delle collisioni è di $4,1 \cdot 10^9 s^{-1}$. Pur tanto in condizioni ideali la reazione dovrebbe completarsi in $10^{-9} s$ ma la maggior parte delle reazioni sono più lente quindi:

NON TUTTI GLI URTI SONO EFFICACI.

• COSTANTE DI VELOCITÀ: LEGGE DI ARRHENIUS

Le reazioni sono influenzate, per la velocità, da tre fattori:

- la frazione delle molecole che contengono energia cinetica o interna $\geq E_a$
- il numero di urti che avvengono al secondo
- la frazione degli urti che hanno orientamento adatto

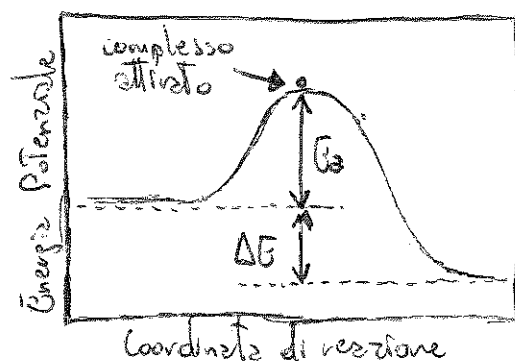
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

A: fattore di frequenza, costante o quasi al variare di T; è connesso alla probabilità che gli urti siano geometricamente favorevoli per la reazione

E_a : energia di attivazione \rightarrow costante

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

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



• FENOMENO DELLA CATALISI

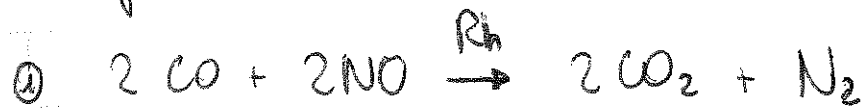
Un catalizzatore è una sostanza che consente alla reazione un decorso diverso caratterizzato da energia di attivazione E_a minore.

- consente una maggiore velocità di reazione privilegiando i prodotti desiderati.
- non subisce cambiamenti \rightarrow la sua formula non compare nell'equazione chimica.

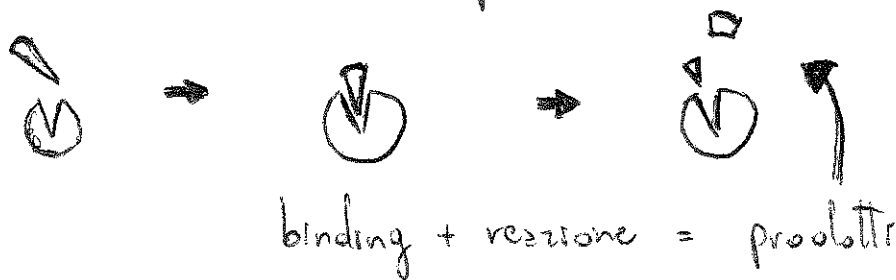
Esistono due tipologie di catalizzatori:

- ① eterogenei: base diversa da quella di reagenti e prodotti
- ② omogenei: base uguale a quella di reagenti e prodotti

Esempi:



Inoltre le catalisi eterogenee ha un ruolo importantissimo a livello biologico dove gli enzimi catalizzano reazioni con le proteine. Queste ultime hanno un'elevato peso molecolare M.M. e un'altissima specificità



■ LEGGE DI RAOULT, PROPRIETÀ COLIGATIVE, MISCELE LIQUIDE

Def. di "Soluzione": base liquida nelle quale sono presenti diverse sostanze.
Le soluzioni sono sistemi omogenei che contengono due o più sostanze:

- due liquidi \rightarrow nella maggior parte dei casi.
- due solidi \rightarrow caso del bronzo e dell'ottone
- un gas e un solido \rightarrow come l'idrogeno nel platino

Il componente in maggior quantità è il solvente, l'altro è il soluto

\hookrightarrow processo di dissoluzione

Lo stabilirsi di interazioni soluto-solvente si indica come "solvatazione" e quando quest'ultimo è l'acqua si parlerà di idratazione. L'energia totale richiesta per la formazione della soluzione deriva da:

- separazione soluto (endotermico) +
- separazione solvente (endotermico) +
- "solvatazione" del soluto (esotermico) = ...

Tendenzialmente i processi esotermici procedono spontaneamente mentre quelli endotermici solo quando le interazioni soluto-solvente sono abbastanza forti.

• FORMAZIONE DI SOLUZIONI: SPONTANITÀ, DISORDINE

Introduciamo due nuove grandezze Termodinamiche:

- ENTROPIA, indica il grado di casualità e disordine di un sistema,
- ENALPIA, indica l'energia posseduta da un sistema termodinamico.

Queste due nuove grandezze "viaggiano" opposte durante la stessa reazione chimica in base al sviluppo:

) dove vi è un aumento specifico di entropia allora la reazione tenderà ad essere spontanea; questo parametro va associato alla seconda grandezza che per favorire tale decorso sarà $\Delta H < 0$

) le altre reazioni possibili dove $\Delta H > 0$ indicano un processo endotermico e probabilmente non spontaneo, in relazione con il ΔS dell'entropia.

• SOLUZIONI SATURO E SOLUBILITÀ

Quando un soluto solido inizia a sciogliersi in un solvente, aumentano:

- la concentrazione delle particelle in soluzione
- la probabilità di collisione delle particelle con la superficie del solido

Quando una soluzione si trova in equilibrio con il soluto indisciolto si dice satura e non consente ulteriore scioglimento di questo.

Si indica come solubilità la quantità, specifica, di quel soluto che può essere disciolta.

Tuttavia possono essere preparate soluzioni sature tramite riscaldamento della soluzione, con aumento della solubilità specifica.

■ LEGGE DI HENRY

La solubilità di un gas aumenta in modo direttamente proporzionale all'aumentare della sua pressione parziale sulla soluzione:

$$S_g = k \cdot P_g$$

S_g : solubilità del gas in soluzione
 P_g : pressione parziale del gas sulla soluzione
 k : costante di proporzionalità specifica

Un'altra importante influenza viene esercitata dalla temperatura:

$T \uparrow \Rightarrow$ Solidi più solubili, gas meno solubili in acqua, e viceversa.

• MISURA DELLE SOLUZIONI

① Percentuale in massa [% w/w]

② Frazione Molare [X_1] \Rightarrow [$= \frac{n_1}{n_1 + n_2}$]

③ Molarità [M] \Rightarrow [= moli soluto / litri soluzione] \Rightarrow [mol/L]

④ Molalità [m] \Rightarrow [= moli soluto / Kg di solvente] \Rightarrow [mol/Kg]

Possiamo dire come M dipenda dalla temperatura perché
 $V \propto T$ ma m no dato che massa \propto temperatura.

■ LEGGE DI RAOULT

Quando il soluto non è volatile, la tensione di vapore della soluzione è proporzionale alla Tensione di vapore del componente volatile.

$$P_1 = X_1 P_1^0$$

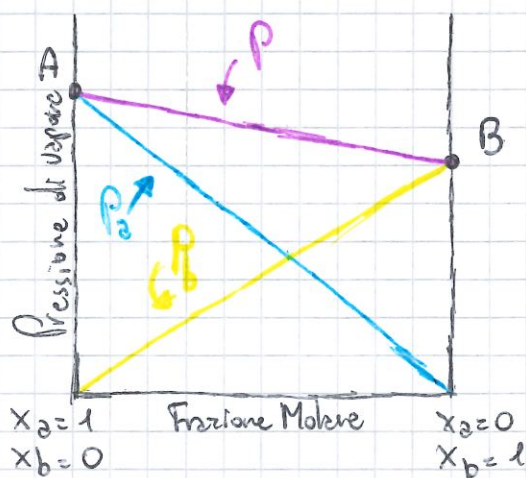
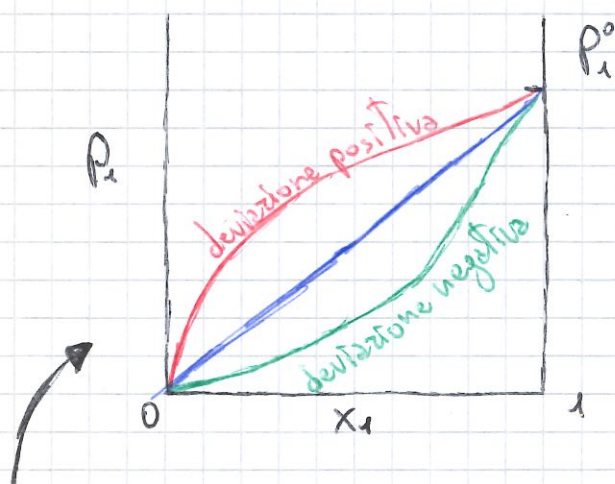


$$P_1 = X_1 P_1^0 ; P_2 = X_2 P_2^0$$

$$P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 = X_1 P_1^0 + X_2 P_2^0$$



Possiamo avere per soluzioni costituite da componenti liquidi e volatili, queste verranno rappresentate in tal modo:

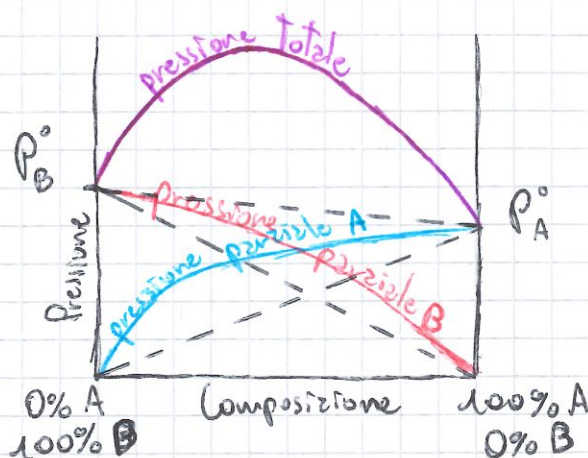
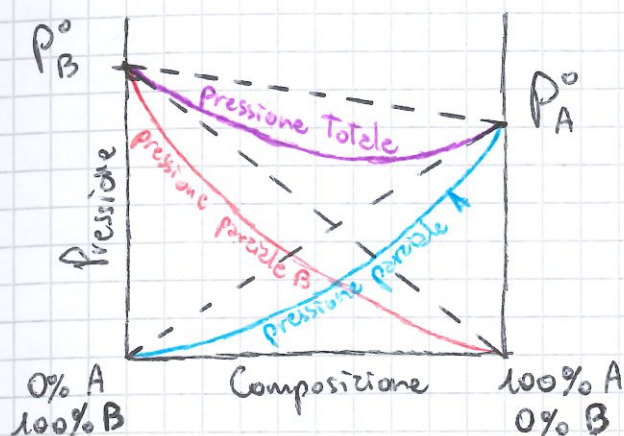


Esistono, nella realtà, delle deviazioni dalla legge di Raoult, in questo caso osserviamo un grafico con un componente non volatile:

Infine osserviamo entrambi i grafici delle deviazioni sia positive sia negative della legge di Raoult con entrambi componenti volatili:

NEGATIVA

POSITIVA



■ PROPRIETÀ COLIGATIVE

Queste proprietà si chiamano "coligative" perché dipendono dalla "collettività" e quindi dell'effetto collettivo del numero di particelle di soluto, non dalla loro natura. Vediamone quattro:

① Abbassamento della tensione di vapore:

questo è dovuto alla presenza del soluto che porta ad un abbassamento della frazione molare del solvente e, quindi, della pressione di vapore

② Innalzamento ebullioscopico:

l'entità della variazione di T_b (ΔT_b) è proporzionale alla mobilità del soluto (μ) secondo la seguente

$$\Delta T_b = n K_b \mu$$

dove K_b è una costante di proporzionalità, la quale dipende puramente dalla natura del solvente, non da quella del soluto

$$n = v = \textcircled{i}$$

↓

coefficiente di van 't Hoff
relativo al soluto

→ numero di ioni liberati
in soluzione

③ Abbassamento crioscopico:

l'entità della variazione T_f (ΔT_f) è proporzionale alla molalità del soluto (M) secondo la seguente

$$\Delta T_f = i K_f M \quad \text{dove } K_f \text{ è una costante di proporzionalità}$$

\downarrow
 $n = v = i$ con le stesse caratteristiche di K_b in "2"

\rightarrow coefficiente di van't Hoff relativo al soluto

④ Pressione Osmotica

È la pressione applicata alle molecole di solvente che attraversano la membrana semipermeabile verso gradiente di concentrazione.

Esistono diversi tipi di soluzioni:

- isotoniche, identica pressione osmotica \rightarrow no osmosi
- ipotoniche, $<$ pressione osmotica e $<$ concentrazione del soluto
- ipertoniche, $>$ pressione osmotica e $>$ concentrazione del soluto

Formule: $\pi = \rho g h$, $\pi = c R T \bar{u}$, $\pi V = n_{tot} R T \cdot \bar{u}$

\downarrow \downarrow \downarrow
 $c = n/V$ $M_{olante} = \frac{\bar{u}}{RT}$

• DISTILLAZIONE FRAZIONATA

Abbiamo un vapore arricchito, rispetto alle fasi liquide, nel componente più volatile. Condensiamolo e ridistilliziamo, procedendo così più volte si ottiene un composto sempre più puro

• DISTILLAZIONE DI MISCELE REALI

- azeotropo di massimo: miscela specifica con punto d'ebollizione più alto dei singoli componenti puri \rightarrow interazioni soluto-solvente $>$
- azeotropo di minimo: miscela specifica con punto d'ebollizione più basso dei singoli componenti puri \rightarrow interazioni soluto-solvente $<$

■ I COLLOIDI

Un colloide è una miscela in cui una sostanza si trova in uno stato finemente disperso, intermedio tra soluzione e dispersione.

Questo stato "microeterogeneo" consiste quindi in due sostanze: una di dimensioni microscopiche e un'altra sostanza continua disperdente. Le particelle colloidali possono essere così piccole da apparire uniformi in dispersione al microscopio, ma abbastanza grandi da disperdere la luce, risultando opachi → EFFETTO TYNDALL.

I colloidi più importanti sono quelli in cui il mezzo disperdente è l'acqua, pertanto possono essere:

- idrofili;
 - idrofobi. →
- possono essere stabilizzati tramite "adsorbimento" di ioni sulla loro superficie; questi ioni possono interagire con l'acqua stabilizzando il colloide.

Inoltre possono anche essere stabilizzati da gruppi idrofili sulla superficie come esempi abbiamo l'olio e lo sterolo di sodio.

Ulteriormente possiamo vedere come sta la bile che l'emoglobina fa parte di questi composti: il primo emulsiona i grassi e il secondo, in presenza di enzima *lecithinase*, cristallizza nel sangue per l'85% e non consente il trasporto di ossigeno.

■ LE CHATELIER, EQUILIBRI CHIMICI

Quando un sistema in equilibrio è soggetto ad una perturbazione esterna, reagisce per controbilanciarla. Ciò vale per tutti i parametri fisici e chimici del sistema.

LEGGE DELL'AZIONE DI MASSA :

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

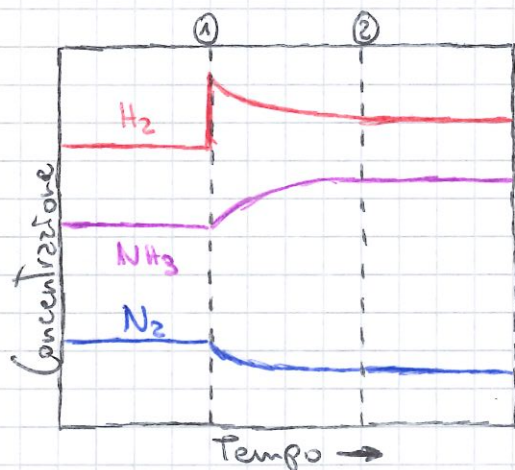
→ All'equilibrio (\propto Temperatura)

QUOZIENTE DI REAZIONE

$$Q = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

→ All'istante (\propto Tempo)

Esempio di perturbazione:



①: inizio perturbazione con aggiunta di H_2

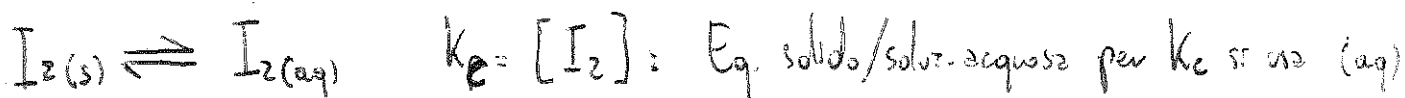
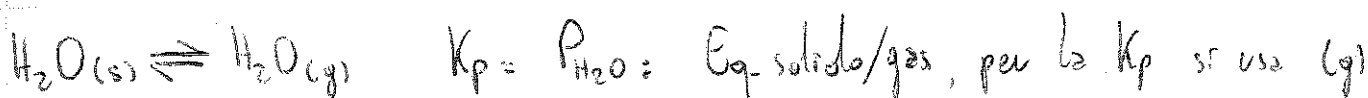
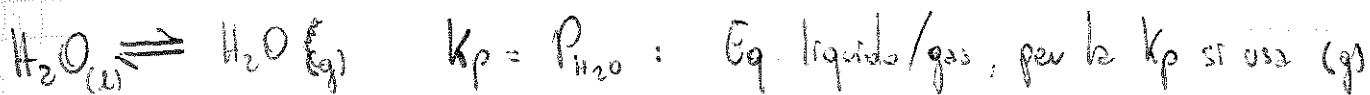
②: equilibrio ristabilito

Il sistema viene disturbato e pertanto agisce fino a raggiungere il nuovo equilibrio.

Possono avvenire diverse modifiche all'equilibrio in un sistema, ora tratteremo degli incrementi fisici di alcune grandezze e consideriamo che per la diminuzione avverrà l'opposto.

- Concentrazione: la reazione si sposterà verso la parte opposta
- Pressione: la reazione si sposterà dove ci sono meno moli
- Volume: la reazione si sposterà dove ci sono più moli
- Temperatura:
 - per esotermico: si sposta a sinistra
 - per endotermico: si sposta a destra

In diversi equilibri con fasi solide, liquide e gassose avremo



Da queste possiamo notare come la fase solida non venga mai utilizzata nel calcolare le costanti di equilibrio.

▲ LEGGE DELL'AZIONE DI MASSA (formulazione generale)

- ① I gas entrano nelle espressioni dell'equilibrio come pressioni parziali
- ② Le specie disciolte entrano nelle espressioni dell'equilibrio come concentrazione
- ③ I liquidi e i solidi non comparano nelle espressioni dell'equilibrio, né vi compare il solvente quando si opera con una soluzione (a meno che non sia particolarmente concentrato)
- ④ Le pressioni parziali e le concentrazioni delle specie che comparano al numeratore e al denominatore di K sono elevate ciascuna ad una esponente pari al suo coefficiente stechiometrico nell'equazione bilanciata

Definiamo ora il concetto di ESTRAZIONE:

"è un processo di rimozione di una sostanza da un solvente mediante un altro solvente non miscibile col primo e in cui la sostanza da rimuovere abbia una maggiore solubilità".

La CROMATOGRAFIA - estrazione in continuo identifica come le specie disciolte sono scambiate tra due fasi: fase mobile e fase stazionaria

$$\frac{[A]_{\text{stazionaria}}}{[A]_{\text{mobile}}} = K$$

■ ACIDI E BASI: PROPRIETÀ E FORZA

Nella storia si sono cercate definizioni sempre più generali e attualmente ve ne sono tre, in ordine

• ARRHENIUS:

"Acidi sono quelle sostanze che disciolte in acqua producono ioni H^+ , mentre le basi sono quelle sostanze che disciolte in acqua aumentano la concentrazione di ioni OH^- ".

Esempi: $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$; $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

• BRØNSTED - LOWRY:

"Acido è una sostanza (molecola o ione) che può donare un protone ad un'altra sostanza; una base è una sostanza che può accettare un protone".

Esempio: $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

• LEWIS:

"Un acido è una sostanza capace di accettare un doppietto elettronico da un'altra specie chimica; una base è in grado di donarne uno".

Esempio: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

■ COMPOSTI AMPHOTERI

Gli anioni di alcuni acidi che hanno ancora un protone ionizzabile (HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, ...) sono anfoteri, cioè possono comportarsi sia come basi sia come acidi.

Il loro comportamento verso l'acqua sarà determinato dalla relativa grandezza di K_a e K_b per lo ione:

- Se $K_a > K_b$, la soluzione sarà acida,
- Se $K_b > K_a$, la soluzione sarà basica.

▲ Acidi e Basi coniugati

Quando un acido o una base reagiscono restituiranno rispettivamente un acido o una base coniugati. La tabella seguente ne indica le forze:

HCl	Cl ⁻	H ₂ S	HS ⁻
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻
HNO ₃	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	NH ₃
H ₃ O ⁺	H ₂ O	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	H ₂ O	OH ⁻
HF	F ⁻	OH ⁻	O ²⁻
CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	H ₂	H ⁻
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CH ₄	CH ₃ ⁻

L'acqua, evidentemente, può comportarsi sia da base che da acido; ad esempio con acido acetico e ammoniaca, ma può farlo con se stessa? Ebbene sì, si parlerà quindi di AUTOPROLISI dell'acqua, con la seguente:



Questo equilibrio è praticamente tutto spostato verso sinistra. Analizzando la formula calcoliamo la costante all'equilibrio e le conseguenze:

$$K_w = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]} \quad \begin{array}{c} \text{PRODOTTI} \\ \text{REAGENTI} \end{array} \xrightarrow{\text{abbiamo}} \boxed{K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}$$

tale processo di autoionizzazione è endotermico e quindi $\propto T$. Dati i valori « di K_w (10^{-14}) abbiamo bisogno della funzione pH (pOH) per calcolare le concentrazioni di $[\text{H}^+]$ e $[\text{OH}^-]$:

• SOLUZ. ACIDA: pH < 7

• SOLUZ. NEUTRA: pH = 7

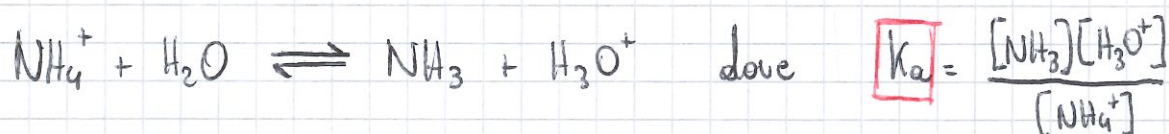
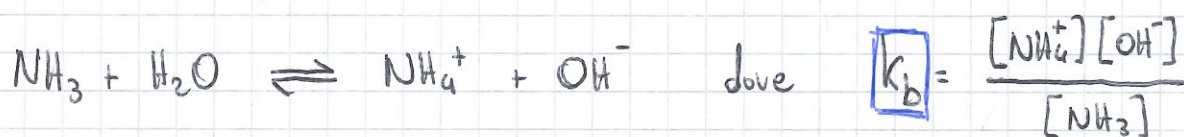
• SOLUZ. BASICA: pH > 7



$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad ; \quad \text{pOH} = -\log_{10}[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

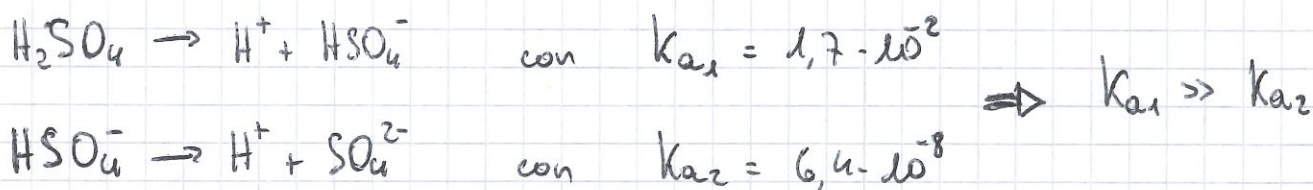
Come visto precedentemente esistono acidi e basi coniugati forti e deboli. Le specie chimiche "Forti" saranno Elettroliti altrettanto forti e viceversa per le specie deboli. Ad esempio possiamo constatare come acidi e basi forti (HNO₃, HCl, NaOH, KOH) si dissociano totalmente in acqua ma, di contro, specie più deboli non si comportano così e seguono una costante di dissociazione. Si avranno costanti acide o basiche ricavate dai relativi equilibri, ad esempio: consideriamo l'equilibrio dell'ammoniacca



Dopo variati calcoli avremo $K_w = K_a \cdot K_b$ e $\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$

▲ Acidi MONOPROTICI & POLIPROTICI

Alcuni acidi hanno più di un idrogeno ionizzabile, questi vengono chiamati poliprotici; ad esempio



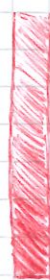
Più idrogeni si perdono e più diventa basico e perde acidità il composto.

▲ ACIDITÀ & STRUTTURA DEI COMPOSTI

Per quanto alcuni composti possano sembrare simili, questi potrebbero possedere caratteristiche molto diverse dovute ai diversi elementi che li compongono in molecola.

Ad esempio consideriamo i seguenti acidi:

acetico	CH_3COOH	$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$
doroacetico	ClCH_2COOH	$K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$
dicloroacetico	Cl_2CHCOOH	$K_a = 5,0 \cdot 10^{-2}$
Tricloroacetico	Cl_3CCOOH	$K_a = 2,0 \cdot 10^{-1}$



Più forte

La differenza progressiva in questa famiglia di acidi è notevole ed è dovuta all'elettronegatività crescente dell'atomo di cloro che polarizza il legame e rende più facile la perdita di H^+ , poiché via via innalza il dipolo δ^+ sul metile e sull'ossigeno δ^- .

Il tutto ci ha interrogare se il composto " XOH " sia acido o base.

La soluzione a ciò risiede appunto nella sopracitata elettronegatività:

• $\Delta E > 0$ in $E_X - E_H$ allora sarà acido: $\text{XOH} \rightleftharpoons \text{XO}^- + \text{H}^+$

• $\Delta E < 0$ in $E_X - E_H$ allora sarà basico: $\text{XOH} \rightleftharpoons \text{X}^+ + \text{OH}^-$

Infine capiamo come misurare sperimentalmente il pH di una soluzione:

• METODO ELETTROCHIMICO: molto più preciso

• INDICATORI: molto più comodi

Questi indicatori possono essere acidi o basi deboli con relativi equilibri:



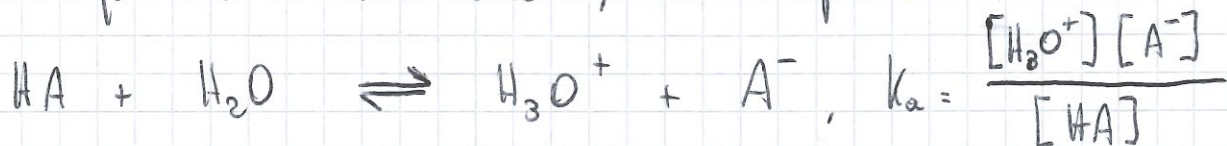
Essi compiranno il VIRAGGIO cambiando colore, ad un certo pH, presentandosi così in una forma o in un'altra (da indissociata a dissociata).

Molti colori naturali sono indicatori di pH, come la cianidina

■ Calcolo DEL pH e Ioni

Quale è il valore numerico del pH di una soluzione acquosa in funzione della forza di un acido/base e della quantità presente?

- Acidi/Basi DEBOLI: vanno a seconda della K_a , K_b che governa l'equilibrio di dissociazione, ad esempio:



- Acidi/Basi FORTI: la quantità di ioni H^+ è praticamente uguale a quella di acido disciolto in soluzione.

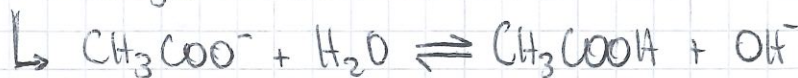
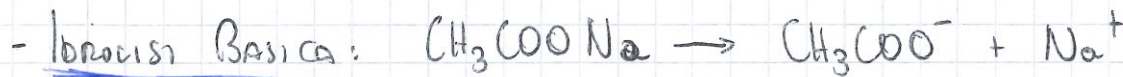
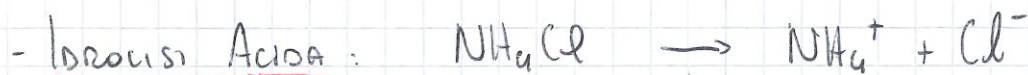
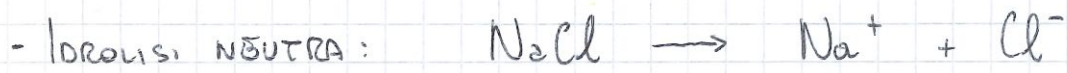
Ad esempio riscontriamo, nei confronti sia di acidi sia di basi

- $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot [HA]}$; $pH = -\log \sqrt{K_a \cdot [HA]}$

- $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot [XOH]}$; $pOH = -\log \sqrt{K_b \cdot [XOH]}$

▲ SOLUZIONI SALINE: PROPRIETÀ ACIDO-BASICHE

Come ben sappiamo molti sali sono elettroliti forti: pertanto possiamo supporre che in acqua siano totalmente dissociati. Inoltre alcuni ioni possono reagire per generare ioni H^+ e OH^- :



▲ SOLUZIONI TAMPONE

Queste soluzioni mantengono il proprio pH approssimativamente invariato anche quando vengono aggiunte piccole quantità di un acido o una base. La solubilità e reattività di molti composti in acqua dipende dal pH.

Tali soluzioni si ottengono da due mix

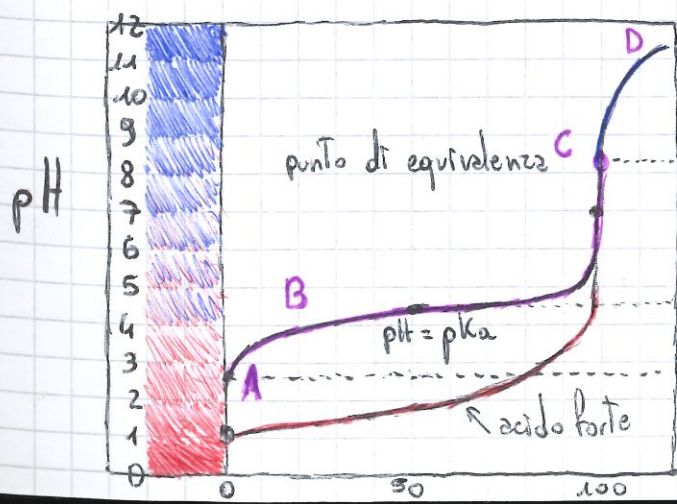
- Da un acido debole e da un sale che quest'acido forma con una base forte: "HCN - NaCN"
- Da una base debole e da un sale che questa base forma con un acido forte: "NH₃ - NH₄Cl"

In seguito a piccole quantità di acido forte, la base coniugata dovuta a dissociazione del sale, viene protonata e si verifica la sintesi di un acido più debole di quello di partenza e, viceversa, con una base forte aumenterà la concentrazione del sale.

▲ TITOLAZIONI ACIDO-BASE

Si basano sull'aggiunzione di volumi accuratamente misurati di una soluzione basica, a titolo noto, ad una soluzione acida incognita fino al raggiungimento del punto finale, segnalato dalla variazione di colore di un indicatore o da un netto aumento di pH.

CURVA DI TITOLAZIONE



CD soluzione base forte: $[OH^-] \approx C_{base} \text{ eccesso}$

BC soluzione tampone: $[H_3O^+] = K_a \frac{C_a}{C_s}$

AB soluzione acido debole: $[H_3O^+] = \sqrt{K_a C_a}$

■ SOLUZIONI SATURE, SOLUZIONI IDEALI E PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

In questo capitolo tratteremo gli equilibri di solubilità, per lo più in soluzioni acquose dove il soluto è un solido. Ci occuperemo degli equilibri di dissoluzione e di precipitazione di un sale ma anche su come ottenere un prodotto in forma pura isolandolo.

▲ RICRISTALLIZZAZIONE

La differenza di solubilità tra diversi composti disciolti in soluzione consente di far precipitare selettivamente la sostanza desiderata.

Le soluzioni chiamate "SATURE" sono quelle in equilibrio dinamico con il soluto presente come corpo di fondo; il solvente che attira le molecole del soluto e le dissocia definisce la SOLVATAZIONE del corpo di fondo. Un esempio di ciò:



Il PRODOTTO DI SOLUBILITÀ (K_{ps}) è il prodotto delle concentrazioni degli ioni coinvolti nell'equilibrio, elevati ai relativi coefficienti stechiometrici:



Talvolta le interazioni soluto-solvente possono sopravvivere alla precipitazione: nel cristallo vengono incluse molecole di solvente, questo è il caso di certi composti idrati.

Si parla di SOLUZIONI IDEALI quando:

- ① Le molecole del soluto non devono interagire fra loro,
- ② Condizioni di alte concentrazioni fanno deviare la soluzione dal comportamento ideale,
- ③ L'aggiunta di un solvente a una soluzione satura fa diminuire la concentrazione delle sostanze disciolte; il sistema tende allora a reagire per neutralizzare la modificazione: altro solido passa in soluzione.

▲ SOLUBILITÀ E TEMPERATURA

La solubilità è la massima quantità (in grammi o in moli) di una certa sostanza che può essere sciolta in un certo solvente in condizioni di equilibrio, ad una certa temperatura. Alcune dissoluzioni sono endotermiche e altre esotermiche, di conseguenza la temperatura gioca un ruolo fondamentale. In base alla solubilità distinguiamo composti:

SOLUBILI ($> 10 \text{ g/L}$), PARZIALMENTE SOLUBILI (da $0,1$ a 10 g/L), INSOLUBILI ($< 0,1 \text{ g/L}$)

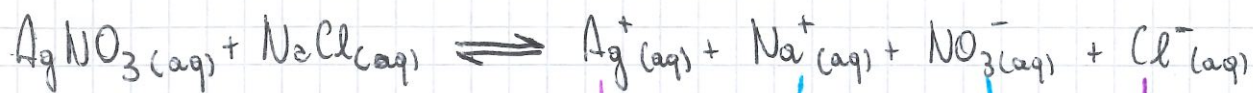
SOLUBILITÀ DEI COMPOSTI IONICI IN ACQUA

Anione	Solubile	Parzialmente solubile	Insolubile
NO_3^- (nitrati)	Tutti	-	-
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ (acetati)	la maggior parte	-	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$
F^- (fluoruri)	gruppo I, AgF	$\text{SrF}_2, \text{BaF}_2, \text{PbF}_2$	$\text{MgF}_2, \text{CaF}_2$
Cl^- (cloruri)	la maggior parte	PbCl_2	$\text{AgCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
Br^- (bromuri)	la maggior parte	$\text{PbBr}_2, \text{HgBr}_2$	$\text{AgBr}, \text{Hg}_2\text{Br}_2$
I^- (ioduri)	la maggior parte	-	$\text{AgI}, \text{Hg}_2\text{I}_2, \text{PbI}_2, \text{HgI}_2$
SO_4^{2-} (solfati)	la maggior parte	$\text{CaSO}_4, \text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{Hg}_2\text{SO}_4$	$\text{SrSO}_4, \text{BaSO}_4, \text{PbSO}_4$
S^{2-} (solfuri)	gruppi I, II, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	-	la maggior parte
CO_3^{2-} (carbonati)	gruppo I, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	-	la maggior parte
PO_4^{3-} (fosfati)	gruppo I, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	-	la maggior parte
OH^- (idrossidi)	gruppo I, $\text{Ba}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2, \text{Ca}(\text{OH})_2$	la maggior parte

Oltre a queste nozioni generali sulla solubilità di alcuni composti vi sono anche altri fattori da tenere a mente e considerare:

- la presenza di ioni comuni,
- il pH della soluzione (caso particolare di ione comune).

PREVEDIBILITÀ DEL COMPORTAMENTO DELLE SOLUZIONI



PRECIPITAZIONE $\rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$

insolubile in acqua

NaNO_3
solubile in acqua

Considerando il prodotto di solubilità di una reazione parziale di AgCl :



In generale

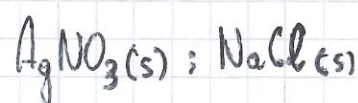


$$K_{ps} = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m$$

Questa formula regola la concentrazione di cationi e anioni in soluzione per qualsiasi sistema all'equilibrio. Il prodotto di solubilità è valido anche quando il rapporto del numero di moli di anioni e cationi in soluzione è diverso da quello esistente allo stato solido.

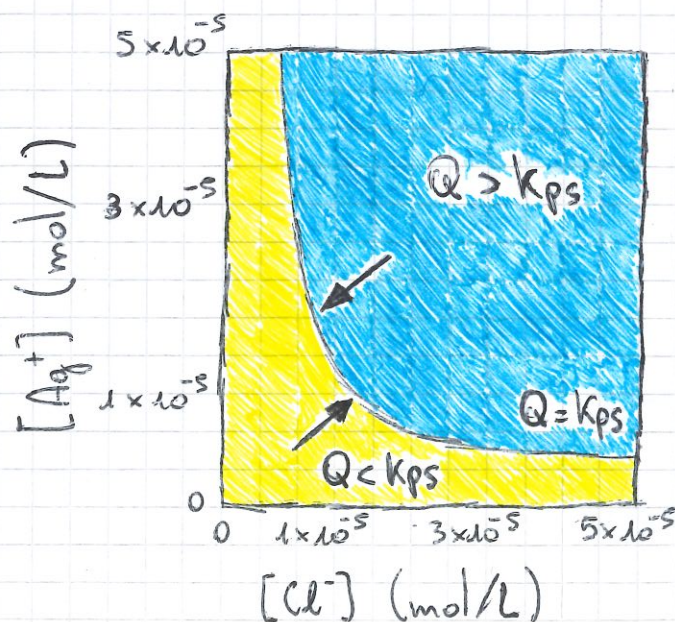
SOLUZIONE OTTENUTA MESCOLANDO DUE SALI SOLUBILI

Per analizzare quanto ottenuto occorre definire un quoziente di reazione " Q_0 ".



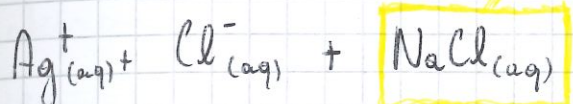
$$Q_0 = [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0$$

- $Q_0 = K_{ps}$ sistema all'equilibrio
- $Q_0 > K_{ps}$ precipita $\text{AgCl}(\text{s})$ per il principio di Le Châtelier
- $Q_0 < K_{ps}$ non c'è precipitazione di $\text{AgCl}(\text{s})$

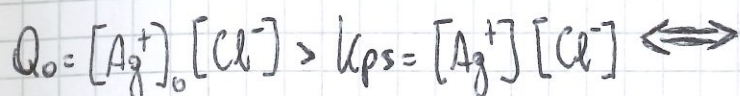


■ SOLUBILITÀ E IONI-COMUNE, pH, COORDINAZIONE

Chiamiamo effetto di ioni-comune la variazione di solubilità di un sale poco solubile, dovuta alla presenza in soluzione di un altro sale che contiene cationi o anioni uguali a quelli del sale in questione. Osservando dal grafico precedente l'aumento della solubilità, prendiamo ad esempio la seguente



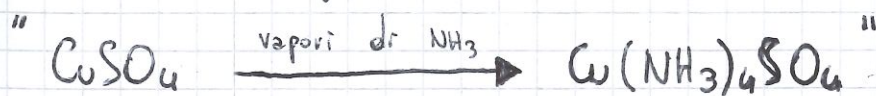
Aumenta la concentrazione di Cl^- in soluzione, perciò, per le Chatelier, il sistema controbilancerà la modificazione e abbassa $[\text{Ag}^+]$:



- Precipita $\text{AgCl}(s)$
- Diminuisce il valore della concentrazione di $\text{Ag}^+_{(aq)}$ e $\text{Cl}^-_{(aq)}$
- Si ripristina il valore del prodotto di solubilità

La solubilità di un sale può essere modificata da processi in equilibrio che coinvolgono il catione?

Molti metalli formano complessi di coordinazione, in soluzione e allo stato solido. Il catione metallico è circondato o da anioni o da molecole neutre (leganti) con cui formerà un legame parzialmente covalente.



La chimica poi insegna come "la solubilità di sali poco solubili che contengono anioni basici aumenta all'aumentare di $[\text{H}^+]$ (a pH più bassi)" e, perciò, tanto più basico è l'anione, quanto più sensibile al pH risulta la solubilità mentre nel caso di basicità trascurabile non sono influenzati da variazioni dell'acidità

■ TERMODINAMICA, PRIMO PRINCIPIO ED ENERGIA INTERNA

Definiamo innanzitutto un sistema come porzione dell'universo, reale o immaginaria, separata dal resto da

- Contorni fisici (sistema reale)
- Condizioni matematiche (sistema immaginario).

Inoltre introduciamo il concetto di AMBIENTE come porzione dell'universo che non fa parte del sistema. Ora assegnavamo un valore numerico dell'energia assorbita o ceduta dal sistema:

- Segno POSITIVO (+) (dall'ambiente al sistema)
- Segno NEGATIVO (-) (dal sistema all'ambiente)

Possiamo poi definire sistemi che interagiscono con l'ambiente o non...

- ISOLATO, non scambia né materia né energia
- CHIUSO, non scambia materia ma scambia energia
- APERTO, scambia sia energia e materia

▲ PROCESSO TERMODINAMICO

Modificazione dello stato termodinamico di un sistema per cui il sistema passa da uno stato all'altro. Questo "stato termodinamico" non dipende dal processo con cui lo si raggiunge, perciò il lavoro svolto dipende dal punto d'inizio e dal punto finale.

Possiamo avere processi IRREVERSIBILI e REVERSIBILI ma anche ENDOTERMICI (assorbono calore) o ESOTERMICI (liberano calore).

Definiamo poi le **Funzioni di Stato** come proprietà determinate univocamente dallo stato termodinamico del sistema:

VOLUME, TEMPERATURA, PRESSIONE, ENERGIA, MASSA

Permettono di descrivere il sistema prescindendo dalla storia pregressa e sono di primaria importanza per comprendere e manipolare le variazioni dei sistemi.

▲ LE FORME DELL'ENERGIA

L'energia è definita come capacità di compiere un lavoro o di trasferire calore, ovvero aumentare la temperatura. La sua unità di misura standard è la caloria (cal) ma il joule prende piede nei problemi termodinamici secondo il seguente rapporto: " $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ ".

Esistono diverse forme di questa grandezza, come l'energia cinetica e quella potenziale (E_{el}). Nella chimica classica un sistema risulta più stabile quando possiede la minor quantità di energia e pertanto, in relazione all'energia potenziale di formula " $E_{\text{el}} = [K \cdot Q_1 \cdot Q_2] / [d]$ ", maggiore sarà " E_{el} " tanto più stabile sarà il sistema.

Inoltre è d'obbligo menzionare l'ENERGIA INTERNA che è la somma di quella cinetica e potenziale di tutti i componenti del sistema. Di solito si punta a conoscere la differenza di questa tra gli stati finale e iniziale secondo la breve formula:

$$\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{iniziale}}$$

Introduciamo il concetto di LAVORO definito come prodotto della forza per lo spostamento e tramite delle trasformazioni troviamo in funzione di pressione e volume:

$$W = F_{\text{est}} \cdot \Delta r \quad \longleftrightarrow \quad W = -P_{\text{est}} \cdot \Delta V, \text{ il segno varia in base al lavoro}$$

Se consideriamo l'energia interna di un sistema questa varia, ad esempio, per gas monoatomici rispetto a quelli poliatomici che, in più, possiedono GRADI DI LIBERTÀ maggiori e quindi energia vibrazionale e rotazionale.

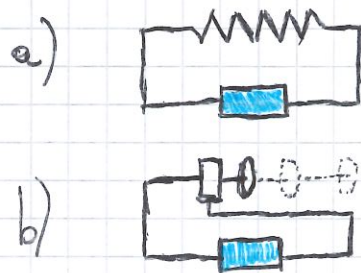
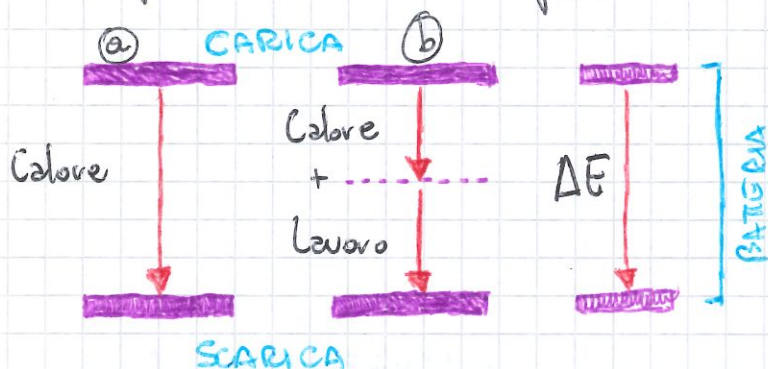
Compiere LAVORO su un sistema equivale a scambiare CALORE con esso, pertanto introduciamo il CALORE SPECIFICO (c_s) relativo ad una sostanza e la CAPACITÀ TERMICA MOLARE (c_m). La seconda può variare a seconda che la variazione di temperatura avvenga a volume costante (c_v) o a pressione costante (c_p):

$$q = m \cdot c_s \cdot \Delta T \quad ; \quad q_v = n \cdot c_v \cdot \Delta T \quad ; \quad q_p = n \cdot c_p \cdot \Delta T$$

Ora possiamo concludere che, singolarmente, lavoro e calore non sono funzioni di stato ma la loro somma sì: introduciamo il **PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA**

$$\Delta E = W + q$$

L'esempio della batteria permette di esprimere la correlazione



Il segno positivo (+) delle grandezze viene assegnato ogni qual volta il sistema guadagna energia sotto qualunque forma e, viceversa per il segno negativo (-).

Inoltre "qualunque variazione nell'energia di un sistema corrisponde a una variazione OPPOSTA nell'ambiente."

La relazione fondamentale tra c_v e c_p è la seguente:

$$c_p = c_v + R \rightarrow c_p = \frac{5}{2} R$$

$$c_p = c_v + R \rightarrow \Delta E = n c_v \Delta T \quad \text{PER QUALSIASI GAS IDEALE}$$

■ ENTALPIA, TERMOCHIMICA

Definiamo una nuova funzione di stato che chiameremo **ENTALPIA**, essa rende conto del flusso di calore associato ai processi che si realizzano a pressione costante, quando non ci sono altre forme di lavoro oltre al lavoro "PV". Si indica con la lettera H e la sua variazione, ΔH , equivale al calore guadagnato o perso a pressione costante. Si ricava dalla seguente:

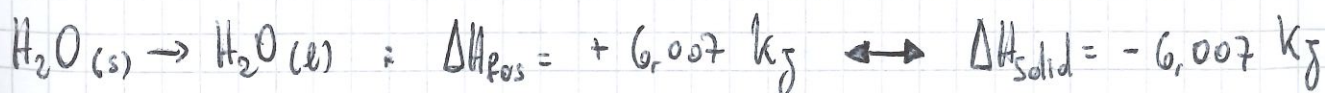
$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = nC_V \Delta T + nR \Delta T \Leftrightarrow \Delta H = n \cdot C_p \cdot \Delta T$$

Per reazioni esotermiche e endotermiche useremo segni opposti al fine di descrivere l'entalpia, rispettivamente negativo (-) e positivo (+).

L'entalpia di reazione è quando 1 mole di reagenti si trasforma in 1 mole di prodotti e tale valore non dipende dal percorso seguito ma soltanto dalla differenza tra lo stato di arrivo e partenza. Possiamo così enunciare la **LEGGE DI HESS**:

"Se si sommano due o più equazioni chimiche per ottenerne un'altra, le ΔH delle singole reazioni possono essere sommate per ottenere la ΔH della reazione somma".

Nella TRANSIZIONE DI FASE di un composto si riscontrerà una determinata entalpia, la quale sarà di segno opposto relativamente all'inverso passaggio di stato, ad esempio



Per processi isotermi o ADIABATICI l'energia interna " E " dipende solo dalla temperatura, in contesti di gas IDEALI pertanto la differenza " ΔE " = 0.

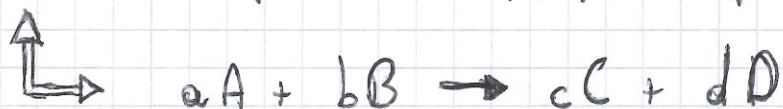
Siccome le entalpie e le energie interne non possono essere misurate e calcolate, ne misureremo la variazione.

Consideriamo le due:

- ENTALPIA STANDARD, è il " ΔH° " a 25°C e 1 atm ,
- ENTALPIA STANDARD DI FORMAZIONE, è il " ΔH_f° " ovvero la variazione relativa alla formazione di una e 1 sola mole di composto, il tutto considerato a 25°C e 1 atm .

Per specie in soluzione si assume come condizione standard una soluzione ideale di concentrazione 1 M , inoltre si assume ΔH_f° di $\text{H}_3\text{O}^+ = 0$. È quindi sufficiente tabulare i valori di ΔH_f° per i composti anziché per tutte le possibili reazioni di ogni composto. In generale: la " ΔH° " per una reazione (a 25°C e 1 atm) è la somma delle ΔH_f° dei prodotti meno la somma delle ΔH_f° dei reagenti:

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



ENTALPIA DI LEGAME

entalpia molare di atomizzazione (KJ mol ⁻¹)		entalpia di legame (KJ mol ⁻¹)								
		H-	C-	C=	C≡	N-	N=	N≡	O-	O=
H	218,0	436	413			391			463	
C	716,7	413	348	615	812	292	615	891	351	728
N	472,7	391	292	615	891	161	418	945		
O	249,2	463	351	728					139	
S	278,8	339	259	477						498
F	79,0	563	441			270			185	
Cl	121,7	432	328			200			203	
Br	111,9	366	276							
I	106,7	299	240							

■ SECONDO E TERZO PRINCIPIO, FUNZIONE ENTROPIA

Abbiamo detto che la quantità di calore " q " non è una funzione di stato. Se però lo dividiamo per la temperatura, la somma dei rapporti per ogni stadio, dipende solo degli stati finali e iniziali. Definiamo così la funzione **ENTROPIA**:

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

In condizioni isoterme di espansione - compressione consideriamo la ① mentre per le transizioni di fase la ②:

$$① \quad q_{rev} = nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \longrightarrow \Delta S = \frac{nRT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}{T} = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

con l'espansione ΔS aumenta mentre con la compressione diminuisce,

$$② \quad q_{rev} = \Delta H_{fus} \longrightarrow \Delta S_{fus} = \frac{q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H_{fus}}{T}$$

con fusione, evaporazione " $\Delta S >$ " mentre condensazione, solidificazione " $\Delta S <$ ".

Per processi ISOCORI e ISOBARI, rispettivamente (c_v, c_p), abbiamo:

$$\Delta S = n c_v \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) ; \quad \Delta S = n c_p \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Da ciò notiamo che al crescere di T anche ΔS crescerà.

I punti cardinali del prossimo principio sono:

- ① In un processo REVERSIBILE, la somma dell'entropia di un sistema e di quella del suo ambiente non cambia
- ② In un processo IRREVERSIBILE, la somma dell'entropia di un sistema e di quella del suo ambiente deve aumentare
- ③ Un processo per il quale $\Delta S_{tot} < 0$ è impossibile.

Qualunque processo reale avviene con aumento di entropia per l'universo, se la variazione totale di questa grandezza è positiva, allora, il processo può avvenire spontaneamente.

Una serie di considerazioni portano agli enunciati relativi al SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA:

- ① Tutti i processi spontanei sono irreversibili,
- ② Dopo ogni processo spontaneo, per ripristinare il sistema nello stato iniziale del lavoro deve essere trasformato in calore,
- ③ In un processo spontaneo aumenta il disordine dell'universo,
- ④ Il disordine dell'universo \bar{S} è in aumento.

Introduciamo i MICROSTATI, ovvero distribuzioni particolari delle molecole tra posizioni ad esse accessibili (Ω):

$$S = k_B \ln(\Omega), \text{ dove } k_B \sim \text{costante di Boltzmann}$$

È possibile definire uno stato in cui l'entropia è nulla. Infatti la variazione di entropia tende a "0" per la Temperatura che tende allo "0" Kelvin pertanto:

$$T = 0 \longrightarrow \Delta S = 0$$

Il numero di microstati disponibili scende fino a diventare 1 e l'entropia di una sostanza raggiunge il valore zero. A seguito di ciò possiamo affermare che l'entropia molare assoluta S_T è

$$S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + \Delta S$$

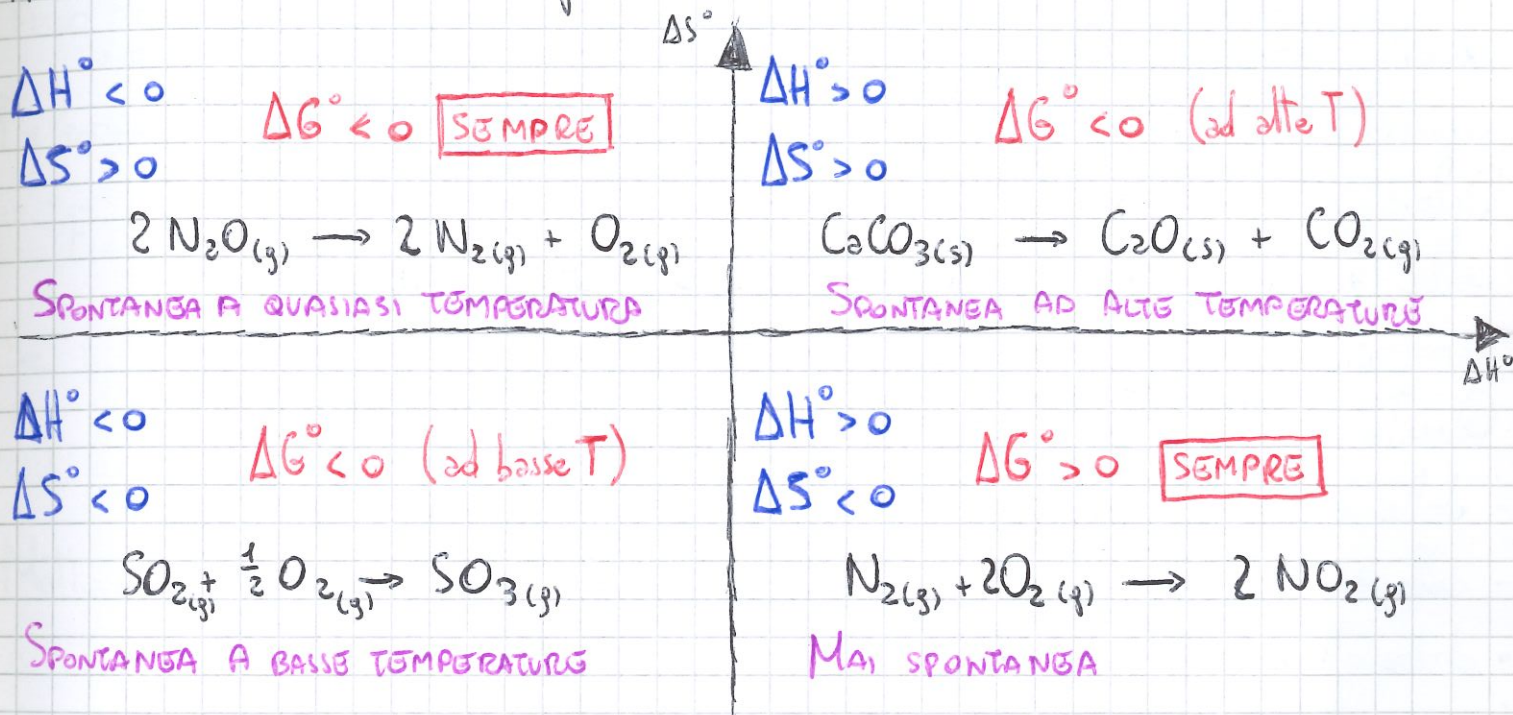
■ FUNZIONE ENERGIA LIBERA

Esiste una funzione di stato che fornisca un criterio di spontaneità di un processo prendendo in considerazione soltanto il sistema?

Introduciamo il criterio di spontaneità: ENERGIA LIBERA DI GIBBS:

$$" \Delta G = \Delta H_{\text{sist}} - T \Delta S_{\text{sist}} "$$

Andiamo a stabilire le 4 possibili situazioni:



Definiamo " ΔG_f° " come energia libera di formazione a condizioni standard (25°C , 1 atm). Inoltre, essendo una funzione di stato, questa grandezza è ricavabile dalla combinazione delle equazioni chimiche.

■ RELAZIONI MATEMATICHE

- All'equilibrio: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$
- Fuori dell'equilibrio: $\Delta G = RT \ln \left(\frac{Q}{K} \right)$
- Per una generica reazione: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$
- Reazione a diversi T: $\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] = \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$
- In transizioni di fase dove P_1 e P_2 sono le tensioni di vapore a T_1, T_2 .

■ CUS ELETTOCHIMICHE, LEGGE DI FARADAY

L'energia rilasciata in una reazione redox spontanea può essere utilizzata per ottenere del lavoro elettrico. Le cuse galvaniche, in ambito elettrochimico, sono celle progettate in grado di convertire energia chimica in energia elettrica. Un esempio redox:



Queste reazioni sono spontanee e irreversibili ($\Delta G < 0$), non viene compiuto lavoro ma si sviluppa calore.

Definiamo ciò che spinge la corrente a fluire attraverso una cella galvanica, ovvero il potenziale di cella, ΔE , o

DIFFERENZA DI POTENZIALI ELETTRICI.

Questa "fem" o forza elettromotrice dipende da:

- delle reazioni specifiche,
- della concentrazione di reagenti e prodotti,
- della Temperatura.

Le condizioni STANDARD sono per specie in soluzione "1M", per specie gassose anche "1 atm" e temperatura a "25°C" mentre la forza elettromotrice verrà chiamata " E°_{cell} " [$= E^{\circ}_{\text{rid}}(\text{catodo}) - E^{\circ}_{\text{rid}}(\text{anodo})$]. La condizione necessaria e sufficiente affinché una reazione avvenga in una cella voltica e produca una "fem" positiva è che sia spontanea.

▲ E° E LA SPONTANEITÀ DELLA REAZIONE REDOX

Più è grande e positivo il valore E°_{rid} più la sostanza avrà caratteristiche ossidanti e verrà essere ridotta, mentre per valori più piccoli e negativi avrà caratteristiche riducenti e verrà ossidarsi.

▲ LEGGI DI FARADAY

Esiste una relazione diretta tra la quantità di sostanza, in peso, che reagisce all'anodo e al catodo e la carica complessiva che passa attraverso la cella. La quantità delle specie formate agli elettrodi è proporzionale:

- ① alla quantità di carica elettrica che è passata
- ② ai pesi equivalenti delle specie interessate

$$\text{PESO EQUIVALENTE} = [\text{peso atomico, molecolare, di formula}] / [\text{mol di } e^- \text{ scambiati} \dots]$$

Definiamo la costante di Faraday come

$$F = 96485,32 \text{ C/mol} \text{ ovvero la carica di una mole di elettroni}$$

Se in fisica si avrà una formula in chimica ce ne sarà un'altra:

$$I = \frac{Q}{t} \rightarrow It = nF$$

Mettiamo di voler calcolare il lavoro elettrico per una carica in movimento e avremo la seguente $W_{\text{elett.}} = -Q \Delta E$. In una reazione spontanea a T e P costanti il massimo lavoro elettrico che sarà in grado di produrre sarà $\Delta G = W_{\text{elett., rev.}}$, $\Delta G > W_{\text{elett., inv.}}$.

■ EQUAZIONE DI NERNST, ELETTRONSI

In condizioni non standard la forza elettromotrice può essere calcolata tramite l'equazione di Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \Leftrightarrow \quad \Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log_{10} Q$$

Se una cella è stata ottenuta dalla combinazione di due mezzelle che non sono nello stato standard, il catodo è quello in cui E è maggiore (riduzione), l'anodo è quello in cui E è minore.

Misurando le costanti di equilibrio otteniamo:

$$\Delta G^\circ = -nF \Delta E^\circ \quad ; \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K$$



$$\ln K = \frac{nF}{RT} \Delta E^\circ$$

Esistono inoltre le cosiddette celle a concentrazione le quali compiono lavoro non per le diversità nelle soluzioni ma per la differente concentrazione della stessa soluzione.

▲ ELETTRONSI

Le celle voltiche sono basate su reazioni spontanee redox ma è possibile trasformare energia elettrica in energia potenziale degli elettrodi facendo avvenire reazioni non spontanee. Tali processi vengono chiamati elettrolisi e avvengono in celle elettrolitiche.

	polo negativo	polo positivo	ΔE	ΔG
CELLA GALVANICA	anodo (ossidazione)	catodo (riduzione)	> 0	< 0
CELLA Elettrolitica	catodo (riduzione)	anodo (ossidazione)	< 0	> 0

1	idrogeno 1 H 1,008 0,0009 1s ¹	2	berillio 4 Be 9,012 1,85 [He]2s ²
3	litio 3 Li 6,941 0,93 [He]2s ¹	4	litio 3 Li 6,941 0,93 [He]2s ¹
5	rubidio 37 Rb 85,47 1,53 [Kr]5s ¹	6	cesio 55 Cs 132,9 1,87 [Xe]6s ¹
7	francio 87 Fr [223] [Rn]7s ¹	8	radio 88 Ra [226] [Rn]7s ²

2

II

1

2

3

4

5

6

7

11	sodio 11 Na 22,99 0,97 [Ne]3s ¹	12	magnesio 12 Mg 24,31 1,74 [Ne]3s ²
13	alluminio 13 Al 26,98 1,61 [Ne]3s ² 3p ¹	14	silicio 14 Si 28,09 1,90 [Ne]3s ² 3p ²
15	fosforo 15 P 30,97 1,82 [Ne]3s ² 3p ³	16	zolfo 16 S 32,07 2,09 [Ne]3s ² 3p ⁴
17	cloro 17 Cl 35,45 2,51 [Ne]3s ² 3p ⁵	18	argon 18 Ar 39,95 1,78 [Ne]3s ² 3p ⁶

19	potassio 19 K 39,10 0,86 [Ar]4s ¹	20	calcio 20 Ca 40,08 1,53 [Ar]4s ²
37	rubidio 37 Rb 85,47 1,53 [Kr]5s ¹	38	stronzio 38 Sr 87,62 2,60 [Kr]5s ²
39	ittrio 39 Y 88,91 1,22 [Kr]4d ¹ 5s ²	40	zirconio 40 Zr 91,22 2,60 [Kr]4d ² 5s ²

55	cesio 55 Cs 132,9 1,87 [Xe]6s ¹	56	bario 56 Ba 137,3 2,68 [Xe]6s ²
57-71	lanthanidi	72	hafnio 72 Hf 178,5 2,68 [Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
89-103	actinidi	104	rutherfordio 104 Rf [261] [Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ²

73	tantalio 73 Ta 180,9 2,68 [Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	74	tungsteno 74 W 183,8 2,68 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
75	renio 75 Re 186,2 2,68 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	76	osmio 76 Os 190,2 2,68 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
77	iridio 77 Ir 192,2 2,68 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	78	platino 78 Pt 195,1 2,68 [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹

79	oro 79 Au 197,0 2,68 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	80	mercurio 80 Hg 200,6 2,68 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
81	talio 81 Tl 204,4 2,68 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	82	piombo 82 Pb 207,2 2,68 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
83	bismuto 83 Bi 209,0 2,68 [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	84	polonio 84 Po [209] [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴

85	astato 85 At [210] [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	86	radon 86 Rn [222] [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶
87	francio 87 Fr [223] [Rn]7s ¹	88	radio 88 Ra [226] [Rn]7s ²

nome	numero atomico	simbolo	massa atomica (u) ⁽¹⁾	densità ⁽²⁾	numeri di ossidazione	configurazione elettronica
idrogeno	1	H	1,008 0,0009	±1	1s ¹	
temperatura di fusione (°C)	-259					
temperatura di ebollizione (°C)	-253					
energia di prima ionizzazione (kJ/mol)	1312					
elettronegatività (secondo Pauling)	2,20					

(1) Per gli elementi radioattivi che non hanno isotopi stabili, il valore della massa atomica è quello dell'isotopo a vita più lunga e viene riportato tra parentesi quadre [].

(2) Per i solidi e i liquidi la densità è espressa in g/ml a 20 °C; per i gas in g/l a 0 °C e a 1 atm.

12

11

10

9

8

7

6

5

4

3

2

1

0

-1

-2

-3

-4

-5

-6

-7

-8

-9

-10

-11

-12

-13

-14

-15

-16

-17

-18

-19

-20

-21

-22

-23

-24

-25

-26

-27

-28

-29

-30

-31

-32

-33

-34

-35

-36

-37

-38

-39

-40

-41

-42

-43

-44

-45

-46

-47

-48

-49

-50

-51

-52

-53

-54

-55

-56

-57

-58

-59

-60

-61

-62

-63

-64

-65

-66

-67

-68

-69

-70

-71

-72

-73

-74

-75

-76

-77

-78

-79

-80

-81

-82

-83

-84

-85

-86

-87

-88

-89

-90

-91

-92

-93

-94

-95

-96

-97

-98

-99

-100

-101

-102

-103

-104

-105

-106

-107

-108

-109

-110

-111

-112

-113

-114

-115

-116

-117

-118

-119

-120

-121

-122

-123

-124

-125

-126

-127

-128

-129

-130

-131

-132

-133

-134

-135

-136

-137

-138

-139

-140

-141

-142

-143

-144

-145

-146

-147

-148

-149

-150

-151

-152

-153

-154

-155

-156

-157

-158

-159

-160

-161

-162

-163

-164

-165

-166

-167

-168

-169

-170

-171

-172

-173

-174

-175

-176

-177

-178

-179

-180

-181

-182

-183

-184

-185

-186

-187

-188

-189

-190

-191

-192

-193

-194

-195

-196

-197

-198

-199

-200

-201

-202

-203

-204

-205

-206

-207

-208

-209

-210

-211

-212

-213

-214

-215

-216

-217

-218

-219

-220

-221

-222