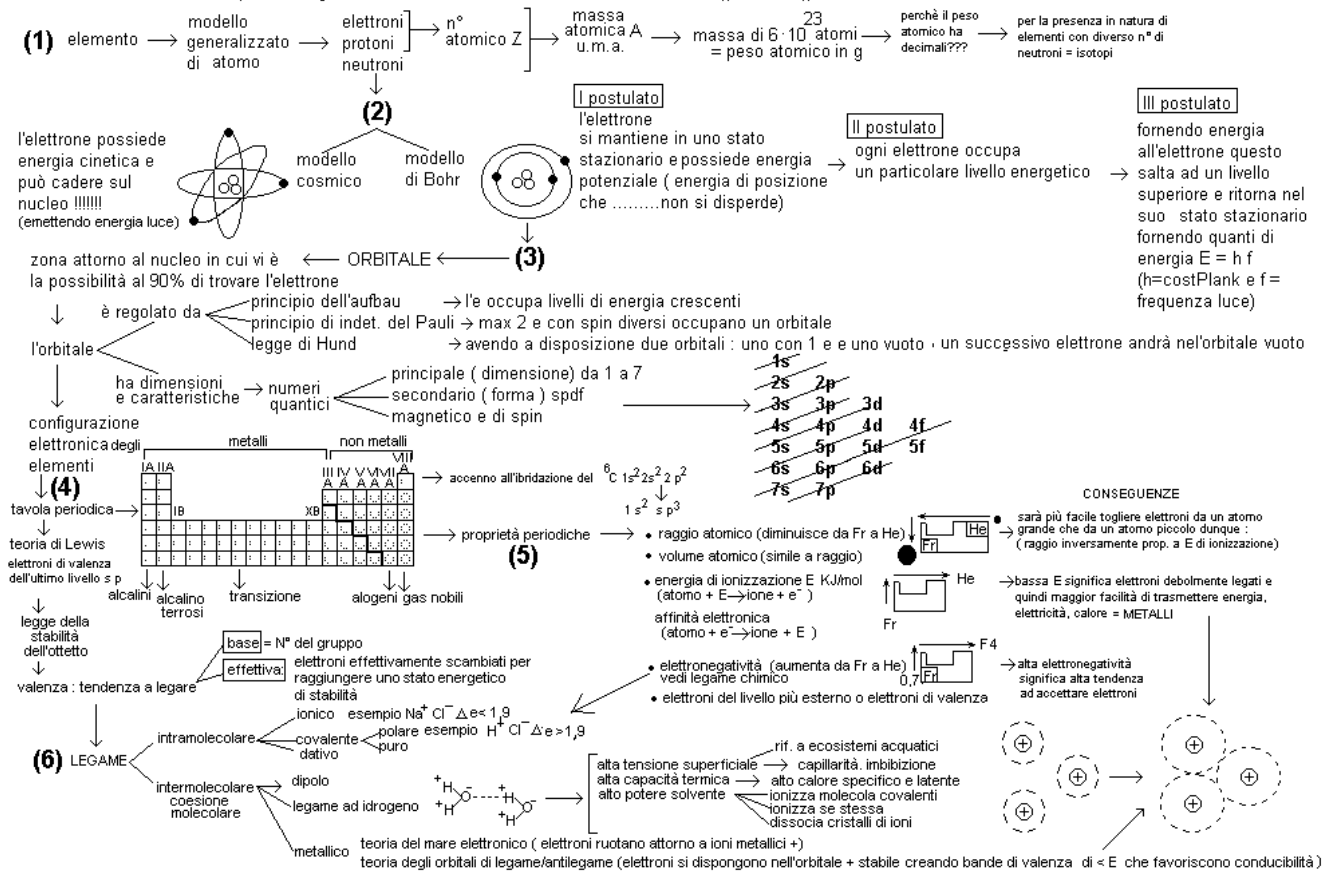
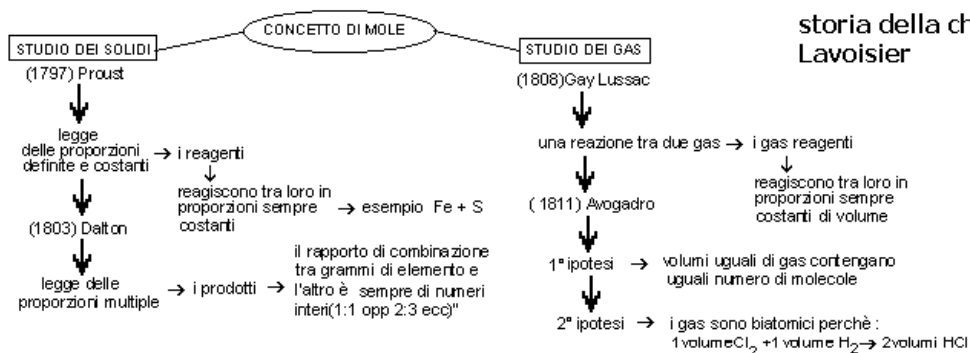


Schede di chimica con spunti e sintesi: si propone un modello di relazioni tra concetti con la premessa che sia possibile la presenza di refusi che possono correggersi

1) Struttura dell'atomo, particelle subatomiche, numero atomico, massa atomica, peso atomico, isotopi (1h) 2) Modello e postulati di Bohr e teoria dei quanti (1h) 3) Orbitali: n° quantico principale, secondario, magnetico e di spin, principi di Aufbau, Hund, Pauli (1h) 4) Tavola periodica: gruppi; periodi; metalli, non metalli, concetto di valenza base come valore numerico degli elettroni nell'ultimo livello energetico (valore il più alto, tra le diverse possibilità di scambio di elettroni intesa come valenza effettiva) e definita dal gruppo specifico. 5) Proprietà periodiche: affinità, volume e raggio atomico, elettronegatività, 6) legame molecolare: ionico, covalente, covalente polare; legame intermolecolare: forze di Van der Waals: legame idrogeno.





↓

principio di Avogadro → $V_1/V_2 = d_1/d_2 = g_1/g_2 = PM_1/PM_2$

↓

1858) Cannizzaro → definisce i primi pesi atomici utilizzando come riferimento l'idrogeno a peso 1 → proposta di Cannizzaro di differenziare molecola e atomo

↓

nel 1900 → la grammo-molecola è definita mole (da moles = grandezza)

↓

(1900) Perrin → determina sperimentalmente il numero di molecole in una mole = n° di Avogadro = $6,022 \cdot 10^{23}$ elementi/mole

↓

nel 1971 → la mole diventa la settima unità di misura fondamentale e il riferimento diventa la dodicesima parte del peso dell'atomo di C 12 che è effettivamente = 12 grammi / 12 = 1 (mentre l'idrogeno ha pesi diversi per i diversi isotopi)

→ 1 atomo qualsiasi pesa un numero di "dattoni" m multiplo rispetto alla dodicesima parte dell'atomo di ¹²C (1 u.m.a. = $0,166 \cdot 10^{-24}$ g) e 1 mole di un elemento qualsiasi è la quantità in peso di $6,022 \cdot 10^{23}$ atomi, detta peso atomico.

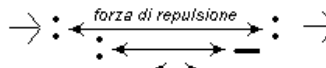
→ Il peso atomico è un numero decimale perchè è la media dei pesi degli isotopi presenti una mole di gas occupa a condizioni normali sempre 22,414 litri

→ **moli = g/PM; molarità = moli / litro = (conc g/litro)/PM**

→ in laboratorio : **1)** peso quantità uguali di sostanze e discuto sul concetto di mole immaginando di eguagliare il numero di particelle e non quello dei pesi **2)** determino il numero di Avogadro pesando una quantità di ac oleico (es $8,710^{-4}$ g) disteso su una superficie es di acqua, calcolando il volume dalla sua densità: Volume = $8,7 \cdot 10^{-4} / 0,87 \text{ g/cc} = 10^{-6}$ cc. **3)** immaginando la goccia cilindrica l'altezza sarà: volume / area di base calcolata dal raggio della macchia = $10^{-6} / 78 = 1,2 \cdot 10^{-7}$ **4)** ammettendo la molecola dell'ac oleico a forma cubica, il suo volume sarà $V = h^3 = (1,2 \cdot 10^{-7})^3 = 2 \cdot 10^{-21}$ **5)** se il peso molecolare è 282 il volume molecolare sarà $282 / \text{densità} = 282 / 0,87 = 323$ **-6)** dividendo il volume molecolare per il volume approssimativo di una molecola si troverà il numero di molecole in una mole e cioè: $323 / 2 \cdot 10^{-21} = 1,6 \cdot 10^{23}$

MODELLO VSEPR →

repulsione tra coppie di elettroni di valenza non condivisi (:) e di legame (-)



014

Il modello permette di prevedere la geometria delle molecole

PROCEDURA	ESEMPIO	ESEMPIO	ESEMPIO	ESEMPIO	ESEMPIO
determino la geometria di un composto	determina la geometria di CO ₂	determina la geometria di AlF ₃	determino la geometria di PCl ₃	determino la geometria di H ₂ O	determino la geometria di NO ₂ ⁻
quanti elettroni di valenza ha nella tavola periodica?	nella tavola periodica C ha 4 e ⁻ di valenza	nella tavola periodica Al ha 3 e ⁻ di valenza	nella tavola periodica P ha 5 e ⁻ di valenza	nella tavola periodica O ha 6 e ⁻ di valenza	nella tavola periodica N ha 5 e ⁻ di valenza
quale è l'elemento al centro della molecola?	C è al centro della molecola	Al è al centro della molecola	P è al centro della molecola	O è al centro della molecola	N è al centro della molecola
quanti atomi X sono legati?.....e quanti doppietti E non sono condivisi?.....	X= atomi legati = 2 E= coppia di e ⁻ non condivisi = 0	X= atomi legati = 3 E= coppia di e ⁻ non condivisi = 0	X= 3 e E = 1	X= 2 e E = 2	X= 2 e E = 1
X + E = 2 ; 3 ; 4	X + E = 2	X + E = 3	X + E = 3 + 1 = 4	X + E = 2 + 2 = 4	X + E = 2 + 1 = 3
Formula AX _n E _m	AX ₂ geometria lineare	AX ₃ geometria planare	AX ₃ E geometria tetraedrica piramidale a base triangolare	AX ₂ E ₂ tetraedrica angolare	AX ₂ E ₁ trigonale piana
 X + E = 2 = AX ₂ = lineare	O=C=O O=C=O				
 X + E = 3 = AX ₃ = planare AX ₂ E = angolare					
 X + E = 4 = AX ₄ = tetraedrica = AX ₃ E = triangolare = AX ₂ E ₂ = angolare					

SPETTROFOTOMETRIA onde, regole e spettri

170 - 1,2,3,4

ricorda milli=10⁻³, micro=10⁻⁶, nano=10⁻⁹

1 Leggi di propagazione delle onde elettromagnetiche
 natura: corpuscolare (Newton) / ondulatoria (fermat Huygens Maxwell)

2 Interazione energia materia
 la radiazione cede energia $E = h\nu$ all'atomo che eccitato passa a livelli superiori di energia (di traslazione e salto elettronico, rotazione, vibrazione)
 in emissione: si produrranno frequenze $\nu_1 = E_3 - E_1/h$, $\nu_2 = E_3 - E_2/h$, $\nu_3 = E_2 - E_1/h$
 in assorbimento: si assorbiranno frequenze ν_1, ν_2, ν_3

3 Regole di selezione
 • non tutti i possibili salti quantici (transizioni) si realizzano e ciò è evidente dall'assenza di numerose righe. Perché?
 • Particolari numeri quantici o **termini spettrali** (che nei casi più semplici, come metalli alcalini con 1 solo elettrone + esterno, coincidono con i n° quantici elettronici) che sono $N=n$ quant. principale; $L=n^2$ q. orbitale; $S=n^2$ q. di spin; $J = n^2$ q. totale interno; $M=2S+1$ molteplicità spettrale. servono a definire lo stato energetico di un atomo con notazione $N^M L_J$

Le regole di selezione permettono di individuare qualitativamente alcune sostanze (composti organici saturi non danno assorbimenti selettivi mentre doppi legami come alcheni, dieni, gruppi carbonilici, benzeni assorbono fortemente in UV e sono detti cromofori, antagonisti agli auxocromi che possono favorire assorbimenti diversi)

la luce è un'onda che trasporta energia addensata in alcuni punti detti **FOTONI**
 energia del fotone $E = h\nu$
 la massa del fotone $m = \frac{h\nu}{c^2}$
 $h = \text{cost. di Plank}$
 $\lambda = \text{distanza in micron tra picchi}$
 $C = \text{velocità della radiazione}$
 $\nu = \text{frequenza = oscill al sec. = Hertz} = 1/T$ (periodo)
 T (periodo) = tempo in sec x oscillazione

UV 10-400 nm
 vis 400-750nm
 IR 750-2500nm = 80,7-2,5 μ
 Lmicroonde 1-100 cm

esempi: $\nu < \nu < \nu$ UV
 ioni inorg. = vis, UV
 coloranti = vis.
 il Na allo stato fondamentale con 1 e nell'orbitale s sistema è $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

formando: **sufficiente** il salto e ritomo produce emissione di un fotone (radiazione di risonanza) (assorbimento atomo)
elevata $3s \rightarrow 3p, 4p, 5p, 6p, \dots \rightarrow 3s, 4s, 3p, 5s, 4p, 4s, \dots$
 con energia elevata i salti elettronici sono maggiori con emissioni di radiazioni diverse (spettrosc. di emissione)
elevatissima: si producono raggi X a λ piccolissima

4 Intensità e ampiezza delle righe spettrali
 ordinata disposizione delle radiazioni secondo λ
 luce monocromatica = unica
 luce policromatica discontinua = formata da più λ
 luce policromatica continua = formata da tutte le λ

righe luminose di emissione
 righe oscure di assorbimento (meno ricche della emissione)

$\rightarrow n^{\circ}$ righe = aumenta con aumento dell'energia di eccitazione e quindi con il n° di salti elettronici
 \rightarrow intensità delle righe = una riga è più intensa se avvengono più salti \rightarrow la riga fondamentale, richiedendo minor energia, è sempre più intensa
 \rightarrow tipi di righe = 1) di ionizzazione (se l'energiadi eccitazione ionizza); 2) **analitiche** = righe caratteristiche della sostanza; 3) **bande** = gruppi di righe dovute a molecole

orbitali molecolari

nell'atomo A e in B, gli elettroni liberi, possono dare spettri se eccitati; nella molecola AB invece gli elettroni sono impegnati in legami. la differenza dal punto di vista energetico è che i due orbitali in A-B si trovano l'uno a energia inferiore e l'altro a energia superiore

L'orbitale antilegante (a energia superiore) risulta libero e può essere occupato da un elettrone durante l'eccitazione e ciò si dice: **TRANSIZIONE ELETTRONICA**: passaggio di un e⁻ da un orbitale legante (o non legante) a un antilegante e danno un grafico (E/λ)

Le transizioni più studiate sono $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (lontano UV)
 $\pi \rightarrow \pi^*$ (visibile e Uv) $n \rightarrow \pi^*$ (visibile e Uv)

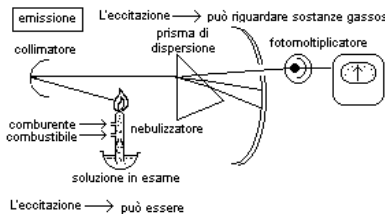
transiz. tipiche dei gruppi cromofori (a doppio legame come: C=C, C=O, C=N, N=N, N=O, C=N) assorbimenti da 162 a 188

gruppi cromofori sostituiti presentano: effetto batocromo diminuisce energia di transizione aumenta E verso λ maggiori
 effetto ipsochromo opposto al precedente
 effetto ipercromico aumenta il coeff di estinzione
 effetto ipocromico effetto opposto

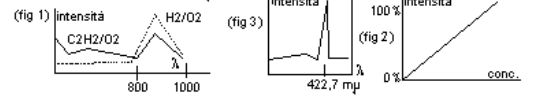
gruppi coniugati: il coeff di estinzione è + alto non per effetto ipercromico ma perchè ci sono più doppi legami ass da 162 a 243

sistemi aromatici: è un sistema coniugato (coniugazione ciclica) benzene assorbe a 184-204-254
 sostituenti del benzene assorbono da 254 a 273

es: $C=O$
 σ non legante
 π
 σ



Esecuzione dell'analisi : ogni fiamma ha una sua emissione detta fondo spettrale (fig 1) (che dovrà essere considerata nella lettura finale dello spettro d'analisi)
 Per eseguire l'analisi si procede facendone funzionare inizialmente solo la fiamma per poter azzerare lo strumento; successivamente si prepareranno soluzioni a composizione uguale ma concentrazione diversa del campione per realizzare una curva di taratura (fig 2) a quella determinata lunghezza d'onda scelta per quel tipo di metallo (per il Ca è 422,7 mμ) (fig 3)

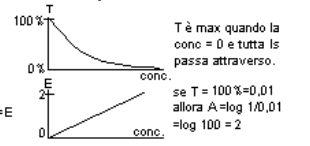
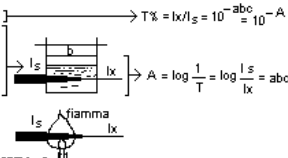


L'eccitazione → può essere

- ad arco continuo in corrente continua (sensibilità molto elevata e quindi usato nella qualitativa per l'individuazione di metalli nelle leghe e minerali)
- ad arco continuo in corrente alternata (+ riproducibile che in corrente continua)
- ad arco intermittente in corrente continua (a 50 Hz - cioè 50 scariche al secondo ; si usa nella qualitativa per rilevare tracce di metalli e in quantitativa perchè la periodicità delle scariche migliora la riproducibilità)
- scintilla ad alta tensione (una scintilla è costituita da più microscariche , dunque migliore riproducibilità nelle misure nessun effetto termico apprezzabile --- la scintilla produce ionizzazione degli atomi con emissione di SPETTRI DI SCINTILLA-- si usa per analisi di leghe leggere)

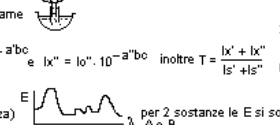
Legge dell'assorbimento :

1) la misura della intensità luminosa I_x di un raggio I_s che attraversa una soluzione può essere misurata in **trasmissione**
 2) la misura della estinzione della intensità luminosa di un raggio I_s che attraversa una soluzione può misurarsi in $E = \log I_s / I_x$
 la legge meglio definita come : **legge di Lambert Beer** dell' **assorbanza A** misura l'intensità del raggio lumin. I_s di una soluz con spessore b e concentrazione c di una sostanza con coeff di estinzione a ($a = E/bc = E/(cm \cdot g/l)$) se la conc. è espressa come molarità allora $a = E/(cm \cdot mol/l)$ = coeff. di estinzione molare e per $b=1$ e $c=1$ allora $a = E$; $\epsilon = E$
 es.: KNO_3 ha una $a=84$ e $\epsilon=14.000$ a $\lambda=226$ mentre KJ ha $a=96$ e $\epsilon=9800$ a $\lambda=202$ mentre a $\lambda=302$ $a=0,07$ e $\epsilon=7,2$
 La stessa legge può applicarsi all'assorbimento di un raggio luminoso che attraversa una fiamma in cui si sta nebulizzata la sostanza da analizzare

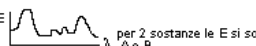


scostamenti alla legge di Lambert Beer possono essere dovuti a :

- 1) radiazione incidente non monocromatica ; considerando il caso più semplice di due raggi con λ' e λ'' si avranno $I_x' = I_0' \cdot 10^{-a'bc}$ e $I_x'' = I_0'' \cdot 10^{-a''bc}$ inoltre $T = \frac{I_x' + I_x''}{I_s' + I_s''}$
- 2) scostamenti per cause chimiche. : esempio è il caso della coppia $2CrO_4^{2-}$ (giallo) + H^+ \rightleftharpoons $Cr_2O_7^{2-}$ (arancio) + OH^-



variazioni dell'assorbanza con la lunghezza d'onda : il grafico detto spettro di assorbimento è (lunghezza d'onda nm/assorbanza) per 1 sostanza



analisi qualitativa in assorbimento

si fa valutando i massimi di assorbimento in spettri IR, visibile e UV soprattutto in fase liquida (che rispetto alla fase vapore dà spettri + nitidi) e confrontando spettri standard già noti.
 analisi differenziale = confronto tra sostane uguali per valutarne le impurezze

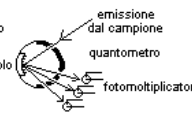
analisi quantitative :

$c = E / ab$ (la concentrazione è funzione dell'assorbanza, del coeff di estinzione e dello spessore della soluzione e poichè a non sempre è costante si costruisce un grafico (conc/A) detto curva di taratura per quella particolare soluzione (quali concentrazioni usare ? si ricavano dal coeff. di estinzione e cioè per una $E = 1$ (compresa tra 0 e 2) e $b=1$ $c(g/l) = E \cdot a$. $a = 1/a$)

5-6-7-8 spettroscopia di emissione

meno sensibile dell'assorbimento perchè gli atomi eccitati sono in piccolo numero rispetto agli atomi che restano allo stato fondamentale

5 Spettroscopio : le righe vengono osservate direttamente con un oculare
 6 Spettrografo : le righe vengono fissate su lastra fotografica: metodo che valuta lo spettro per confronto (nella qualitativa) e misura la conc. dell'elemento considerato attraverso l'annerimento delle righe prodotto su lastra fotografica
 7 Quantometro : apparecchio a reticolo per analisi multiple di metalli : l'emissione viene misurata in un ricevitore costituito da un sistema reticolo/fenditure di uscita che permette di separare e analizzare contemporaneamente le righe analitiche dei vari elementi (es lega)
 8 emissione di fiamma = Spettrofotometria di fiamma in emissione = Plasma



9,10,11,12 spettroscopia di assorbimento

- 11 Spettrofotometria IR → vedi 17-11 e D6 13 Spettrofotometria di riassorbimento
- 14 Analisi Polarimetriche → vedi 17-14 e 6-3
- 15 Spettrometria di massa → vedi 17-15 e 6-4

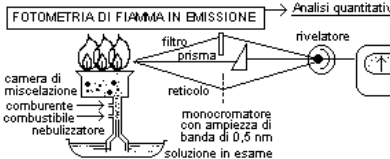
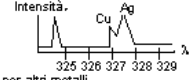
Colorimetria = per misura diretta si legge l'estinzione del raggio reso monocromatico con filtro per confronto (a parità di eccitazione luminosa) si varia lo spessore delle soluzioni sino ad assorbanza uguale (e per la Lamber Beer se l'assorbanza è uguale spessore 1 . conc1 = spessore 2 . conc2)
 10 11 Spettrofotometria = si legge l'estinzione del raggio (reso monocromatico con monocromatore) attraverso una soluzione in cella UV vis IR
 12 Turbidimetria = per misura di torbidità
 9 Spettrofotometria di fiamma di assorbimento atomico = si legge l'estinzione del raggio (reso monocromatico con monocromatore) attraverso soluzione atomizzata con fiamma

FOTOMETRIA DI FIAMMA IN EMISSIONE E ASSORBIMENTO

17 07 08 08

Lo scopo della fiamma è \rightarrow **atomizzare** cioè dissociare termicamente le molecole di una sostanza opportunamente nebulizzata. (in assorbimento l'atomo può assorbire radiazione esterna mentre in emissione l'atomo dovrà essere eccitato per produrre radiazione)
 \rightarrow **eccitare atomi** (ovvio solo in emissione): l'eccitazione avviene per urto anelastico tra A e B ($A+B \rightarrow A^*+B$) oppure per interazione chimica ($AB + C \rightarrow A^* + BC$) e il numero N delle molecole eccitate è funzione dell'energia E fornita alla temperatura T (si può dimostrare che mentre è alta la % di atomizzazione è bassa la % di atomi eccitati dunque sarà più sensibile l'assorbimento della emissione)

Inconveniente della fiamma è \rightarrow **ionizzare** $A \rightarrow A^+ + e^-$ nella fotometria di fiamma la ionizzazione è un inconveniente perché gli ioni hanno un comportamento ottico diverso dagli atomi neutri



Analisi quantitativa
riga analitica: per ogni metallo esistono righe nel grafico λ / Intensità ben definite e quindi è necessario che il filtro o monocromatore fornisca una banda passante molto ristretta es: 0,5nm in caso contrario sia la riga del Cu che quella dell'Ag verrebbero assorbite in un'unica banda
Tipo di fiamma: propano/aria a bassa T° per evitare la ionizzazione di elementi alcalini e alcalino terrosi; acetilene/aria o H2/O2 per altri metalli
Misura: si effettua la misura assoluta della intensità della radiazione emessa a quella funzione della concentrazione
metodo della curva di taratura: 1) si prepara una serie di soluzioni standard 2) il solo solvente darà conc.=0; 3) con soluzione a conc. massima si imposta il fondo scala
Curva di lavoro:
metodo delle aggiunte: alla soluzione da esaminare si fanno aggiunte misurate di standard e si pongono in grafico i valori che saranno proporzionali alla intensità della radiazione emessa (si usa in caso di interferenze)

FOTOMETRIA DI FIAMMA IN ASSORBIMENTO --ASSORBIMENTO ATOMICO

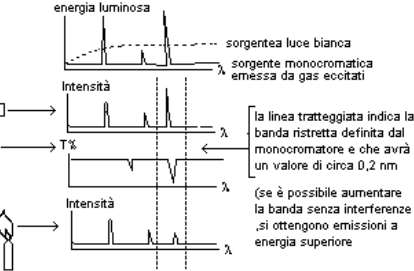
richiede una sorgente luminosa che produca radiazione assorbibile dalla fiamma



il problema + evidente è che: l'ampiezza delle righe di assorbimento è molto piccola (dell'ordine di picometri 10^{-12} 0,001 nm) e non c'è un monocromatore che possa isolare con sufficiente energia da poter essere letto... Si userà dunque una sorgente che può emettere solo quelle determinate lunghezze d'onda a E + alta esempio:

lampada a catodo cavo monoelemento il catodo è cavo e contiene l'elemento di cui si vuole lo spettro. Una ddp di centinaia di volt ionizza il gas interno provocando evaporazione dell'elemento. Chopper	lampada pluri elemento è possibile aggiungere più di un elemento alla lampada associandola però ad un monocromatore che separa la banda ma ostacola l'emissione	lampada a radiofrequenza una bobina a radio frequenza permette di vaporizzare l'elemento con > intensità di emissione	monocromatore garantisce la separazione della banda in esame infatti \rightarrow
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------

correttore di fondo spettrale
molecole o radicali provocano assorbimenti non specifici e ciò è eliminato con l'uso di una lampada al deuterio e un chopper che permette di inviare il segnale in alternativa alla lampada a catodo cavo verso il rivelatore



analisi quantitativa **metodo della curva di taratura**: 1) si prepara una serie di soluzioni standard 2) il solo solvente darà conc.=0; 3) con soluzione a conc. massima si imposta il fondo scala : conoscendo la concentrazione caratteristica dell'analita cioè quella che produce una assorbanza da 0,0044E si prepara una serie di soluzioni la cui concentrazioni sia compresa tra 20 a 200 volte questa sensibilità ottenendo letture comprese tra 0,08 e 0,88 E
Curva di lavoro **metodo delle aggiunte**: alla soluzione da esaminare si fanno aggiunte misurate di standard e si pongono in grafico i valori che saranno proporzionali alla intensità della radiazione emessa (serve x interferenze)

limiti di rilevabilità l'assorbimento è più preciso della emissione infatti i limiti di rilevabilità per Ag sono 20 ng/ml (= 0,02 µg) in emissione e 2 ng/ml (= 0,002 µg) in assorbimento

impiego di solventi organici in soluzione acquose molto diluite è possibile complessare il catione (con EDTA o APDC) e estrarre il complesso con solvente organico (sconsigliati idrocarburi aromatici e alogenati)

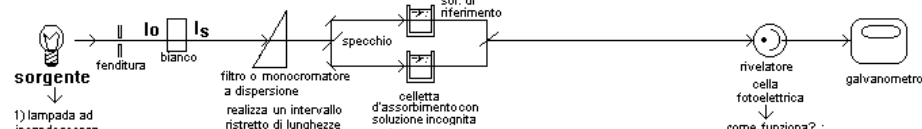
interferenze
chimiche: provocano diminuzione della conc. degli atomi di analita attraverso reazioni che non avvengono (o che avvengono quando non richieste) e ciò è dovuto al tipo di fiamma ossidante o riducente e pure al tipo di percorso del raggio che attraversa la fiamma (se nella parte ossidante o riducente)
fisiche: dovute all'apporto della soluzione alla fiamma che può essere diverso a seconda della densità, viscosità, tensione superficiale
spettrali: una banda troppo ampia può dare queste interferenze per la presenza di più assorbimenti (si elimina diminuendone il valore)
da ionizzazione: la formazione di ioni da metallo $M \rightarrow M^+ + e^-$ non può essere eliminata in quanto si lavora a alta T°; si aggiungono allora elementi che ionizzano facilmente e non danno altre interferenze come K che producendo e^- permette di spostare l'equilibrio $M \rightarrow M^+ + e^-$ verso il metallo.

microforno di grafite il problema più importante legato alla fiamma è che in essa l'elemento da analizzare è troppo diluito dal gas e ciò con perdita di sensibilità: per evitare ciò si procede ad atomizzare con un microforno di grafite detto fometto che permette di raggiungere temperature di circa 3000° per una durata di 10 sec. L'elemento atomizzato in tal modo non è diluito da gas, rimane nella zona di assorbimento più a lungo, non subisce interferenze, consente esame diretto di solidi,

SPETTROFOTOMETRIA VIS (o colorimetria) E UV

schema essenziale dell'apparecchio con sistema a semplice o doppio raggio

ricorda milli=10⁻³; micro= 10⁻⁶; nano=10⁻⁹ UV 10-400 nm
vis 400-750nm
IR 750-2500nm ≈80,7-2,5 μ



1) lampada ad incandescenza a tungsteno : per visibile



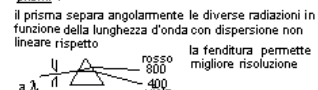
2) lampada al deuterio per UV

filtri
caratterizzati da
• ampiezza di banda Δλ
• lunghezza d'onda λ
• trasmittanza T%

filtri interferenziali (a dispersione)
sfruttano l'interferenza ottica in cui il raggio incidente è funzione dell'indice di rifrazione e angolo del prisma che a sua volta è funzione della lunghezza d'onda dunque un raggio incidente è disperso per riflessione; mentre viene deviata per rifrazione una certa lunghezza d'onda



sol. di riferimento
cassetta d'assorbimento con soluzione incognita vetro quarzo
x visib. xUV
monocromatori (a dispersione)
prismi: il prisma separa angolarmente le diverse radiazioni in funzione della lunghezza d'onda con dispersione non lineare rispetto alla λ



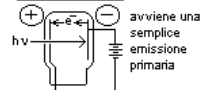
la fenditura permette migliore risoluzione

reticoli
lastra di vetro con fenditure sottilissime e parallele: ogni fenditura, al passaggio di luce monocromatica, si comporta come sorgente luminosa disperdendo i raggi a λ diversa e isolando il raggio prescelto

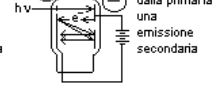


Diversi sono le tipologie : tra i reticoli in riflessione esistono anche quelli a gradinata e concavi

Il raggio luminoso fornisce energia all'elettrone che viene strappato dal nucleo al polo (-) verso il (+)

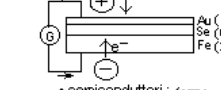


Fotomoltiplicatore
si sviluppa dalla primaria una emissione secondaria



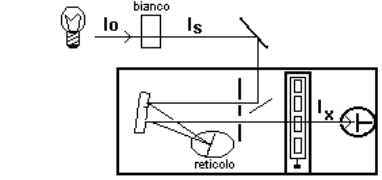
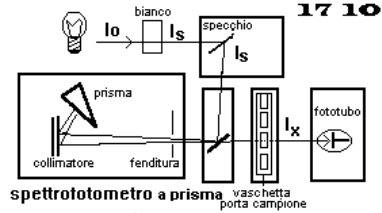
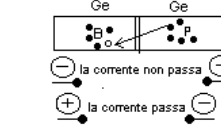
il fotomoltiplicatore produce correnti anche 10⁸ volte più alte

Celle voltaiche
sfruttano l'effetto fotoelettrico che si ha quando luce incide su un semiconduttore



• **semiconduttori**: forme cristalline metalliche miste che tendono ad acquistare o cedere elettroni

esempio:
B (3 e⁻) in cristallo di Ge(4 e⁻) tende ad acquistare e⁻ (conduttore n-)
P (5 e⁻) in cristallo di Ge(4 e⁻) tende a cedere e⁻ (conduttore p+)



PARAMETRI DI CONTROLLO DELL'APPARECCHIO
potere risolvete o risolutivo del reticolo
capacità di un monocromatore di separare una certa λ con minor Δλ

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

dispersione lineare reciproca: D

Indica la Δλ su 1 mm del piano focale del monocromatore (è piccola per strumenti di pregio)

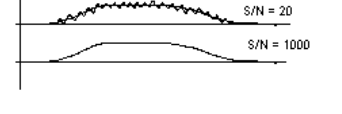
ampiezza di banda A = DF
è una misura della monocromaticità detto F = ampiezza delle fenditure

altri parametri :
velocità di scansione, tempo di risposta, rapporto S/N (dove S = segnale e N = rumore di amplificazione del segnale):

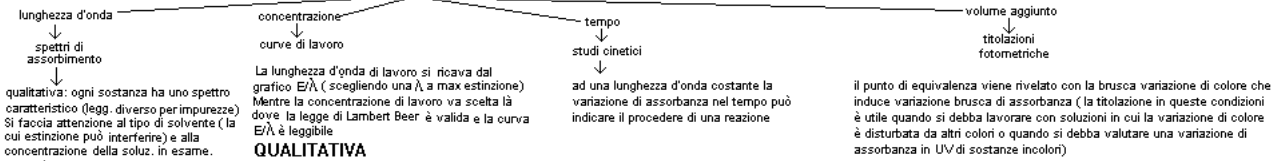
$$S/N_E = S/N_0 \cdot 10^{-E/2}$$

dalla formula ricavai limite di lettura dello strumento : ad es.: se uno strumento ha un valore di S/N = 30, e corrisponde a 3000 per valori di Estinzione E=0, dalla formula posso ricavare che il limite di E è a 4 (30=3000 · 10^{-E/2})

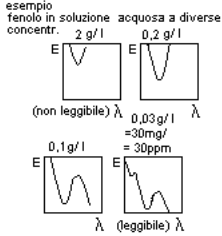
esempio di lettura con S/N diversi :



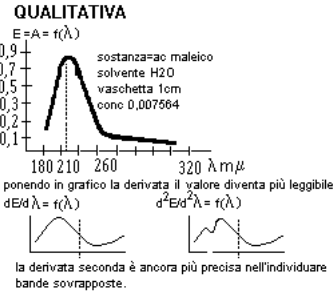
che cosa misura? Per l'analisi le misure sono di Estinzione contro



qualitativa: ogni sostanza ha uno spettro caratteristico (legg. diverso per impurezza) Si faccia attenzione al tipo di solvente (la cui estinzione può interferire) e alla concentrazione della soluz. in esame.



La lunghezza d'onda di lavoro si ricava dal grafico E/λ (scegliendo una λ a max estinzione) Mentre la concentrazione di lavoro va scelta là dove la legge di Lambert Beer è valida e la curva E/λ è leggibile



in assenza di sostanze interferenti

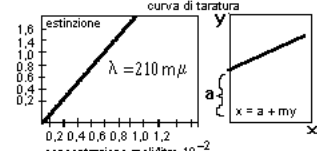
QUANTITATIVA

in presenza di sostanze interferenti

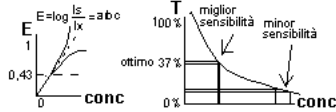
metodo della compensazione

metodo delle aggiunte

- la curva di lavoro si prepara partendo da soluzioni allo stato puro e usando come bianco di riferimento lo stesso solvente



- sensibilità della misura legata alla conc. + opportuna: si producono scostamenti alla legge dovuti anche a luce non monocromatica e equilibri chimici



.... cioè sostanze che assorbono alla stessa lung. d'onda della sostanza analitica: si può procedere così: prodotto da analizzare (es Ni in acciaio; acciaio = Pg)

sciogli 9 g di P in un volume V (1,4 g in 250 ml H2O + acido) prelievo

a = 50 cc aggiungo reagenti + reagente /colore (dimetilglossima) b = 50 cc aggiungo solo reagenti senza reagente colore

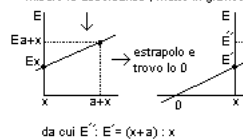
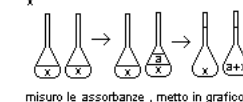
porto a volume = 200ml in matraccio R = 200/50 = 4 misuro assorbanza rispetto al bianco e risalgo alla concentrazione C (usando curva di taratura)

la soluzione sarà il bianco di riferimento

$$Ni\% = 100 \cdot \frac{V \cdot R \cdot C}{P} = 100 \cdot \frac{0,250 \cdot 4 \cdot C}{1,4}$$

deterministico

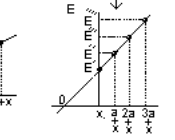
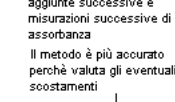
- in due matracci verranno introdotti uguali quantità di sostanza inognita x



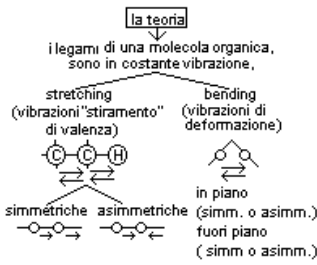
$$x = a \cdot \frac{E'}{E' - E}$$

statistico

- si aggiunge ad un matraccio una quantità a misurata della sostanza e si porti a volume



SPETTROSCOPIA IR



assorbimento IR

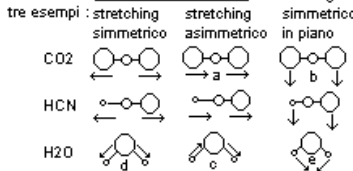
L'assorbimento avviene se

- 1) il raggio luminoso incidente ha una componente con una frequenza uguale o multipla della frequenza di vibrazione della molecola (risonanza)
- 2) la molecola può oscillare perchè si trova in forma di dipolo con un momento elettrico dipolare variabile

molecole biatomiche

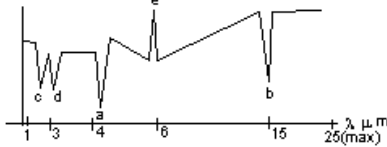
la frequenza μ di vibrazione è proporzionale alla massa m_1 e m_2 degli atomi : $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ (μ aumenta con la diminuzione delle masse)

molecole triatomiche



NOTA : lo stretching simmetrico nella CO2 non fa variare il momento dipolare e quindi non da assorbimento

esempio : spettro dell'aria

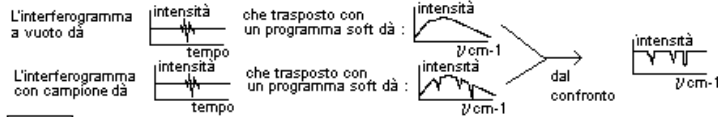


lo spettro IR si trova al limite superiore del visibile 700 nm = 0,7 μ m sino alla zona delle microonde 1 mm e viene normalmente suddiviso in vicino IR (λ da 0,7 a 2,5 μ m) = **NIR**; mediolR (λ da 2,5 a 25 μ m) = **MIR**; lontanolR (λ da 25 μ m a 1 mm) = **FIR** (ν da 14.000 a 4000 cm^{-1})

la tecnica IR

- sorgenti di radiazioni : si usano corpi incandescenti con "filamenti di Nernst" (ossidi di Zr, cerio, Torio) o carburo di silicio (per raggiungere circa i 1500°K)
- monocromatori : reticoli in riflessione a gradinata
- rivelatori : fotoelettrici istantanei (per evitare variazioni al variare del calore) termocoppie che misurano la differenza di temperatura all'azione della radiazione IR

- registrazioni : un assorbimento IR darebbe un grafico in T o A con ascisse in λ o ν
- registrazioni attraverso l'interferogramma : misurazioni IR computerizzate utilizzano la trasformata di Fourier per avere uno spettro più leggibile l'interferogramma è un grafico che misura l'interferenza che si rileva da un raggio che compie cammini diversi (attraverso specchi) sia a vuoto che durante l'assorbimento in IR;

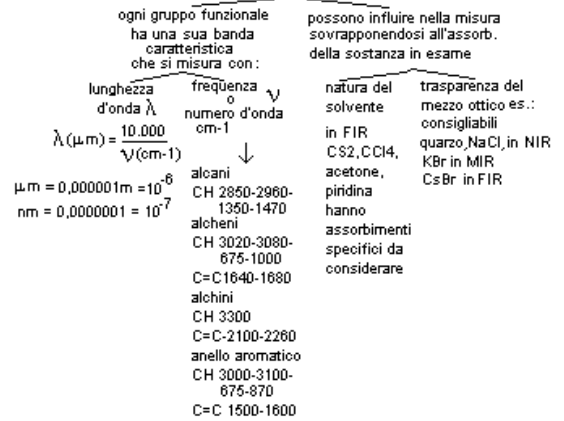


Analisi qualitativa

per confronto tra spettro in esame e spettro di sostanza nota (sistema meno accurato che in UV) si lavora spesso in **MIR** la zona tra 3800 e 1300 cm^{-1} è detta **zona dei gruppi funzionali** mentre tra 1300 e 650 è zona detta delle **impronte digitali** in cui non esistono due composti diversi con lo stesso spettro.

quantitativa : segue la Legge di Lambert Beer
 $E = abc$

lettura delle bande di assorbimento



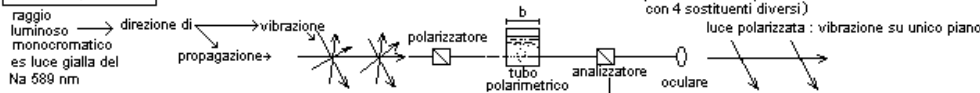
POLARIMETRIA

Si basa sulla proprietà di alcune sostanze (otticamente attive) di ruotare il piano della luce polarizzata

1714

vedi 060

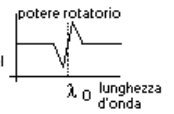
Schema di polarimetro



sostanze (otticamente attive) dotate di asimmetria molecolare (con 4 sostituenti diversi)

crystalina (quarzo)

Attenzione all'effetto Cotton di vari polarizzatori : Potere rotatorio → rimane costante al variare della lunghezza d'onda della luce eccetto per λ_0 dove si ha una **dispersione** tipica : le misure saranno falsate e sostanze levogire a quel valore di λ_0 appariranno destrogire o viceversa



Polarizzatore di Nicol → costituito da spato d'islanda (birfrangente ma non dicroico) unito con balsamo del Canada (a diverso indice di rifrazione)

Analizzatore → il raggio passa perchè ha un angolo di incidenza inferiore all'angolo limite

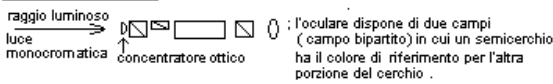
artificiale : sostanze dicroiche e polarizzanti i cui cristalli possono essere orientati e successivamente fissati con gelatine e vetro per mantenerne l'effetto

Misurando la rotazione α dell'analizzatore si determina il potere rotatorio della sostanza in esame.
 Detta c la conc. e b lo spessore del tubo polarimetrico
 $\alpha_0 = \text{potere rotatorio specifico a } 20^\circ \text{ per ogni sostanza}$
 Per la qualitativa $\alpha_0 = \alpha / bc$ Per la quantitativa $c = \alpha / \alpha_0 b$

polarimetro con compensatore saccarimetro

in questo tipo di polarimetro non si ruota polarizzatore o analizzatore ma è possibile misurare la rotazione mediante un sistema di prismi al quarzo a spessore variabile quali ruotano il piano di polarizzazione in senso inverso a quello della sostanza (per il saccarosio essendo la dispersione di questo uguale alla dispersione del quarzo , essa viene annullata permettendo di analizzare il saccarosio a luce bianca , inoltre è possibile tarare l'apparecchio introducendo una scala saccarimetrica che dia direttamente il valore dell % di saccarosio)

Polarimetro di Lippich



ANALISI POLARIMETRICHE

Le determinazioni più importanti riguardano il saccarosio e la sua determinazione in % nella sostanza analizzata :

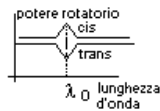
pratica analitica con saccarimetro

in assenza di sostanze attive : se una soluzione al 75,2 % di saccarosio in tubo polarimetrico di 2 dm dà un $\alpha = 100^\circ$ allora 72,2 g di sostanza zuccherina daranno un $\alpha = \%$ saccarosio nella sostanza

Il saccarosio in un prodotto commerciale si analizza così :

se è perfettamente solubile si diluiscono 26 g in H₂O (non 72,2 perchè i saccarimetri sono tarati su 26) e si fa la lettura diretta sul saccarimetro se la soluzione intorbida come polpa di barbabietola , si separano le impurezze con acetato di piombo e filtrazione prima della misura

Spettropolarimetria : tecnica che sfrutta la misura della dispersione rotatoria in un grafico potere rotatorio/lunghezza d'onda : un esempio per alcune molecole cis e trans la cui differenza è chiaramente identificabile :



la teoria

alcuni nuclei hanno uno spin, cioè ruotano su se stessi generando un momento magnetico se si immette il protone in un campo magnetico

a bassa energia → il campo si dispone in senso uguale e contrario al momento magnetico del protone

ad alta energia → il momento magnetico del protone si dispone in senso uguale e contrario al campo

è sarà necessaria energia sotto forma di radiazione $E = h\nu$ per far tornare il protone nella posizione iniziale.

variando ν a campo magnetico costante

variando campo magnetico a ν costante

assorbimento di radiazione

variazione campo magnetico

In chimica organica i diversi protoni a seconda della posizione della molecola assorbono ad una diversa intensità di campo applicata

misura della probabilità relativa delle varie conformazioni della molecola

Analisi conformazionale

numero dei segnali
Indica quanti tipi di protoni ci sono nella molecola

- cloruro di etile $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ 2 segnali
- cloruro di isopropile $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ 2 segnali
- cloruro di n-propile $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 3 segnali
- isobutilene $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 2 segnali
- 2-bromopropene $\text{CH}_3\text{-C}(\text{Br})=\text{CH}_2$ 3 segnali

intensità dei segnali
Indica la quantità di protoni presenti espressa dalle aree dei picchi di assorbimento

toluene

CH_3 a
b

assorbimento di radiazione

variazione di campo magnetico

a : b = 3 : 5

chemical shift (posizione)
la posizione di alcuni atomi crea campi magnetici indotti

tali che la misura del campo magnetico del protone può essere

- più bassa (protone schermato da campo magnetico indotto) → protoni acetilenici
- più alta (protone deschermato) → protoni aromatici

i valori variano da 0 a 10 t

Splitting o accoppiamento spin spin
Numero di linee di ciascun segnale che indica la posizione relativa di un protone rispetto ai protoni vicini. Dunque semplicemente per interazione tra protoni vicini si ha sdoppiamento o divisione ulteriore della curva, esempio

$\text{CHBr}_2\text{-CH}_2\text{Br}$

J è 0 per un angolo di legame di 90° , e diventa alto da 90° a 180°

assorbimento di radiazione

variazione campo magnetico

dunque n protoni equivalenti scindono il segnale in n+1 picchi e la distanza tra essi è data da J che è la costante di accoppiamento

DI MASSA

composto organico + fascio di elettroni ad alta intensità di energia → ione organico $\text{M}^+ + 2e^-$ (M^+ con $\frac{m}{e}$ caratteristico)

la teoria → grafico intensità/rapporto m/e.

$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3)_2\text{-CH}_3 + e^- \rightarrow$

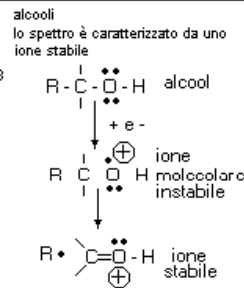
- $(\text{C}_4\text{H}_9)^+$ m/e=57
- $(\text{C}_3\text{H}_5)^+$ m/e=41
- $(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ m/e=39
- $(\text{C}_2\text{H}_3)^+$ m/e=15

grafico

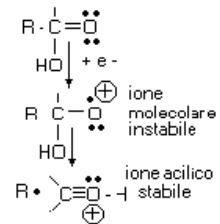
m/e

grafico dà valori che sono altamente caratteristici per ogni tipo di sostanza

benzene:
lo spettro riunisce gli spettri degli ioni del benzene distinguendo ioni con C12 e C13 e H e deuterio. Dunque:
picco m/e=78 è C_6H_6^+
picco m/e= 79 è $\text{C}_5\text{C}_6\text{H}_6^+$
picco m/e= 79 è $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}^+$
picco m/e= 80 è $\text{C}_4\text{C}_6\text{H}_6^+$
picco m/e= 80 è $\text{C}_5\text{C}_6\text{H}_5\text{D}^+$
picco m/e= 80 è $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2^+$

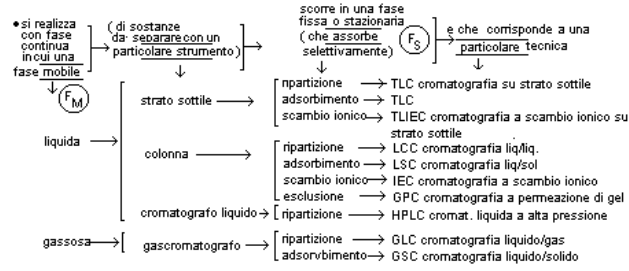


ac carbossilici
lo spettro è caratterizzato dallo ione acilico stabile (m/e=peso molecolare - 17)



CROMATOGRAFIA :

- lo scopo è → separare sostanze per l'analisi oppure per una utilizzazione pratica (es. farmaceutica.....)
- si basa su → principi fisici :
- **solubilità** intesa come quantità di soluto in solvente ; **solubilità a saturazione** intesa come quantità di soluto in solvente con presenza di corpo di fondo e definita dalla costante o prodotto di solubilità
- **miscibilità** : dipende dal tipo di soluto e dalla scelta del solvente (" simile scioglie il simile" significa che solvente migliore di un composto polare è un solvente polare e viceversa)
- **separazione selettiva** per adsorbimento (fenomeno superficiale) ; ripartizione, scambio ionico, ecc... di una fase mobile che viene eluita attraverso una fase fissa che provoca la separazione.



ADSORBIMENTO SELETTIVO (di una fase in un'altra es gas su solido) dovuto a : **180**
1 2 3 4
struttura reticolare del solido (in un reticolo deformato le valenze non sono saturate e presentano centri attivi" di addensamento dell'adsorbite) e liquido...
 il meccanismo è di tipo intermolecolare (forse di Van der Waals - dipolo dipolo) e si realizza quando una molecola è legata da un legame covalente polare e possiede atomi carichi. Un esempio è la stessa H2O in cui i legami sono disallineati +H-O-H-μ > 0 e la loro polarità non si elide come nel caso di CO2 O=C=O μ = 0 (dove μ rappresenta il momento dipolare elettrico)
stato molecolare dell'adsorbite : più facile l'adsorbimento con **gruppi polari** -CO2H;-OH;-NH2 che con chetoni, esteri, idrocarburi
stato fisico del solido adsorbente : es stato di grande **suddivisione** che aumenta la superficie adsorb. peso molecolare : l'adsorbimento aumenta con il PM
temperatura : un aumento della T° agisce negativamente sui adsorb. per l'aumentare della mobilità
pressione : un aumento , aumenta la conc. dell'adsorbite. un grafico riporta le isoterme di adsorbimento

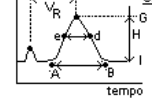
RIPARTIZIONE governata dalla legge di ripartizione di **Nemst** che definisce il rapporto tra le concentrazioni del soluto Cx e Cy in due solventi immiscibili x e y. $K = Cx/Cy$ e vale per x= fase fissa e y = fase mobile in un sistema cromatografico
 K=coefficiente di ripartizione è selettivo per ogni sostanza
 K= costante a T° cost. per comportamento **ideale** mentre per il **reale** $K=f(\text{conc.})$ cioè $K = A/1+B/Cy$
SCAMBIO IONICO $RX + y^+ \rightleftharpoons RY + x^+$ tra le due fasi x e y possono avvenire scambi il cui equilibrio è regolato dal potenziale di scambio (che corrisponde al coeff di attività dello ione)
 RX è macromolecola ionizzante(resina a scambio ionico)

ESCLUSIONE : la fase fissa è un gel nel quale scorse la soluzione contenente le molecole da separare : le molecole più piccole sono tratteneute dai micropori del gel mentre le altre passano

CROMATOGRAMMA

eccetto la cromatografia su carta e strato sottile , tutte le separazioni cromatografiche portano alla registrazione del **cromatogramma** secondo le seguenti fasi :

- 1) passa l'eluente che non dando risposta disegna una **LINEA DI BASE** ;
- 2) la sostanza eluita passa dal rivelatore indicando un **picco** con un massimo (in condizioni ideali a forma di gaussiana per inevitabile dispersione nel tempo)



CARATTERISTICHE DEL CROMATOGRAMMA (necessari per l'analisi quali/quantitativa)

LINEA DI BASE : tratto del cromatogramma compreso tra inizio e fine dell'analisi dove non viene rivelato alcun componente

BASE DEL PICCO : estrapolazione della linea di base tra inizio e fine picco

LARGHEZZA BASE PICCO : tratto AB

ALTEZZA DEL PICCO : tratto GI (=H) spesso si osserva una corrispondenza diretta tra quantità di sostanza separata e altezza del picco

LARGHEZZA A META' ALTEZZA PICCO : tratto e D viene misurato al posto di AB perchè c'è meno incertezza nella misura

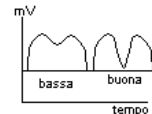
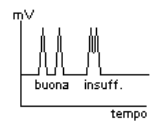
AREA DEL PICCO si calcola GI x e D : è proporzionale alla quantità di sostanza separata e perciò è usata abitualmente come parametro di riferimento nella quantitativa

TEMPO DI RITENZIONE TR : è il tempo perchè ciascuna sostanza percorra la colonna ed è misurato a partire dall'istante in cui la miscela viene introdotta nello strumento sino all'istante in cui si registra il massimo del tracciato cromatografico

VOLUME DI RITENZIONE VR : è il volume del gas passato attraverso la colonna dal momento della introduzione del campione a quello di massima risposta del registratore per un determinato componente e si misura con la formula : $VR = TR \cdot f_c$ (dove f_c = portata del gas di trasporto)

PARAMETRI DI VALUTAZIONE IN UNA ANALISI CROMATOGRAFICA

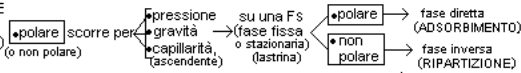
- FATTORE DI RITENZIONE** : $K = \frac{nS}{nM}$ (nS = n° di moli in FS e nM = n° moli in FM) è un parametro che caratterizza il comportamento di una determinata coppia di fasi FM e FS e di un determinato tipo di colonna nei confronti di una determinata sostanza
- SELETTIVITA'** : è la capacità di un sistema cromatografico di eluire sostanze diverse in modo tale che siano ben separate le une dalle altre all'uscita della colonna
- EFFICIENZA** : capacità di eluire tutte le particelle in una data specie chimica in picchi stretti
- RISOLUZIONE** : indica il grado di separazione dei picchi al rivelatore di un sistema cromatografico, bande separate generano picchi distinti, e sufficientemente stretti da non sovrapporsi. In tal caso si dice che i picchi sono "ben risolti".



CROMATOGRAFIA SU STRATO SOTTILE TLC

DEFINIZIONE

La FM (fase mobile) scorre per



TLC di ADSORBIMENTO serve per separare composti in base all'ordine di polarità: $-COOH > -OH > NH_2 > -CHO > C=O > RC(=O)OR > alcheni > alcani$

TLC di RIPARTIZIONE

serve per separare classi di composti.

MATERIALI

FM → solventi con diversa polarità classificati in una **SCALA ELUOTROPA**
eteri < CS₂ < acerone < benzene < CHCl₃ < C₂H₅OH < H₂O < ac organici

FS solida → caratterizzata da centri attivi come -OH e porosità con potere assorbente: cellulosa < carbonati < ossidi < gel di silice < carbone attivo < terre decoloranti

FS liquida → liquidi lipofili come idrocarburi, oli minerali, siliconi, gliconi..... ancorati su supporto solido o liquidi polari H₂O su supporto polare → vetro alluminio plastica

CRITERI DI SCELTA DELLA FASE

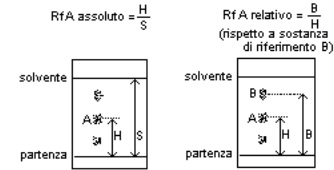
- FM e FS devono interferire il meno possibile tra loro (polarità differente)
- i componenti da analizzare devono interagire con FM e FS altrimenti non passano

TECNICA OPERATIVA della cromatografia ascendente

sembrano il campione su lastrina → traccio una linea di partenza → introduco la lastrina in camera cromatografica (o di eluizione) → chiudo la camera per mantenere saturazione dell'ambiente → l'eluente sale per capillarità → l'eluente trascina selettivamente i componenti della miscela → lo sviluppo avviene in 20m-2h per un percorso di 15 cm → sulla lastrina estratta si segna il livello di solvente → si asciuga → si rileva la macchia visivamente o con l'uso di sostanze fluorescenti o con UV → si calcola il fattore di ritenzione Rf (o di ritardo) relativo e assoluto →

ANALISI QUALITATIVA

valuta il fattore Rf di ritenzione (o di ritardo) relativo e assoluto



ANALISI QUANTITATIVA

Si procede alla misura della assorbanza integrata della macchia creando un cromatogramma costituito da picchi e la cui area è direttamente proporzionale alla concentrazione della sostanza studiata.

per l'analisi quantitativa possono misurare le aree delle macchie

CROMATOGRAFIA HP TLC cromatografia a prestazioni migliorate per analisi di soluz. + diluite, con lastre + piccole e velocità di eluizione maggiore; utilizza un densitometro + preciso

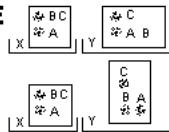
CROMATOGRAFIA BIDIMENSIONALE

la sostanza viene separata utilizzando prima un solvente X e poi un solvente Y per ottenere migliore risoluzione della macchia: esempio

(nel primo caso X separa A da B e C mentre Y separa C da A e B)

(nel secondo caso X separa A da B e C mentre Y separa dalla stessa lastrina ruotata di 90° B da C)

La cromatografia bidimensionale è utilizzata per la analisi degli aminoacidi



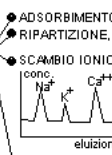
CROMATOGRAFIA SU COLONNA

18 e 6910

La FM scorre in depressione attraverso una Fs costituita da un solido microgranulare in una colonna

La cromatografia su colonna può avvenire per:

- **ADSORBIMENTO**: separazione selettiva della sostanza eluita in FM su Fs
- **RIPARTIZIONE**: separazione selettiva della sostanza eluita in FM su una Fs liquida ancorata su supporto solido come gel, allumina o cellulosa
- **SCAMBIO IONICO**: separazione selettiva della sostanza ionica eluita in FM acquosa su una Fs solida



• **resine cationiche** (capaci di scambiare cationi $RSO_3H + Na^+ \rightleftharpoons RSO_3Na + H^+$)
 • **resine anioniche** $RNH_3OH + NO_3^- \rightarrow RNH_3NO_3 + OH^-$
 lo scambio avviene: 1) a bassa conc. sono trattenute le sostanze a carica
 2) ad alta conc si ha inversione dei potenziali di scambio

• **ESCLUSIONE**: detta anche cromatografia a permeazione di gel GPC avviene in colonna. La fase fissa Fs è costituita da gel di macromolecole come amido o polidestran e la fase mobile FM è costituita da solventi organici come toluene o cloroformio. Le molecole con dimensioni intermedie al diametro dei pori passano in tempi diversi e sono rilevate.

L'analisi su colonna può essere eseguita con:

- **ELUZIONE**: si fa percolare l'eluente lungo la colonna e si raccoglie per eluizione frazionata
- **ESTRUSIONE**: si estrae l'intero materiale della colonna (per carotaggio) e si separano le varie parti colorate

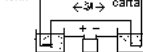
ELETTROFORESI E ELETTROCROMATOGRAFIA

SENZA SUPPORTO

da una miscela di proteine sottoposta ad elettroforesi si valuta la variazione dell'indice di rifrazione il cui valore posto in un cromatogramma da una serie di picchi (gaussiani) tanto più separati quanto più grande è la differenza fra le mobilità delle specie.

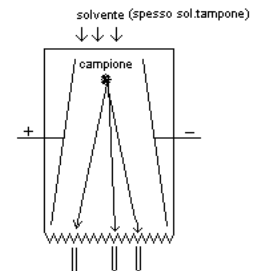
CON SUPPORTO (foglio di carta)

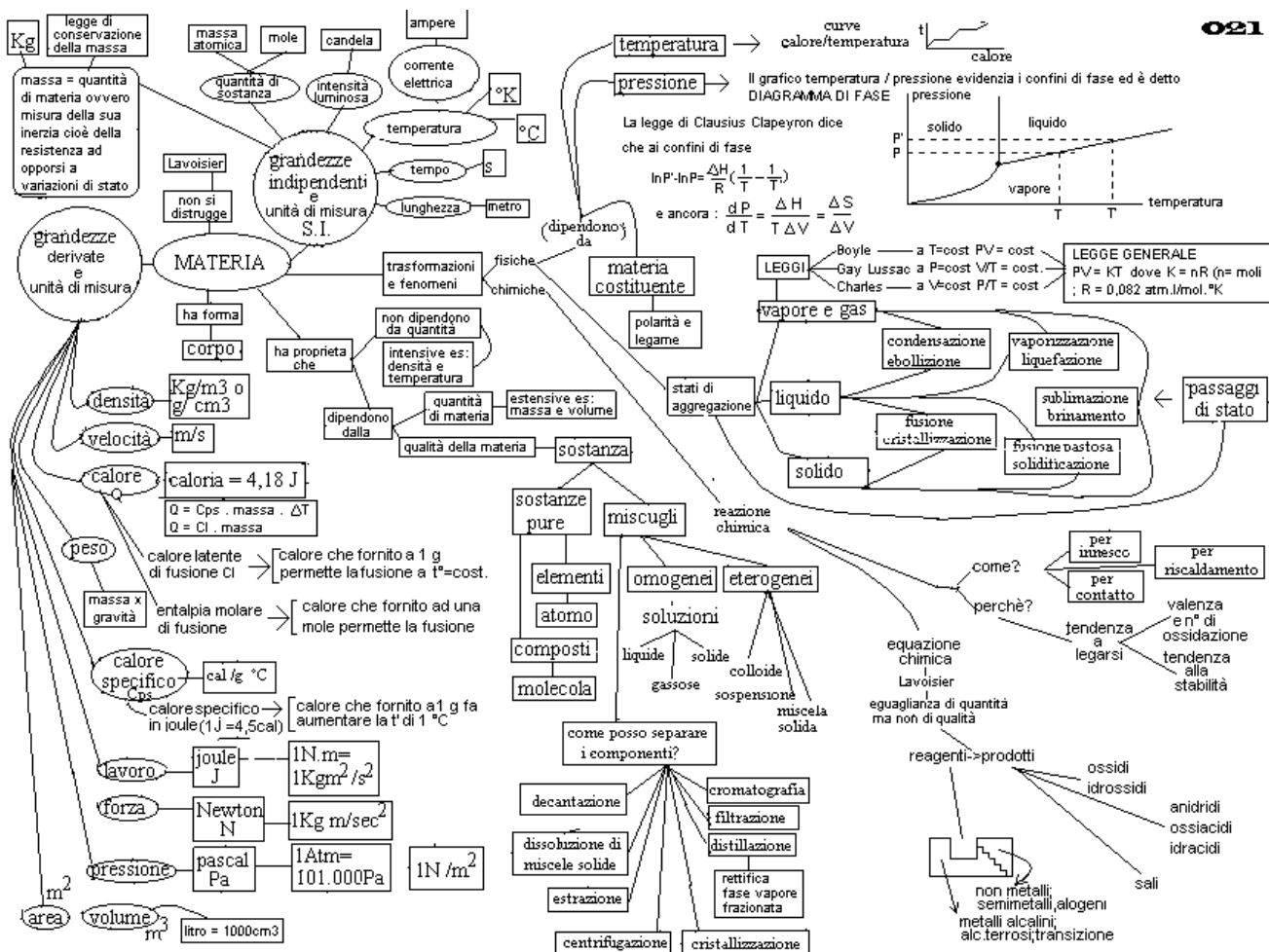
un foglio di carta immerso ai due estremi in soluzione è sottoposto a Fem che orienterà il movimento degli ioni:



un esempio è la separazione Ra-Pb-Bi in ambiente di ac lattico a 3,5V

l'azione combinata dell'adsorbimento selettivo della carta con un campo elettrico si può utilizzare nell'apparecchio schematizzato: in esso il prodotto eluito viene deviato e le sostanze separate vengono raccolte al fondo seghettato del foglio

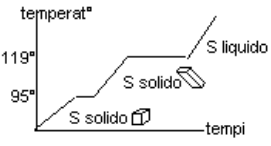




STATO SOLIDO:

caratteristica
volumi e forma propri

proprietà
fusione / solidificazione



- entalpia molare di fusione ΔH
- calore per fondere di 1 mole a press. cost.
- calore specifico in joule (1J=4,5cal)
- calore latente di fusione

energia reticolare E → guadagno energetico che si ha quando si forma un reticolo cristallino $Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl$ cristallo + E

equazione di Clapeyron
in un passaggio di stato (esempio fusione con H= calore latente di fusione) studia la differenza di volume tra stati di aggregazione influenzata da pressione e temperatura:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

esempio per fusione del ferro $\Delta V > 0$ (aumento di volume) quindi $\frac{dP}{dT} > 0$ dunque aumentando la pressione aumenta la T^* di fusione fa eccezione il ghiaccio con $\Delta V < 0$

molecole legate con legami di Van del Waals

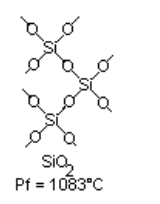
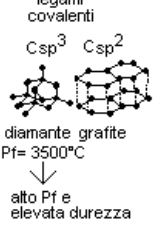
solidi molecolari → amorfici → distribuzione disordinata di particelle → senza proprietà direzionali (isotropia) → punto di fusione indefinito con iniziale rammolimento

solidi reticolari → reticoli cristallini → distribuzione ordinata di particelle → proprietà direzionali (anisotropia)

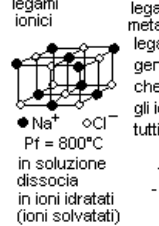
Le leggi della cristallografia sono:
• Legge di Steno della costanza degli angoli diedri a t^* costante
• Legge di Hauy: legge della razionalità degli indici che riferisce la forma cristallina a tre assi che siano i tre spigoli di tre facce non parallele

legami del reticolo

legami covalenti
 Csp^3 Csp^2
diamante grafite
Pf= 3500°C



legami ionici
 Na^+ Cl^-
Pf = 800°C
in soluzione dissocia in ioni idratati (ioni solvatati)

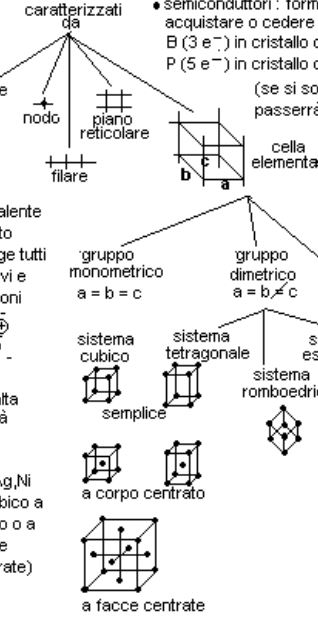


legami metallici
legame covalente generalizzato che coinvolge tutti gli ioni positivi e tutti gli elettroni
alto Pf ma alta malleabilità
Cr, Mo (esagonale)
Au, Ag, Ni (rombico a corpo o a facce centrate)
S (rombico o monoclinico)



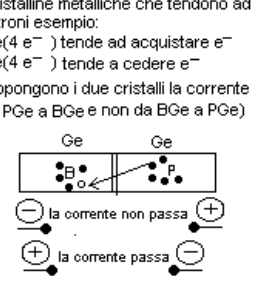
caratterizzati da
• numero di coordinazione
• nodo
• piano reticolare
• filare

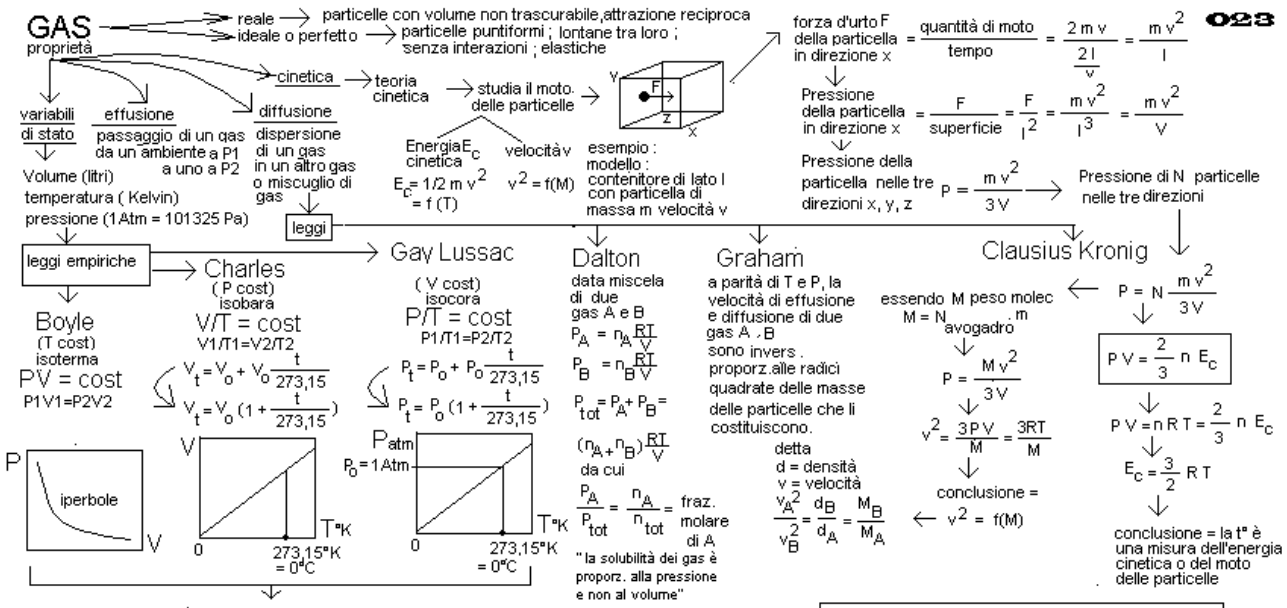
cella elementare
gruppo monometrico $a = b = c$
gruppo dimetrico $a = b \neq c$
gruppo trimetrico $a \neq b \neq c$



- conduttività elettrica
- duttilità (può essere filato)
- termica
- indice di rifrazione
- durezza (resiste all'abrasione)
- fragilità (resistenza agli urti)
- malleabilità (può essere ridotto in fogli)
- punto di fusione definito

semiconduttori: forme cristalline metalliche che tendono ad acquistare o cedere elettroni esempio:
B (3 e⁻) in cristallo di Ge(4 e⁻) tende ad acquistare e⁻
P (5 e⁻) in cristallo di Ge(4 e⁻) tende a cedere e⁻
(se si sovrappongono i due cristalli la corrente passerà da PGe a BGe e non da BGe a PGe)





Equazione generale dei gas perfetti

sostituisci in Boyle i valori di Charles e Gay Lussac

$$PV = \text{cost} = P_0 V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15}\right) P_0 \left(1 + \frac{t}{273,15}\right) = \frac{P_0^2 V_0}{P_0} \left(1 + \frac{t}{273,15}\right)^2 = P_0 V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15}\right)^2$$

da cui **$PV = KT$**

e poichè K è proporzionale al n° di particelle N sarà $K = k \cdot N$

e poichè $N = n^\circ$ di moli $n \times N_A$ di Avogadro N_A

$K = k \cdot n \cdot N_A$

(dove k = costante di Boltzmann = $13,8 \cdot 10^{-24} \text{J/K}$) e chiamando $R = k \cdot N_A$ cost. universale dei gas = $(0,082 \text{atm/molK})$ a 0° , 1atm scrivo **$PV = nRT$**

Legge di Boltzmann: aumentando la T° aumenta l'energia tra le molecole

legge di Avogadro a P e T cost, volumi uguali di gas contengono ugual numero di molecole (a 0°C e 1Atm 1 mole di gas occupa $22,414 \text{l}$)

Velocità n° molecole

0° 1000°

Equazione generale dei gas reali o Equazione di Van der Waals

In un gas reale il volume va diminuito del volume molare della particella o covolume e la pressione va diminuita per le interazioni tra particelle

fissato $n = n^\circ$ moli; $V = \text{volume}$; a e b costanti empiriche.

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

$\frac{PV}{RT}$

gas reale

gas ideale

P

STATO LIQUIDO → stabilità si ha quando energia libera ΔG è minima → tra T_f e T_e è più stabile il liquido → perchè $\Delta G_{liq} < \Delta G_{gas}$



equilibrio di fasi
regolato dalla

equazione di Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

regola delle fasi

fissato: $c = n^{\circ}$ componenti
 $f = n^{\circ}$ delle fasi
 $2 = P + T$
 $v = \text{varianza o } n^{\circ} \text{ variabili}$

$v = c + 2 - f$

se il sistema è monovariante ($v=1$) si può modificare a caso una sola variabile senza alterare l'equilibrio

Legge di Roult

per una soluzione di due liquidi A e B

$$P_A = X_A P_A^0$$

$$P_B = X_B P_B^0$$

$$P_{tot} = P_A + P_B$$

P_A = pressione parziale di vapore di A
 P_B = pressione parziale di vapore di B
 P_A^0 = pressione di vapore di A puro
 P_B^0 = pressione di vapore di B puro
 X_A = frazione molare di A in B
 X_B = frazione molare di B in A

soluzioni

soluto A + solvente B

ideali

reali

dimensioni molecolari di A = B

interazioni trascurabili tra A e B

ΔG di soluzione (miscelazione)

$\Delta G < 0$ indica comportamento ideale

ΔH di soluzione = 0

misurate da

- % in peso g di A in 100g di B
- % in volume g di A in 100 ml di B
- molarità **m** moli di A ogni litro di B
- densità Kg di B
- peso specifico g di A su 1 cc di A
- densità 9,8
- frazione molare moli di A su moli totali A+B
- molarità **M** moli di A ogni litro di B
- normalità **N** equivalenti di A ogni litro di B
- solubilità % in peso a sol. saturata

soluzioni ioniche

$i = [1 + \alpha(b-1)]$
 i = fattore di dissociazione
 $b = n^{\circ}$ ioni α = grado di dissociazione

$a = f \cdot c$
 a = attività
 f = coeff. di attività (= 1 per soluz. diluite)
 c = molarità

$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$
 μ = forza ionica
 Z = carica

esempio per $Na^+ Ca^{2+} Cl^- 0,2M$
 $\mu = \frac{1}{2} (0,2 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot 2^2 + 0,2 \cdot 1^2) = 0,3$

proprietà colligative

abbassamento della pressione di vapore P_A^0 del solvente dopo aggiunta di soluto

abbassamento del punto di congelamento $\Delta t_c = m K_c$

innalzamento del punto di ebollizione $\Delta t_{eb} = m K_{eb}$

pressione osmotica $\pi = nRT$

K_c = costante crioscopica

K_{eb} = costante ebullioscopica

$\Delta t_{reale} = \Delta t_c \cdot i$

$\Delta t_{eb} = \Delta t_{eb} \cdot i$

$\Delta P = m K_m$

m = molalità

K_m = costante molale

per soluz. ioniche $\Delta P_{reale} = \Delta P \cdot i$

per soluz. ioniche $\pi = \pi_i$

equilibrio tra fasi a 1 componente puro

solido / liquido

$$dP = \frac{\Delta H_f}{\Delta V} \frac{dT}{T}$$

e integrando

$$\Delta P = \frac{\Delta H_f}{\Delta V} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

dunque $P = f(T_{fusione})$

esempio: nella fusione del ferro $\Delta V > 0$ (aumento di volume) quindi aumentando la P aumenta la T° di fusione (con eccezione del sistema Ghiaccio/acqua)

vapore / liquido

$$dP = \frac{\Delta H_v}{\Delta V} \frac{dT}{T}$$

e sostituendo $PV = RT$

$$dP = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \frac{dT}{T}$$

da cui

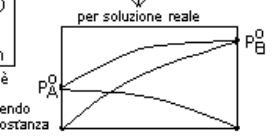
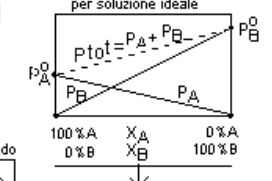
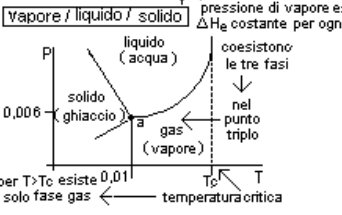
$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \frac{dT}{T}$$

e integrando

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

equazione di Clausius Clapeyron

dunque conoscendo T è possibile calcolare la pressione di vapore essendo ΔH_v costante per ogni sostanza



All' ebollizione $P_A + P_B = P_{tot} = 1$

dunque $P_A^0 X_A + P_B^0 X_B = 1$

$$X_A = \frac{1 - P_B^0}{P_A^0 - P_B^0}$$

Dunque conoscendo alla temperatura di ebollizione della miscela è possibile conoscere la composizione X

la solubilità di un gas in un liquido che non reagisce con esso

è

direttamente proporzionale all'aumentare della pressione esercitata sul gas

inversamente proporzionale all'aumentare della temperatura

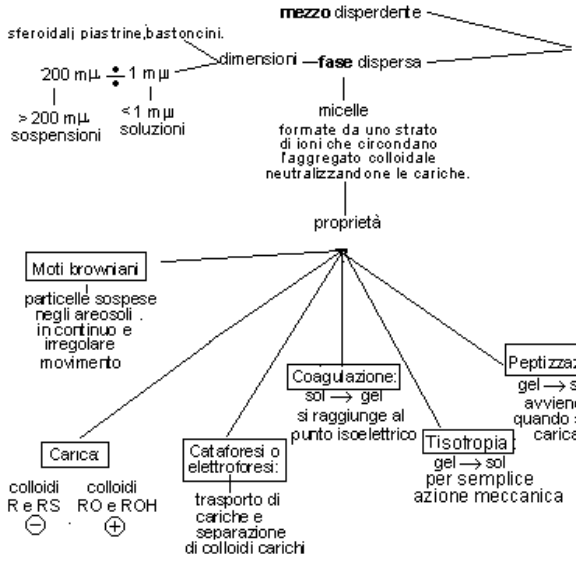
legge di Henry

$H = \text{cost. di Henry}$

$\frac{H}{\text{press. parz. gas}} = \text{frazione molare in soluz.}$

Gibbs che ha mostrato che il soluto, abbassando la tensione superficiale, si concentra alla superficie (esempio: provocando la schiuma, in essa si concentra il colloide)

COLLOIDI



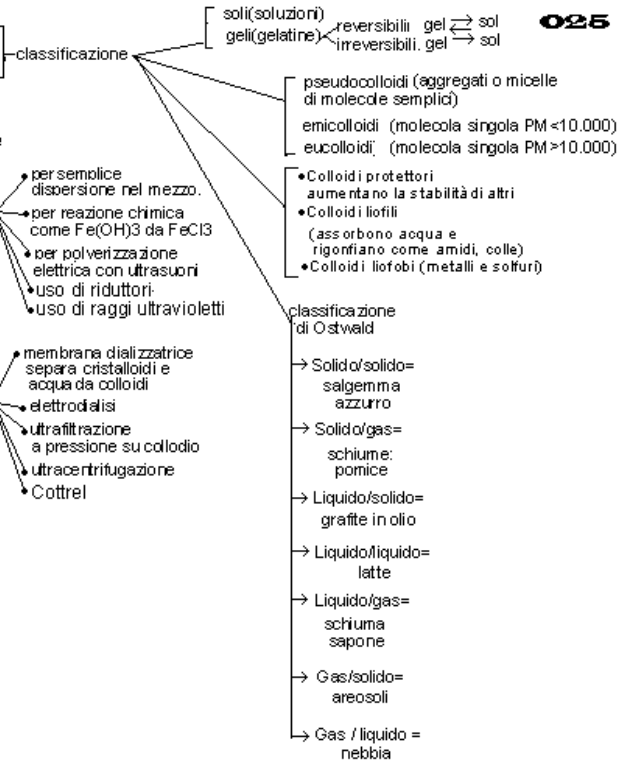
stato colloidale

Preparazione

- per semplice dispersione nel mezzo.
- per reazione chimica come $Fe(OH)_3$ da $FeCl_3$
- per polverizzazione elettrica con ultrasuoni
- uso di riduttori
- uso di raggi ultravioletti

Separazione

- membrana dializzatrice separa cristaloidi e acqua da colloidi
- elettrolisi
- ultrafiltrazione a pressione su colloidio
- ultracentrifugazione
- Cottrel





una reazione chimica che emette ($\Delta H < 0$) o assorbe ($\Delta H > 0$) calore è un sistema chimico che evolve spontaneamente (verso massimo disordine) con

↓ diminuzione di energia libera
 ↓ differenziando
 $dG = dH - TdS - SdT$
 $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$
 $dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$
 $dG = -dL + VdP - SdT$ per $L=0 \Rightarrow dG = +VdP - SdT$
 se il processo è irreversibile è isoterma e quindi $dT=0$
 $dG = +VdP = -RT \ln \frac{P}{P_0} \leftarrow \text{integrando}$

equazione di Van't Hoff

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

• all'equilibrio $\rightarrow \Delta G_0 = -RT \ln K_p$
 $\Delta G = 0 \rightarrow \ln K = -\frac{\Delta G_0}{RT}$
 $= -\frac{\Delta H_0 + T\Delta S_0}{RT} = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta S_0}{R}$
 • nelle condizioni di non equilibrio
 $\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$
 $= -RT \ln K_p + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

equazione di van't Hoff integrata

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

↓ variazione di K con la T

- in reazioni endotermiche K proporzionale a T
- in reazioni esotermiche K inv. prop. a T

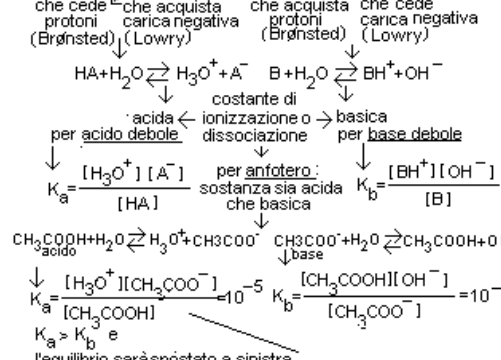
legge dell'azione di massa di Guldberg e Waage all'equilibrio ($\Delta T = \text{cost}$)
 $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ $K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = K_c (RT)^{c+d-a-b}$

Principio di Le Chatelier Brown
 "quando un equilibrio viene disturbato (per una variazione di conc, P o T costante dielettrica), il sistema reagisce tendendo ad annullare il disturbo e ripristinando l'equilibrio"

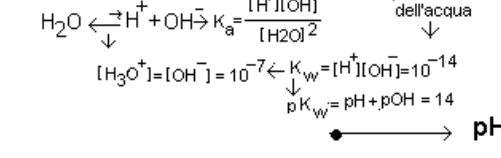
prodotto di solubilità K_{ps}

in una soluzione satura, il prodotto di solubilità è il prodotto delle concentrazioni molarie degli ioni in soluzione (prodotto ionico)
 $A_m B_n (\text{insol}) \rightleftharpoons m A^{+n} + n B^{-m}$
 $K_{ps} = [A^{+n}]^m [B^{-m}]^n$
 se $K_{ps} \text{ teorico} < [A^{+n}]^m [B^{-m}]^n$
 $A_m B_n$ forma precipitato

pH

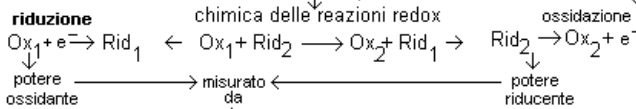


autodissociazione dell'H2O



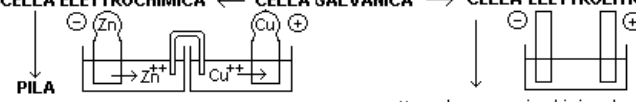
- di acido forte $[H^+] = \text{eq/litro} \rightarrow pH = -\log \text{eq/l}$
- di base forte $[OH^-] = \text{eq/litro} \rightarrow pOH = -\log \text{eq/l} \rightarrow pOH = 14 - pH$
- di acido debole monovalente $[H^+] = \sqrt{K \cdot \text{mol/l}} \rightarrow pH = \frac{1}{2} pK - \log \text{mol/l}$
- di base debole monovalente $[OH^-] = \sqrt{K \cdot \text{mol/l}} \rightarrow pOH = 14 - pOH$
- di acido bivalente (H_2SO_4)
 $H_2A \rightarrow H^+ + HA^-$ con $K_1 = \text{forte} \rightarrow [H^+] = \text{moli/litro} = M$
 $HA^- \rightarrow H^+ + A^{2-}$ con $K_2 = 0.012 \rightarrow [H^+] = x \text{ moli/litro} = [A^{2-}]$
 $K_2 = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]} = \frac{x \cdot (M-x)}{M-x}$ $[H^+] \text{ totali} = \text{moli/litro} + x$
 $x^2 + (M+K_2)x - K_2M \rightarrow (ax^2 + bx - c) \rightarrow x = \frac{-a \pm \sqrt{b^2 + 4ac}}{2a}$
- di acido debole bivalente (H_2S)
 $H_2A \rightarrow H^+ + HA^-$ con $K_1 = 10^{-7} \rightarrow [H^+] = \sqrt{K_1 \text{ mol/l}}$
 $HA^- \rightarrow H^+ + A^{2-}$ con $K_2 = 10^{-15} \rightarrow [H^+] = [A^{2-}] = K_2$
- di due acidi deboli 1 e 2
 $[H^+] = \sqrt{K_1 \text{ mol/l} + K_2 \text{ mol/l}}$
- di sale $BA \rightarrow B^+ + A^-$ idrolizzato (ac forte/base debole)
 $B^+ + H_2O \rightarrow BOH (\text{indiss.}) + H^+$ $K_{idr} = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{[H^+]^2}{[BA]}$
 $[H^+] = \sqrt{K_{idr} \cdot \text{molMBA}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot \text{molMBA}}$
- di sale $BA \rightarrow B^+ + A^-$ idrolizzato (ac debole/base forte)
 $[H^+] = \sqrt{K_w \cdot \frac{K_a}{\text{molMBA}}}$
- di sale $BA \rightarrow B^+ + A^-$ idrolizzato (ac debole/base debole)
 $[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}}$
- di miscela tampone HA + BA
 $K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$ $[H^+] = \frac{K}{[HA]} ([A^-]_{ac} + [A^-]_{sale})$

ELETTROCHIMICA



potenziale elettrochimico
misura in volt della tendenza
ossidare **ridurre**
riducendosi ossidandosi

per confronto tra potenziali di metalli diversi e potenziali di H usando una
CELLA ELETTROCHIMICA ← **CELLA GALVANICA** → **CELLA ELETTROLITICA**



- 1) la pila produce energia elettrica da energia chimica
 $Fem = - \Delta H / 23000 \cdot \text{valenza (Thompson)}$
2) sistema in cui due coppie redox isolate, reagiscono **spontaneamente** quando vengano tra loro connesse

quale semireazione sarà la ossidante o la riducente?

Tavola dei potenziali standard di riduzione (di semipila)

(valore decrescente del potere ossidante)

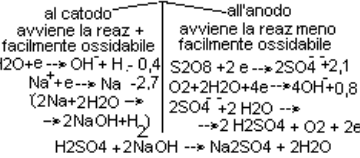
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^- + 2,87$
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad 0,00$
$Li^+ + e^- \rightarrow Li \quad -3,04$

- dunque nella pila $Li-H_2$ $2H^+ / H_2$ ha > potere ossidante di Li^+ / Li la pila sarà costituita dalle due coppie
 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $Li / Li^+ // H^+ / H_2$
 $Li \rightarrow Li^+ + e^-$ anodo catodo
- dunque nella pila H_2-F_2 F_2 / F^- ha > potere ossidante di $2H^+ / H_2$ la pila sarà costituita dalle due coppie
 $F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$ $2H^+ / H_2 // F_2 / F^-$
 $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ anodo catodo

- 1) produce energia chimica da energia elettrica per l'elettrolisi
2) sistema in cui due coppie redox isolate, **non spontanee** reagiscono quando vengano tra loro connesse.

Il passaggio di corrente provoca la rottura (lisi) di legami e formazione di nuovi

Esempio elettrolisi di soluzione di Na_2SO_4



LEGGI di Ohm → **conduttometria**

031

- 1° legge $V=RI$
R resistenza R(ohm) → **conduttanza**
I intensità di corrente: o conducibilità $C = 1/R$ (ohm⁻¹)
 $I = cn, S = cm^2$ Ampere = cb/sec
V differenza di potenziale; conduttanza specifica
2° legge $R = \rho \frac{l}{S}$ ρ resistenzaspecifica: → o conducibilità specifica o conduttività $\lambda = 1/\rho = IR \cdot S$

EQUAZIONE di Ilkovic → **polarografia voltammetria amperometria**

La velocità di diffusione I è proporzionale alla concentrazione C della sostanza, del coeff di diffusione D degli ioni in soluzione e ad una costante K caratteristica dell'elettrodo a goccia di Hg

$$I = KCD$$

LEGGI DI Faraday → **columbometria elettrogravimetria** (per cella elettrolitica)

- 1° legge: "la quantità di elettrolita x decomposta nel passaggio di corrente o che si forma all'elettrodo è proporzionale alla quantità Q di corrente che vi passa" (posto x = g di elettrolita; K = g/cb; $Q = cb = I \cdot t = \text{Amper} \cdot \text{sec}$; PE = peso equivalente)
 $x = KQ = K \cdot I \cdot t = (PE/96500) \cdot A \cdot \text{sec}$

2° legge: "la medesima quantità di elettricità decompone, in tutti gli elettroliti, quantità chimicamente equivalenti" dunque

- Faraday: quantità di elettricità necessaria per depositare il grammo equivalente di Ag = 96500 cb/g. eq = $96500 \cdot 3.10^{-10}$ unità
- unità di lavoro o energia = (joule) = lavoro per spostare un elettr coulomb con ddp di 1 volt intensità di corrente = Ampere = cb/sec
- Coulomb: quantità di elettricità necessaria per separare, da un suo sale, g 0,001118 di Ag

EQUAZIONE DI NERNST → **potenziometria** (per cella elettrochimica)

calcola il potenziale di semicella e cella con il variare della temperatura e della concentrazione detta E^0 = Potenziale standard di semipila) la fem del metallo/ione in soluzione normale → poiché da Nemst
 $\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \text{prodotti/reagenti}$ e poiché c'è proporzionalità tra energia libera G (chimica) e potenziale E (elettrica) sarà $\Delta G = -nFE$ ($n = n^\circ$ di e⁻/mole
F = carica dell'e = 96,5kCoulomb /mole)

potenziale di semicella

deduco che :

$$\text{potenziale standard} \rightarrow E_{Me/Me^{++}} = E^0_{Me/Me^{++}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Me^{++}}}{c_{Me}}$$

di semicella:

esempio Pila Daniell reazione è $Zn + Cu^{++} \rightleftharpoons Zn^{++} + Cu$

$$E = E^0_{Zn/Zn^{++}} - \frac{0,059}{2} \log [Zn^{++}] \quad E = E^0_{Cu/Cu^{++}} - \frac{0,059}{2} \log [Cu^{++}] \rightarrow$$

forza elettromotrice Fem o potenziale di cella E della pila

$$\text{potenziale standard} \rightarrow E_{cella} = E^0_{cella} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\text{conc.prodotti}}{\text{conc.reagenti}} = E^0 - \frac{0,0592}{n} \left(\frac{T}{298} \right) \log \frac{[ox]^a}{[rid]^b}$$

$$\text{di cella:} \rightarrow E_{cella} = Fem = E_o \text{ catodo} - E_o \text{ anodo}$$

↓ a25°

$$E_{cella} = E_o - E_o = E^0_{Zn/Zn^{++}} - E^0_{Cu/Cu^{++}} = \frac{0,0592}{2} \log \frac{[Zn^{++}]}{[Cu^{++}]} = +0,76 - (-0,36) = 1,1V$$

CINETICA → studio della velocità di reazione → importante nella progettazione di impianti chimici, nella valutazione di equilibri biochimici in medicina.....

→ una reazione chimica ha un **meccanismo** che evolve con una **velocità** espressa da una equazione con **ordine complessivo** e con **molecolarità**

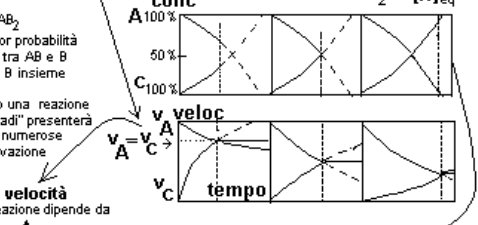
data la reazione tra A e B
condizione essenziale della reazione è che avvengano **urti efficaci**
teoria degli urti o collisioni efficaci
condizioni (per urto efficace)
Fattore sterico
Necessaria energia di attivazione
Preciso orientamento spaziale
 $A + B \xrightarrow{\text{in}} AB$
l'urto tra A e B deve essere tale che si produca il complesso attivato AB
A + B → AB₂
si avrà maggior probabilità urti tra A e B; tra AB e B che tra A, B e B insieme
in questo caso una reazione detta "a più stadi" presenterà un profilo con numerose barriere di attivazione

energia di attivazione
un grafico illustrerà l'andamento della reazione

un aumento di temperatura indica aumento di energia cinetica (per ogni 10 ° raddoppia la velocità) e quindi di urti efficaci
questi sono proporzionali secondo la Maxwell Boltzmann,
al numero di molecole N_a che posseggono minima energia di attivazione E_a
 $N_a = N \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

da cui l'equazione di Arrhenius
 $k = a \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$
a = f (fattore sterico, superficie di contatto, n° urti)

data la reazione A(reagente) → C(prodotta)
velocità = $\frac{d \text{ diminuzione di concentrazione } c}{d \text{ tempo}} = kc$
velocità di scomparsa di A: $v_A = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k_1[A]$
velocità di formazione di C: $v_C = +\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = k_2[C]$
all'equilibrio $v_A = v_C$ e quindi $\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_{eq}$



Periodo
tempo di dimezzamento $t_{1/2}$

la misura del periodo è un buon metodo per verificare una reazione del primo ordine
si calcola conoscendo il valore di K e ponendo $C_0 = 1$ e $C_a = C_0 \cdot x = 0,5$ (concentrazione dimezzata dopo un anno) e quindi $\ln 1/0,5 = 2,3 \log 2 = Kt$

il periodo è utilizzato per la datazione di reperti storici con il metodo degli isotopi radioattivi (detta r la costante di disintegrazione radioattiva) il periodo di semitrasformazione sarà $t_{1/2} = 0,693/r$ (caratteristico per ogni elemento radioattivo)
es $t_{1/2} = 5730$ anni per il ¹⁴C

temperatura
un aumento di temperatura indica aumento di energia cinetica (per ogni 10 ° raddoppia la velocità) e quindi di urti efficaci
questi sono proporzionali secondo la Maxwell Boltzmann,
al numero di molecole N_a che posseggono minima energia di attivazione E_a
 $N_a = N \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

velocità di reazione dipende da
natura dei reagenti
acidi e basi reagiscono all'istante mentre alcune ossidazioni sono lente (Fe³⁺ + Sn²⁺)
concentrazione
maggiore è la [] e la omogeneità tra reagenti e più alto sarà il numero di urti efficaci
 $v = \frac{dc}{dt} = kc$
c = conc.
t = tempo;
k = costante di velocità

catalizzatori
la presenza di catalizzatore fa aumentare la velocità di reazione riducendo l'energia di attivazione

data la reazione $aA + bB \rightarrow cC + dD$
solo in condizioni di equilibrio
equazione cinetica $v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$
mentre durante il percorso reattivo
equazione cinetica $v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$
α è diverso da a e β è diverso da b e α, e β possono misurarsi sperimentalmente.

per ordine di reazione complessivo si intende la somma delle potenze a cui risultano elevate le conc delle specie chimiche reagenti che possono influenzare la velocità di reazione:
ordine di reaz. = α + β + ...

ordine di reaz.
ordine 0 $v = k$
ordine 1 $v = k[A]$
ordine 2 $v = k[A]^2$

equazioni cinetiche del

ordine 1
 $v = \frac{dC_a}{dt} = K C_a$
 $K dt = \frac{dC_a}{C_a}$
 $\int K dt = \int \frac{dC_a}{C_a}$
 $-\ln C_a = Kt + \text{cost.}$
e sapendo che a t=0 $C_a = C_0$
 $-\ln C_a = Kt - \ln C_0$
 $\ln \frac{C_0}{C_a} = Kt$
 $e^{-Kt} = \frac{C_0}{C_a}$

ordine 2
 $v = \frac{dC_a}{dt} = K[C_a]^2$
 $K dt = \frac{-dC_a}{[C_a]^2}$
 $\int K dt = \int \frac{dC_a}{[C_a]^2}$
 $[C_a]^{-1} = Kt + \text{cost.}$
per t=0 $[C_0]^{-1} = \text{cost.}$ al tempo t=0
 $C_a = C_0$
 $\frac{C_0 - C_a}{C_a C_0} = Kt$
 $K = \frac{C_0 - C_a}{T}$

ordine 0
 $v = \frac{dC_a}{dt} = K[C_a]^0$
 $-K dt = dC_a$
 $K \int dt = \int -dC_a$
 $C_a = C_0 - Kt$

041

molecolarità
di una reazione si intende numero di molecole reagenti coinvolte nella formazione del complesso attivato

$A + 2B \rightarrow AB_2$
è probabilmente bimolecolare perché somma di $A + B \rightarrow AB$; $AB + B \rightarrow AB_2$

esempi di reazioni
 $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow$ saccarosio
 $\rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ glucosio e fruttosio.
bimolecolare del primo ordine
 $v = k[\text{saccarosio}]$

$H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$
bimolecolare di ordine 1,5
 $v = k[H_2][D_2]^{1/2}$

$N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2} O_2$
monomolecolare di 1° ordine
velocità = $k[N_2O_5]^1$

$NO_2 \rightarrow NO + \frac{1}{2} O_2$
monomolecolare di 2° ordine
velocità = $k[NO_2]^2$

TERMOCHIMICA → studio della stechiometria termodinamica delle reazioni chimiche

TERMODINAMICA

che è capacità a produrre e le sue trasformazioni cinetica potenziale

in un sistema termodinamico sottoposto a variabili

- aperto scambia energia e materia
- chiuso scambia energia e non materia
- isolato non scambia energia e materia

intensive → non additive → temp, press, densità

extensive → additive → vol, massa mol

si dicono "di stato" se dipendono da esso come E, H e S e non dagli stati intermedi

secondo due principi base

equivalenza tra lavoro e calore

lavoro → unità SI = joule = J = 1 kg · m²/s²

capacità termica C : quantità di calore Q necessaria per aumentare la T° di 1 grado $Q = C \Delta T$

calore specifico c_s : quantità di calore necessaria per innalzare la T° di 1 gradi in 1 g di sostanza (J/g.°C) $Q = c_s \cdot m \cdot \Delta T$ m= kg

Calorispecifici molari C $Q = C \cdot n \cdot \Delta T$ (J/ mol · °C) n= moli

calore specifico a pressione costante Cp $Cp = Cv + R$ Cp, PM = Cv, PM + R R sarà 1,986 cal/mole.°C (= 0,0821 litri.atm/mole.°C)

calore specifico a volume costante Cv

Cp > Cv perché una parte del calore a volume costante è stata impiegata per compiere lavoro di espansione del gas

Cp/Cv = k 1,66 per gas monoatomici, gas biatomici K= 1,4; NH3 K= 1,37; CH4 K= 1,27

calore latente: quantità di calore che occorre somministrare ad una certa sostanza chimica per ottenerne il passaggio di fase

051

Secondo principio: tutti i sistemi materiali evolvono spontaneamente fino a raggiungere uno stato di equilibrio dimostrabile col "ciclo di Carnot" in una macchina ideale reversibile

legge di lavoisier → costanza delle masse

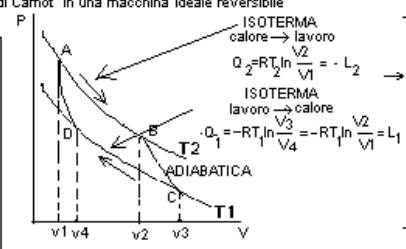
legge di lavoisier laplace → calore di reazione è = al calore della reazione inversa

relazione di Einstein → $\Delta E = c^2 \Delta m$

Principio di conservazione dell'energia di Mayer:

"in un sistema isolato, possono avvenire variazioni delle diverse forme di energia, (calore Q lavoro L altre.) ma la somma delle varie forme è sempre costante"

cioè $\Delta E = Q + L = \text{cost.}$



conclusioni

- se (T2-T1) = 0 → L=0 secondo Kelvin
- il rendimento della macchina sarà

Lavoro compiuto = $\frac{L}{Q2} = 1 - \frac{T2}{T1}$

calore usato

essendo sempre $\frac{T2}{T1} > 0$ deduco che L sarà sempre < Q secondo Clausius

- per un sistema ideale rev. in cui Tfinale = Tiniziale
- per un sistema reale irreversibile in cui Tfinale < Tiniziale

$-\frac{Q1}{Q2} = -\frac{Q \text{ iniziale}}{Q \text{ finale}} = \frac{T \text{ iniziale}}{T \text{ finale}}$

"un sistema non isolato può scambiare energia con l'esterno trasformando una forma in un'altra"

ad esempio calore in lavoro di espansione del gas L = PΔV con una equazione:

a volume costante (isocora) $\Delta E = Q + L = Q - P\Delta V$ P = cost → $\Delta E = Q + L = Q - P\Delta V$

senza scambio di calore (adiabatica) Q = 0

essendo $R \ln \frac{V2}{V1} = Cv \ln \frac{T2}{T1}$ $\frac{R}{Cv} = \frac{Cp - Cv}{Cv}$ K = Cp/Cv

a pressione costante (isobara) $\ln \frac{T2}{T1} = \frac{R}{Cp} \ln \frac{V2}{V1}$ $\frac{R}{Cp} = \frac{Cp - Cv}{Cp}$

Cv(T2-T1) = Cp(T2-T1) - PΔV

a temperatura costante (isoterma) $\ln \frac{T2}{T1} = (k-1) \ln \frac{V2}{V1}$ $\frac{V2}{V1} = \left(\frac{T2}{T1}\right)^{\frac{1}{k-1}}$

eq di Poisson → $PV^k = \text{cost}$

adiabatica $PV^k = \text{cost}$ isotermia $PV = \text{cost}$

$\Delta E = Q - P\Delta V = 0$ $Q = P\Delta V$

$Q = -L = \int dQ = \int \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V2}{V1}$

$Q = RT \ln \frac{V2}{V1} = RT \ln \frac{P2}{P1}$

entalpia H P=cost → H = Q = E + PV → Q = ΔE + PΔV = ΔH (esterno indica la quantità di calore che un sistema gassoso scambia con a p=cost per solido o liquido ΔH ≈ ΔE)

entalpia di reazione

entalpia di soluzione

legge di Hess

Il ΔH di una reazione dipende solo dallo stato iniziale (reagenti) e finale (prodotti) del sistema chimico e non dalla via seguita dalla reazione.

esempio $\Delta H_3 = \Delta H_1 + \Delta H_2$ $393 \text{ kJ} = 110 + 283$

$C + O_2 \rightarrow CO_2$ ΔH_3

la dissoluzione di un sale comporta una variazione di entalpia dovuta a distruzione del reticolo cristallino → energia reticolare e calore di idratazione che si sviluppa durante la solvatazione degli ioni

e fissato per $H^{\circ}_{O_2} = 0$ = stato standard di O2 e fissato per $H^{\circ}_{CO_2} = 0$ = stato standard di CO2

$\Delta H_3^{\circ} = H^{\circ}_{CO_2} - H^{\circ}_{C} - H^{\circ}_{O_2}$ = entalpia standard di formazione di CO2

terzo principio (teorema di Nernst)

"l'entropia S di una sostanza è 0 allo zero assoluto"

se S = 0 allo zero assoluto ΔS sarà S_T - S₀ = S_T - 0 = S_T (per ogni sostanza è tabellato il valore di S)

il valore di S in una reazione chimica è il risultato di $\Delta S^{\circ} = \sum S^{\circ} \text{prodotti} - \sum S^{\circ} \text{reagenti}$

e la sua variazione positiva indica un aumento del disordine del sistema ad esempio per il passaggio dalla fase solida a gassosa

la spontaneità di una reazione sarà funzione della entalpia e entropia del sistema in una nuova funzione detta energia libera

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

la reazione è sempre spontanea	-	+	-
la reazione non è mai spontanea	+	-	+
la reazione avviene a bassa T	-	-	?
la reazione avviene ad alta T	+	+	?

relazione tra ΔG₀ e K → all'equilibrio ΔG = 0 → ΔG₀ = - RT ln K

- obiettivo 1 : misurare la spontaneità dei fenomeni chimici e sia la funzione entalpia H che la funzione entropia S non sono sufficienti per questo scopo come fare ? si sono introdotte due nuove funzioni termodinamiche : lavoro massimo e energia libera
- obiettivo 2 : correlazione tra energia libera e costante di equilibrio
- obiettivo 3 : correlazione tra lavoro massimo e costante di equilibrio
- obiettivo 4 : dimostrazione della dipendenza di K dalla temperatura
- obiettivo 5 : relazione tra K, T, ΔH (van'tHoff)

LAVORO MASSIMO L_{max}
 o funzione di Helmholtz
 studia le reazioni a V cost

primo principio ↓ secondo principio

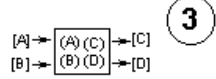
$$Q = \Delta U - L \quad \frac{L}{Q2} = \frac{(T2-T1)}{T2}$$

$$\frac{dL}{Q} = \frac{-dL}{\Delta E - L} = \frac{dL}{L - \Delta E}$$

$$L \cdot \Delta E = \int \frac{dL}{dT} dL$$

$$L_{max} = \Delta E + \int \frac{dL}{dT} dL_{max}$$

Scatola di van't Hoff
 legge dell' equilibrio



- I passaggi chimici sono :
- 1) portare i prodotti A e B dalla concentrazione del serbatoio a quella del contenitore consumando lavoro che sarà $nRT \ln v2/v1$ e quindi $aRT \ln(Ay[A] e bRT \ln(BY[B])$
 - 2) introdurre a press costante a di A e b di B nel contenitore con energia aRT e bRT
 - 3) estrarre a press costante a di A e b di B nel contenitore con energia $-aRT$ e $-bRT$
 - 4) portare i prodotti A e B dalla concentrazione del contenitore a quella del serbatoio consumando lavoro che sarà $nRT \ln v2/v1$ e quindi $cRT \ln [C] / (C)$ e $dRT \ln [D] / (D)$
- Il lavoro totale massimo sarà :

$$L = aRT \ln \frac{(A)}{[A]} + bRT \ln \frac{(B)}{[B]} + cRT \ln \frac{(C)}{[C]} + dRT \ln \frac{(D)}{[D]}$$

dunque il lavoro massimo per quella reazione sarà sempre lo stesso qualunque siano le concentrazioni dei reagenti e prodotti nel contenitore e quindi sarà costante il valore $\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K$ (restando dimostrata la legge delle masse)

ENERGIA LIBERA G o funzione di gibbs
 studia le reazioni a P cost

per definizione $G = H - TS$
 $H = U + PV$
 $dH = dU + PdV + VdP$

differenziando $dG = dH - TdS - SdT \rightarrow dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$

si può ricavare a T = cost
 $dG = dH - TdS$
 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

1

$\Delta G > 0$ la reazione è spontanea

a 25° i valori standard

$\Delta G_o = \Delta H_o - T\Delta S_o$

$-RT \ln K = \Delta H_o - T\Delta S_o$

$\ln K = -\frac{\Delta H_o}{RT} - \frac{\Delta S_o}{R}$

$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta H_o}{RT} \right) + \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta S_o}{R} \right)$

isobara di Van't Hoff $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_o}{RT^2}$

isocora di Van't Hoff $-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2} \right) = \ln \frac{Kp2}{Kp1}$

$-\frac{\Delta U}{R} \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2} \right) = \ln \frac{Kc2}{Kc1}$

5

la relazione di Van'tHoff consente di :

- 1) noto ΔH si può prevedere l'influenza della T° sull'equilibrio
- 2) noto K1 a T1 si può prevedere K2 a T2
- 3) noti K1 a T1 e K2 a T2 si può prevedere ΔH

una reazione produce lavoro totale =
 $L_u =$ lavoro utile + lavoro di variazione di volume

$dL = dL_u + PdV$

$dU = dQ_{rev} - dL_u - PdV$
 $dU = TdS - dL_u - PdV$

$dQ_{max} = TdS$

che semplificata diventa:
 $dG = TdS - dL_u - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT \rightarrow dG = -dL_u + VdP - SdT$

nel caso di un gas perfetto in cui si passi da G1 a G2 non c'è lavoro utile $-dL_u = 0 \rightarrow dG = VdP - SdT$

nel caso di un processo reversibile e isoterma (dT=0)
 $dG = VdP$

per $P_o = 1 \text{ Atm}$
 $\Delta G = RT \ln \frac{P}{P_o}$ integrando $dG = \frac{RT}{P} dP$
 $dG = VdP$

$V = \frac{RT}{P}$

dunque detta $G_o =$ energia libera standard

per liquidi o solidi $G = G_o$

per mole di sostanza in soluzione $G = G_o + RT \ln a$

un gas in una reazione $G = G_o + RT \ln P$

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
 $\Delta G = \Delta G_o + RT \ln \frac{a^c a^d}{a^a a^b}$

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
 $\Delta G = \Delta G_o + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$

essendo ΔG_o funzione solo della temperatura si può dichiarare $K = f(T)$

dunque $\Delta G_o = f(K)$

2

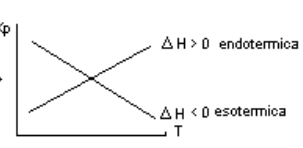
all'equilibrio $\Delta G = 0$
 $\Delta G_o = -RT \ln K$

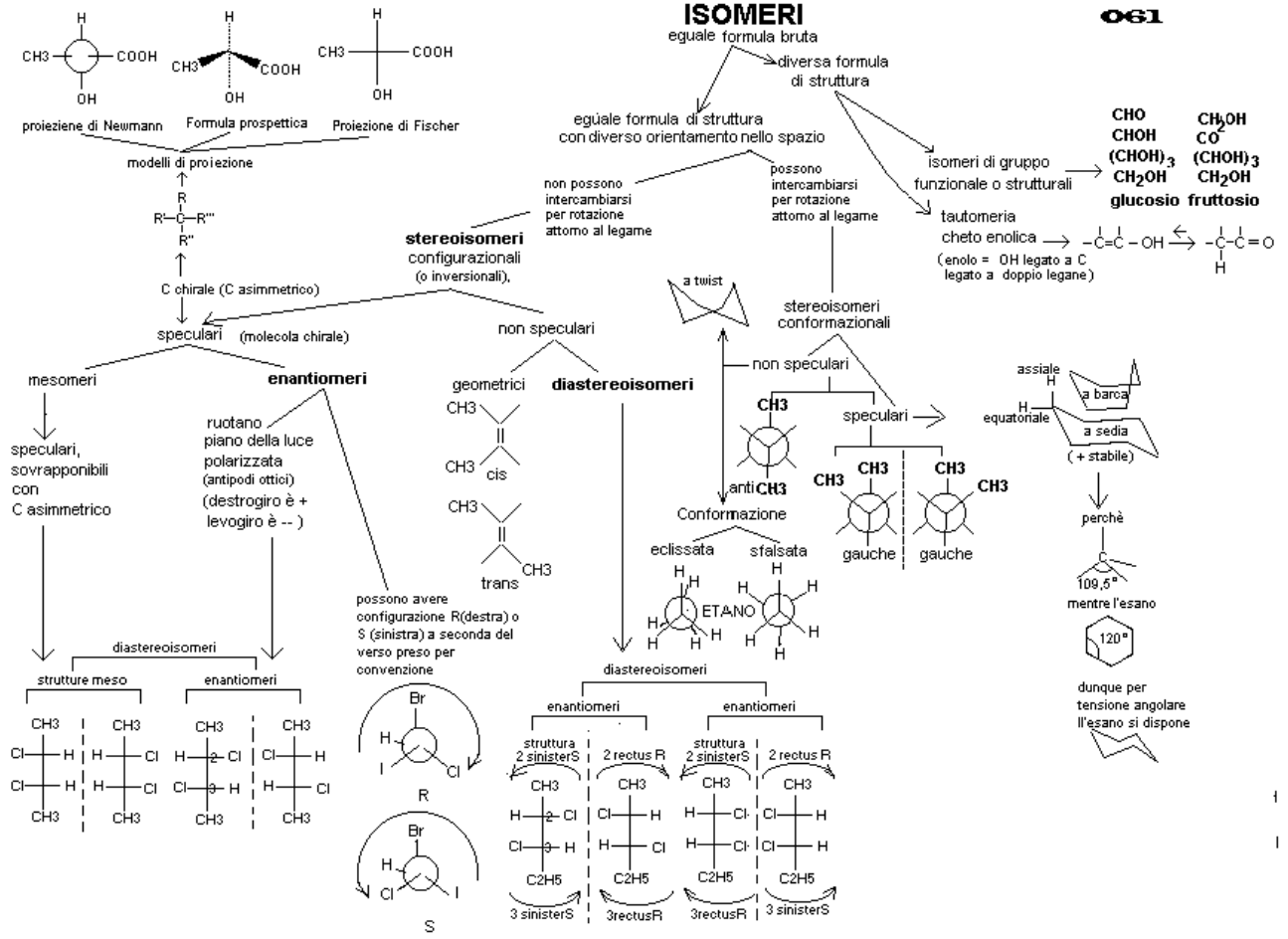
4

all'equilibrio $\Delta G = 0$
 $\Delta G_o = -RT \ln K_p$

$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$





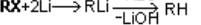
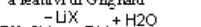
GRUPPI FUNZIONALI - idrocarburi alifatici

ALCANI E CICLOALCANI

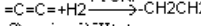
preparazione

- 1) riduzione di alogenuri
 - $RX + Zn + H^+ \rightarrow RH + Zn^{2+} + X^-$
 - $RX + LiAlH_4 \rightarrow RH + LiX + AlX_3$
 - $RX + (n-C_4H_9)_3SnH \rightarrow RH + (n-C_4H_9)_3SnX$

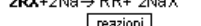
a reattivi di Grignard



2) idrogenazione di alcheni



3) reazione di Wurtz

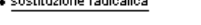


reazioni

• cracking pirolitico

alcano $\xrightarrow{\Delta \text{ calore}}$ idrocarburi + piccoli

• combustione



• sostituzione radicalica

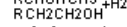
ALCHENI

preparazione

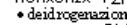
• (eliminazione β) deidrogenazione



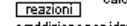
• disidratazione



• dealogenazione (con Mg o Zn)



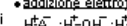
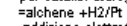
• deidrogenazione (cracking)



reazioni

• addizione per idrogenazione

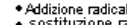
(le velocità di idrogenazione sono



- per catalisi eterogenea

= alchene + H₂/Pt

• addizione elettrofila di



• interconversione cis/trans

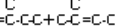
• Addizione radicalica

• sostituzione radicalica

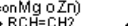
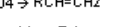
ALCHINI

preparazione

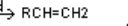
• deidrogenazione



• deidrogenazione (con potassio ammidico su di alogenuri gem e vic)



• dealogenazione



reazioni

• Addizione con H₂ e Pt

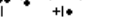
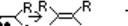
• Addizione cis (sin) con catalizzatore di Lindlar (H₂/Pd,Pb)

• Addizione trans (anti) con catalizzatore Na + NH₃liq.

• Addizione con HX, idruro di boro, X₂, H₂O e H₂SO₄, O₃ (Markovnikov)

• Addizione con HX e perossido (anti Markovnikov)

• Dimerizzazione



• Addizione con basi



- C \equiv C + NaOH \rightarrow non può avvenire perchè

- C \equiv CNa è base più forte di NaOH

• acetiluri con alogenuri



DIENI

preparazione

• Diidratazione di dioli

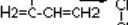
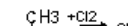


• Deidrogenazione di alcheni alcherei

reazioni

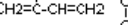
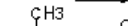
• Addizioni polari addizione di Cl₂ (competizione 1,2; 1,4)

il carbocatione alillico intermedio introduce concetto di delocalizzazione di elettroni e aromaticità es:



(maggior resa) (+ stabile-basso potenz.)

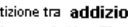
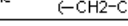
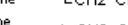
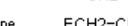
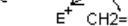
• Addizione radicalica: perossidi $\rightarrow R \cdot$



il radicale alillico spiega la > reattività dei dieni rispetto a alcheni

• Addizione nucleofila (vedi polimerizzazione)

• polimerizzazione con catalisi elettrofila e nucleofila



sostituzione radicalica

il radicale alogeno nasce da una fase di attivazione per calore, luce oppure per presenza di perossidi:

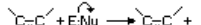
fase di attivazione: $Cl_2 + \text{calore o luce} \rightarrow 2Cl \cdot$; $RH + Cl \cdot \rightarrow R \cdot + HCl$ ($CH_4 + Cl \cdot \rightarrow CH_3 \cdot + HCl$)

perossido $ROOR \xrightarrow{\text{luce}} RO \cdot$ (effetto Kharasch); $RO \cdot + HBr \rightarrow Br \cdot + ROH$ ($Br \cdot = Nu \cdot$)

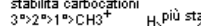
fase di reazione $R \cdot + Cl_2 \rightarrow RCl + Cl \cdot$

fase di terminazione $R \cdot + Cl \cdot \rightarrow RCl$

addizione elettrofila (meccanismo polare a bassa T°), gli alcheni presentano reazione di addizione al doppio legame; gli elettroni π costituiscono un sito nucleofilo e reagiscono con specie elettrofile $E = \text{elettrofilo } H^+ Cl^+$



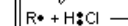
stabilità carbocationi $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3^+$



regola di Markovnikov

addizione radicalica

radicali liberi si formano in presenza di perossidi e luce



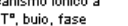
regola di anti-Markovnikov attenzione è diversa dall'addizione nucleofila: tipica dei carbonili

addizione nucleofila:

impossibile negli alcheni per l'instabilità dell'intermedio

competizione tra addizione elettrofila, radicalica e sostituzione

addizione elettrofila, $\delta^+ \delta^-$ cloro polarizzato (meccanismo ionico a bassa T°, buio, fase liquida)



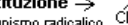
addizione radicalica (meccanismo radicalico reversibile a alta T°)



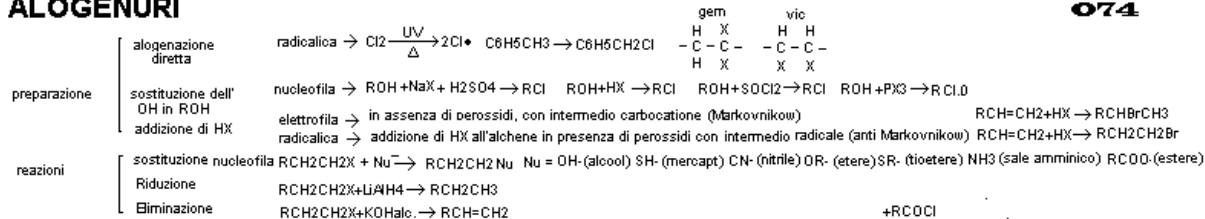
sostituzione (meccanismo radicalico ad alta temperatura o bassa concentrazione di alogeno, fase gassosa)



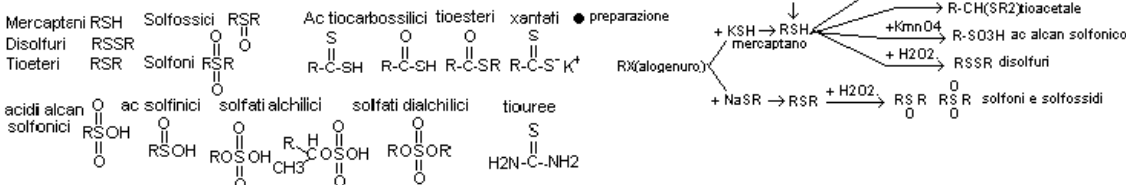
competizione tra **eliminazione e sostituzione**



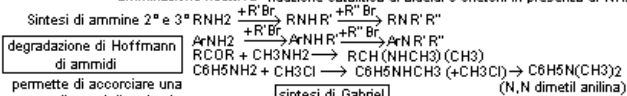
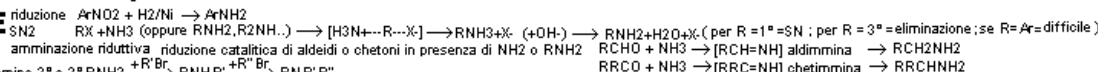
ALOGENURI



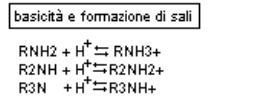
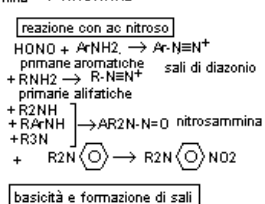
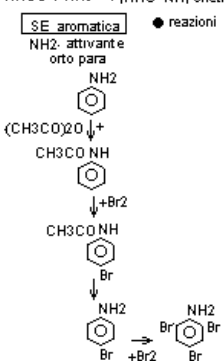
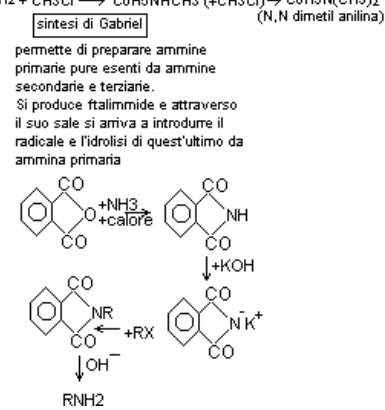
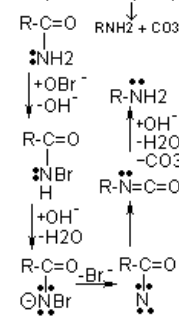
PRODOTTI SOLFOORGANICI



AMMINE



permette di accorciare una catena di atomi di carbonio
 esempio $\text{RCOONH}_2(+\text{OBr}^-)$



ALCOOLI

- **preparazione**
 - sostituzione nucleofila
 - SN1 $R-X \rightarrow R^+ + X^- ; R^+ + :OH^- \rightarrow ROH$
 - SN2 $R-X + :OH^- \rightarrow ROH + X^-$
 - addizione elettrofila
 - $>C=CH_2 + H^+ \rightarrow >C^+H-CH_2 \xrightarrow{OH^-} >C(OH)-CH_2$
 - idrogenazione dei carbonili con reattivi di Grignard
 - aldeide + $RMgX \rightarrow RCH_2OH$ alcool primario
 - chetone + $RMgX \rightarrow R_2CHOH$ alcool secondario
 - chetone + $RMgX \rightarrow RRRCOH$ alcool terziario
 - reazioni
 - alcooli come base di Lewis $R-OH$
 - sostituzione nucleofila
 - SN1 $ROH + HX \rightarrow ROH_2^+ + X^-$ per alcoli 2° e 3°
 - SN2 $ROH_2^+ + X^- \rightarrow RX$
 - SN2 per alcoli 1°
 - $ROH_2^+ + X^- \rightarrow [R-OH_2]^+ + X^- \rightarrow RX + H_2O$
 - ossidazione (con $Cr_2O_7^{2-}$)
 - $RCH_2OH \rightarrow RCHO \rightarrow RCOOH$
 - $RRCH_2OH \rightarrow RRCO \rightarrow RCOOH$
 - alcooli 3° \rightarrow nessuna reazione
 - disidratazione intramolecolare eliminazione E1 (attacco acido)
 - $CCCCOH + H_2SO_4 \rightarrow CCCC(OH)_2^+ \rightarrow CCCC^+ + OH^-$ protonato alcool
 - $\rightarrow CCCC^+ \rightarrow C=C + C^+C-C$ carbocatione alchene
 - disidratazione intermolecolare
 - $2ROH + H_2SO_4 \xrightarrow{130^\circ} ROR + H_2O$ etere
 - formazione di esteri
 - $ROH + H_2SO_4 \rightarrow ROSO_3H + ROSO_3R$

GLICOLI

- **preparazione**
 - ossidazione di alchene cis con acido perossiformico e $KMnO_4$
 - idrolisi di alogenuri e epossidi
 - reazioni
 - ossidaz. con ac. periodico (scissione ossidativa)
- trasposizione pinaconica da pinacone a pinacone
 - $R_2C(OH)-C(OH)(R)-R \xrightarrow{H^+} R_2C^+(OH)-C(OH)(R)-R \xrightarrow{-H_2O} R_2C=O-C(OH)(R)-R \xrightarrow{OH^-} R_2C(OH)-C(OH)(R)-R$
- ossidazione con $KMnO_4$
 - $R-C(OH)(R)-C(OH)(R)-R \xrightarrow{+KMnO_4} 2RCOOH$

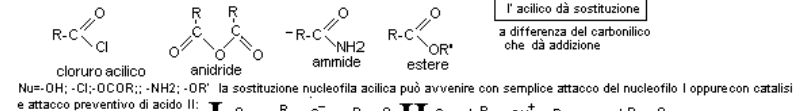
ETERI

- **preparazione**
 - disidratazione di alcoli
 - $ROH + H_2SO_4 \rightarrow ROH_2^+ + HSO_4^- \rightarrow ROR + H_2O$
 - $ROH_2^+ + HSO_4^- \rightarrow ROR + H_2O$
 - $ROH + H_2SO_4 \xrightarrow{H} ROH_2^+ \xrightarrow{H} ROR$
 - $ROH + H_2SO_4 \xrightarrow{H} ROH_2^+ \xrightarrow{H} ROR$
 - sintesi di Williamson (SN2 tra alogenuri alchilici e alcoolato)
 - $RX + Na^+R'O^- \rightarrow ROR + NaX$ competizione tra SN e E
 - $C_2H_5Br + ^-OC(CH_3)_3 \rightarrow C_2H_5OC(CH_3)_3 + Br^-$
 - $C_2H_5O^- + Br^-C(CH_3)_3 \rightarrow C_2H_5OC(CH_3)_3 + Br^-$
 - alcooli + diazometano
 - $ROH + CH_2N_2(+BF_3) \rightarrow ROCH_3 + N_2$
 - reazioni
 - sostit. nucleofila con acidi
 - $ROH + HX \rightarrow ROR + X^- \xrightarrow{SN1} RX + ROH$
 - $ROH + HX \rightarrow ROR + X^- \xrightarrow{SN2} RX + ROH$
 - sostituzione elettrofila degli eteri aromatici
 - $OR + E^+ \rightarrow [OR-E]^+ \rightarrow OR-E$
 - $OR + E^+ \rightarrow [OR-E]^+ \rightarrow OR-E$

EPOSSIDI

- **preparazione**
 - preparazione da alodrine
 - $>C=C< + X_2 \rightarrow \begin{matrix} Br & Br \\ | & | \\ -C-C- \\ | & | \\ OH & OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} Br & Br \\ | & | \\ -C-C- \\ | & | \\ O & O \end{matrix}$
 - perossidazione del doppio legame
 - $=C=C + C_6H_5CO_2OOH$ (ac. Perbenzoico)
 - \rightarrow perossido + C_6H_5COOH (ac. benzoico)
 - reazioni
 - (scissione catalitica SN2)
 - con basi \downarrow
 - con acidi \downarrow
 - con acidi \downarrow
- ossietere
 - $\begin{matrix} -C-C- \\ | & | \\ O & O \end{matrix} \xrightarrow{+H^+} \begin{matrix} -C-C- \\ | & | \\ OH & OH \end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} \begin{matrix} -C-C- \\ | & | \\ OH & OH \end{matrix}$
- trasposizione pinaconica da pinacone a pinacone
 - $R_2C(OH)-C(OH)(R)-R \xrightarrow{H^+} R_2C^+(OH)-C(OH)(R)-R \xrightarrow{-H_2O} R_2C=O-C(OH)(R)-R \xrightarrow{OH^-} R_2C(OH)-C(OH)(R)-R$

DERIVATI DEGLI ACIDI CARBOSSILICI



CLORURI ACILICI

- **preparazione** si usa far reagire l'acido con cloruro di tionile $SOCl_2$; PCl_3 e PCl_5
 - $C_6H_5COOH(ac. benzoico) + SOCl_2 \rightarrow C_6H_5COCl$ (cloruro di benzolo)
- reazioni
 - idrolisi ad acidi $RCOCl + H_2O \rightarrow RCOOH + HCl$
 - Passaggio ad ammidi $RCOCl + 2NH_3 \rightarrow RCONH_2 + NH_4Cl$
 - Passaggio ad esteri $RCOCl + R'OH \rightarrow RCOOR' + HCl$
 - Acilazione di Friedel Crafts $RCOCl + ArH \rightarrow RCOAr + HCl$
 - chetoni da composti cadmio organici $RMgX + CdCl_2 \rightarrow R_2Cd-RCOCl$
 - $+ R_2Cd \rightarrow R_2CO$
- Formazione di aldeidi per riduzione $RCOCl + H_2/Pd-BaSO_4 \rightarrow RCHO$

AMMIDI

- **preparazione** da cloruri acilici $RCOCl + 2NH_3 \rightarrow RCONH_2 + NH_4Cl$
- Da sali di ammonio $RCOOH + NH_3 \rightarrow RCOONH_4 (+CALORE) \rightarrow RCONH_2$
- reazioni
 - idrolisi (SN) si sostituisce -NH₂ con OH e la reazione può avvenire in ambiente H⁺ OH⁻
 - $RCONH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} RCOOH + NH_4^+$
 - $RCONH_2 + OH^- \rightarrow RCOO^- + NH_3$

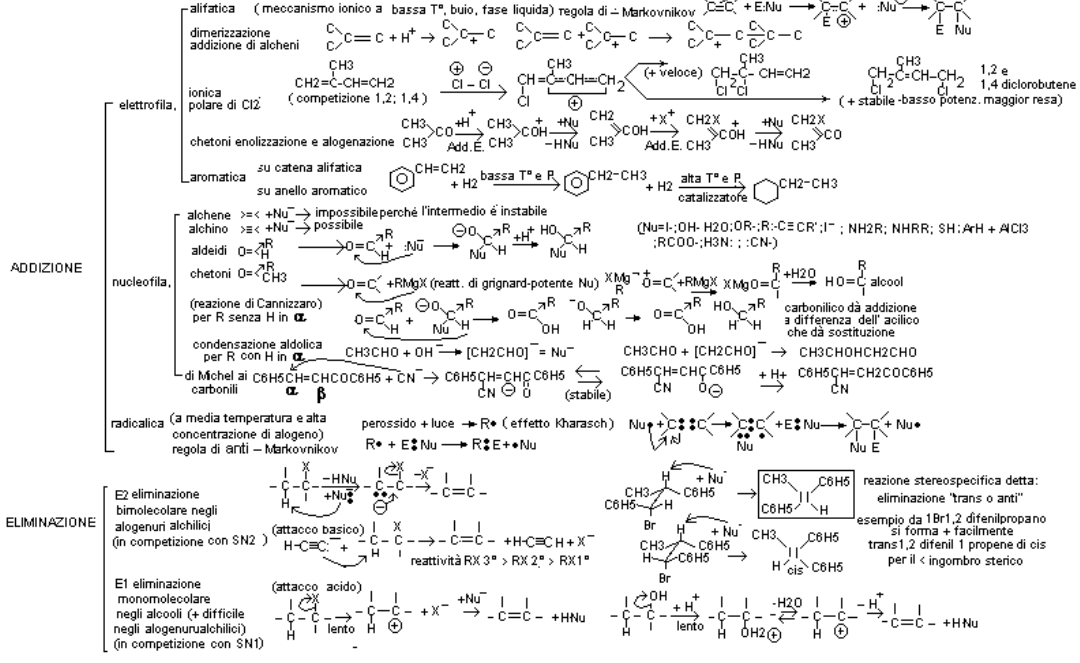
GRASSI

- reazioni
 - gli gliceridi o grassi subiscono l'idrolisi da NaOH formando glicerina e sale dell'acido = sapone (Na⁺ è idrofilo e tende a solubilizzare mentre la parte opposta della catena è idrofoba, si attacca allo sporco e lo trascina in soluzione. I detergenti derivano dall'alcool laurilico n-C₁₁H₂₃CH₂OH (+H₂SO₄) \rightarrow n-C₁₁H₂₃CH₂SO₃H(+NaOH) \rightarrow n-C₁₁H₂₃CH₂SO₃Na (solfato sodico di laurile) Altri tipi di detergenti sono ottenuti per etossilazione dell'alcool laurilico (alcool + ossido di etilene) Altri tipi di detergenti sono gli acidi alchilbenzensolfonici RC₆H₄SO₃Na

ACIDI SOLFONICI

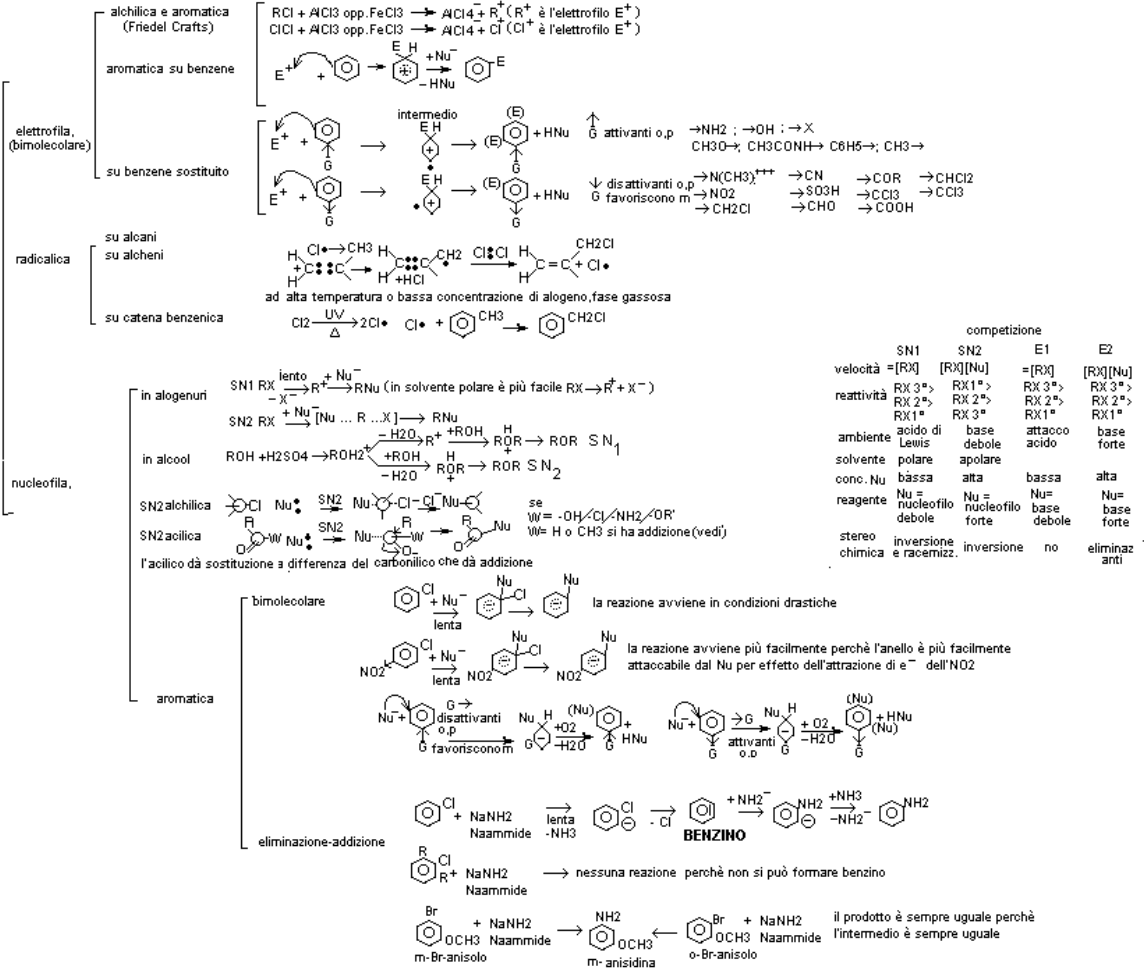
- **preparazione** Solfonazione $ArH + H_2SO_4 \rightarrow ArSO_3H + H_2O$
- Reazioni
 - Salificazione $C_6H_5SO_3H + NaOH \rightarrow C_6H_5SO_3Na + H_2O$
 - Preparazione di cloruri di solfonile $ArSO_3H + PCl_5 \rightarrow ArSO_2Cl + POCl_3$ (solfocloruro) + HCl
 - Idrolisi di solfonammidi $ArSO_2NH_2 + H_2O \rightarrow ArSO_3H + NH_4^+$
 - Desolfonazione $ArSO_3H + H_2O \xrightarrow{ArH} ArH + H_2SO_4$ (intermedio $C_6H_5(CH_2SO_3^-)$)
 - Sostituzione dell'anello $C_6H_5SO_3H + HNO_3 \rightarrow C_6H_4(NO_2)(SO_3H)$
 - Fusione con alcali $ArSO_3Na + NaOH$ (alta t°) $\rightarrow Na_2SO_3 + ArONa(+H_2O) \rightarrow ArOH$ (fenolo)
 - Preparazione di esteri Da cloruri (ma non da acidi solfonici) $ArSO_2Cl + ROH \rightarrow ArSO_2OR + H_2O + Cl^-$
 - Idrolisi di esteri con SN2 o SN1 $ArSO_2OR + Nu^- \rightarrow RNu + ArSO_3^-$
 - con E1 o E2 $ArSO_2CH_2CH_3 + Nu^- \rightarrow H_2C=CH_2 + HNu + ArSO_3^-$

l'acilico dà sostituzione a differenza del carbonilico che dà addizione



SOSTITUZIONE

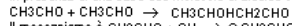
SOSTITUZIONE



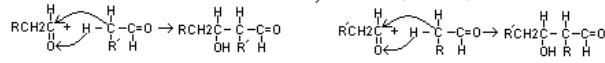
● **CONDENSAZIONI**

⇒ Condensazione aldolica (addizione nucleofila)

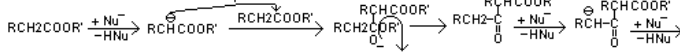
In presenza di una base due molecole di aldeide o chetone (che abbiano un H in α altrimenti la reazione non avviene) si combinano tra di loro formando una β ossialdeide o β ossichetone



Il meccanismo è $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH}^- \rightarrow \ominus\text{CH}_2\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{CHO} \ominus$ (carbanione) + $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_2\text{CHO}$



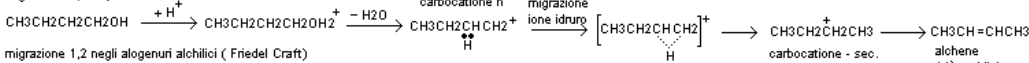
⇒ Condensazione di Claisen : reazione dei β chetoesteri



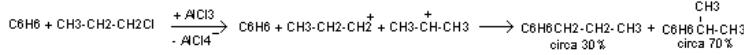
● **TRASPOSIZIONI**

nelle disidratazioni attraverso carbocationi avviene trasposizione nella formazione del carbocatione piú stabile

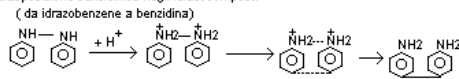
⇒ migrazione 1,2 negli alcoli



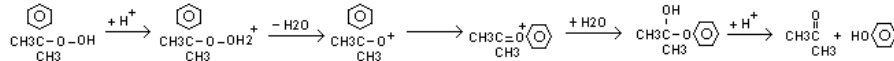
⇒ migrazione 1,2 negli alogenuri alchilici (Friedel Craft)



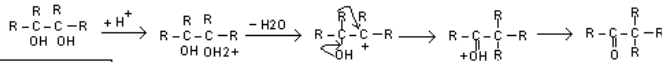
⇒ trasposizione benzidica negli idrazocomposti



⇒ preparazione per trasposizione del fenolo da idroperossido di cumene



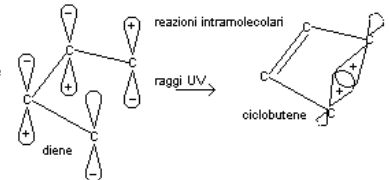
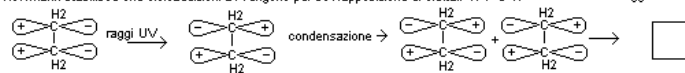
⇒ trasposizione pinaconica da pinaolo a pinacone



● **CICLOADDIZIONI** (eterocicli)

La regola di Woodward Hoffmann stabilisce che cicloaddizioni avvengono per sovrapposizione di orbitali $\pi + e$ $\pi -$ orientati con raggi UV o con calore

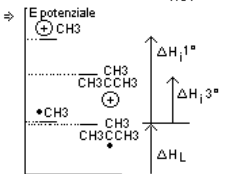
reazioni intermolecolari



CARBOCATIONE

Intermedio positivo che si forma nella dissociazione ad esempio di un alcol (che non avviene direttamente).
 $ROH \rightarrow R^+ + OH^-$ ma attraverso l'alcol protonato) $ROH + H^+ \rightarrow ROH_2^+ \rightarrow R^+ + H_2O$

- stabilità $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3^+$
- (il 3° richiede meno energia per formarsi e ha cariche maggiormente disperse)

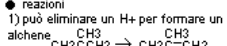


energia di dissociazione di legame ΔH_L
 $RH \rightarrow R^+ + H^+$

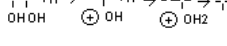
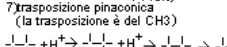
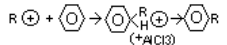
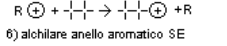
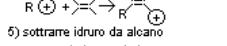
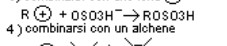
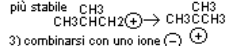
potenziale di ionizzazione ΔH_I
 $R \rightarrow R^+ + e^-$

- conseguenze della stabilità
- 1) si forma il + stabile con minore energia di ionizzazione
- 2) trasposizione con migrazione di H; R con formaz di carbocatione + stabile
- 3) un alcol terziario disidrata più facilmente di un primario

● preparazione (Friedel Crafts)

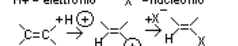


● reazioni

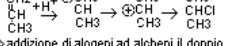


ADDIZIONE ELETTROFILA

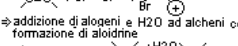
⇒ addizione di acidi alogenidrici ad alcheni



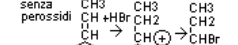
⇒ addizione di acidi alogenidrici ad alcheni con trasposizione



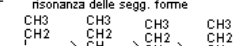
⇒ addizione di alogeni ad alcheni il doppio legame polarizza l'alogeno che richiama e⁻



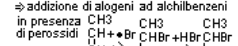
⇒ addizione di alogeni e H₂O ad alcheni con formazione di aloidine



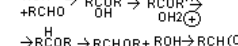
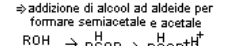
⇒ addizione di alogeni ad alchilbenzeni senza perossidi



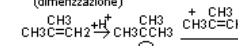
⇒ addizione di alogeni ad alchilbenzeni in presenza di perossidi



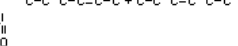
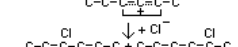
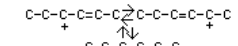
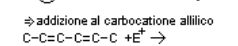
⇒ addizione di alcool ad aldeide per formare semiacetale e acetale



⇒ addizione di alcheni e di alcani (dimerizzazione)

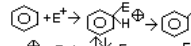


⇒ addizione al carbocatione alilico

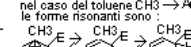


SOSTITUZIONE ELETTROFILA

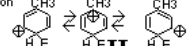
nella sostituzione elettrofila il carbocatione del benzene (fenonio) è particolarmente stabile



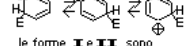
nel caso del toluene $CH_3 \rightarrow Ar$ le forme risonanti sono:



le forme I e II sono particolarmente stabili



altre forme stabili si ottengono con sostituenti come NH₂, OH, alogeni



● gruppi attivanti G → stabilizzano

nella SE attivare significa cedere e⁻ al carbocatione (+)

gruppj attivanti G → sono orto para orientanti

G moderatamente attivanti CH₃O →, CH₃CONH →

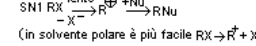
G debolmente attivanti C₆H₅ →, CH₃ →

alcuni gruppi G sono fortemente attivanti anche se elettronegativi

→ NH₂; → OH; → X per la formazione di intermedio stabile

SOSTITUZIONE NUCLEOFILA ALIFATICA

Il meccanismo S_N1 determina la formazione del carbocatione:



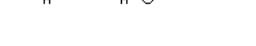
(in solvente polare è più facile $RX \rightarrow R^+ + X^-$)

essendo la velocità nella S_N1 = [RX] essa sarà funzione solo di RX mentre se si aumenta la quantità di elettrofilo o di OH⁻ si favorisce la S_N2 (intermedio senza carica) e l'eliminazione E₂ (intermedio carbanione)

a pH più alto velocità = [RX][Nu]

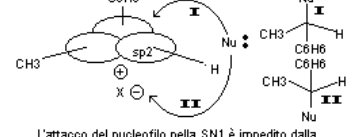
ELIMINAZIONE E₁

monomolecolare negli alcoli (+ difficili negli alogenurialchilici) (in competizione con S_N1)



STEREOCHIMICA DEL CARBOCATIONE

il carbocatione ha struttura plana e l'attacco del nucleofilo avviene diversamente a seconda che il meccanismo sia S_N1 o S_N2

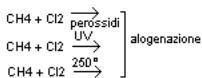
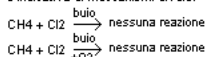


L'attacco del nucleofilo nella S_N1 è impedito dalla presenza di X⁻ e quindi si formeranno due enantiomeri con prevalenza I

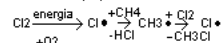
L'attacco del nucleofilo nella S_N2 avviene solo per via I con inversione stereochimica completa

RADICALI

⇒ lo studio della reazione tra metano e cloro è indicativa di meccanismi diversi

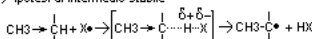


meccanismo proposto

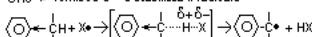


(l'ossidazione del radicale è in competizione con l'alogenazione e la blocca)

⇒ ipotesi di intermedio stabile



CH₃ → fornisce e⁻ e stabilizza il radicale



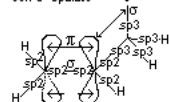
attira e⁻, destabilizza il radicale che contemporaneamente è stabilizzato da delocalizzazione

⇒ stabilizzazione dei radicali

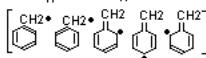
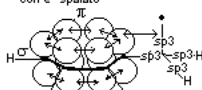
- il gruppo CH₃ ha l'elettrone spaiato nell'orbitale p

con doppi legami o fenile si ha delocalizzazione dell'elettrone spaiato per IPERCONIUGAZIONE

- radicale alilico CH₂=CH-CH[•]
- delocalizzazione π, orbitale p con e⁻ spaiato



- radicale benzilico delocalizzazione π, orbitale p con e⁻ spaiato



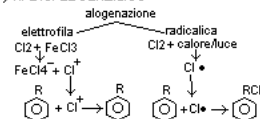
⇒ RADICALE ALCHILICO

- CH₃• si forma per 1) urto di Cl contro C : più probabile che Cl incontri -CH₃ che -(CH₃)₂
- 2) se -CH₃ cede e⁻ allora maggiormente sarà elettronefessore e più facilmente darà la sostituzione

⇒ RADICALE ALLILICO

- ⇒ meccanismo radicalico a confronto con ionico
- C-C=C + X $\xrightarrow{\text{bassa T}^\circ}$ C-C-C (addizione ionica)
- C-C=C + X $\xrightarrow{\text{alta T}^\circ}$ C-C=C (sostit. radicalica)
- C-C=C + X $\xrightarrow{\text{bassa T}^\circ}$ XC-C=C

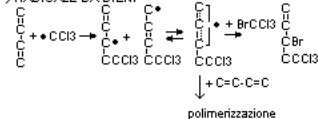
⇒ RADICALE BENZILICO



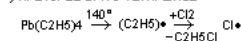
⇒ RADICALE TRIFENILMETILICO

- uno dei pochi radicali particolarmente stabile per effetto della risonanza e si ottiene da : Cl-trifenilmetano + Zn →

⇒ RADICALE DA DIENI



⇒ RADICALE DA Pb TETRAETILE

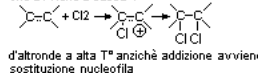


• dunque poiché la reazione CH₄ + Cl₂ → CH₃Cl + HCl avviene a 250°, si può far avvenire la reazione a 140° aggiungendo una piccola quantità di Pb tetraetile

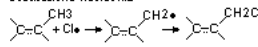
⇒ ADDIZIONE RADICALICA

avviene in presenza di perossidi e favorisce l'addizione anti Markovnicov

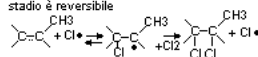
⇒ è in competizione con addizione elettrofila che avviene a bassa T°



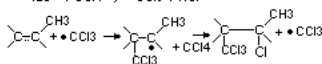
d'altronde a alta T° anziché addizione avviene sostituzione nucleofila



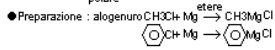
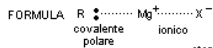
l'addizione è + più difficile perchè il primo stadio è reversibile



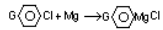
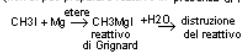
⇒ un esempio è l'addizione di tetracloruro di C rad• + CCl₄ → •CCl₃ + RCl



REATTIVI DI GRIGNARD



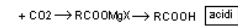
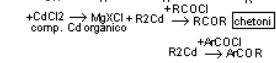
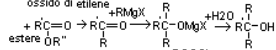
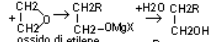
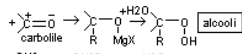
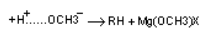
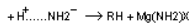
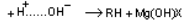
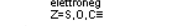
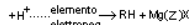
(non si può preparare reattivo in presenza di H₂O o acido ...)



se G è -R; -OR; -Ar; -Cl la sintesi avviene
 se G COOH; OH; NH₂; SO₃H; CO₂; COOR; CN; NO₂
 la sintesi procede con reazione tra il gruppo MgCl e G
 con distruzione del reattivo di Grignard

● Reazioni

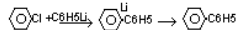
Caratteristica: estrema reattività dovuta a $(R^{\ominus})^-$
 che con i due e⁻ è un potente nucleofilo



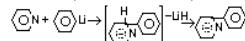
COMPOSTI LITIO ORGANICI

● COMPOSTO FENILLITIO

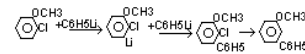
forte nucleofilo nella sostituzione nucleofila aromatica



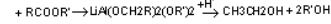
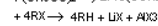
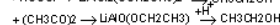
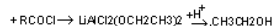
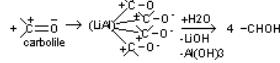
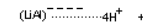
il fenillitio sposta lo ione idruro da piridina



eliminazione addizione nell'o-Cl-anisolo

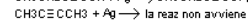
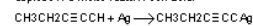


● IDRURO DI LITIO ALLUMINIO LiAlH₄



ACETILURI

PRODOTTO DI REAZIONE TRA ACETILENI E Ag o Cu
 esplosivi e molto reattivi con acidi

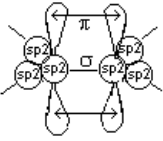


GRUPPI FUNZIONALI - idrocarburi aromatici

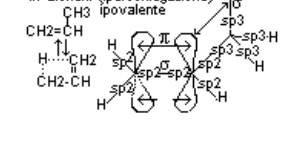
Legami π delocalizzati e risonanza

La delocalizzazione degli elettroni π o π σ determina una dispersione della carica, stabilizzazione e raccorcimento del legame C-H e C-C e formazione di un "ibrido di risonanza" piú stabile e con meno energia delle due forme limite si ha risonanza quando, per delocalizzazione elettronica, la molecola può essere rappresentata da un ibrido risultante da piú strutture e piú stabile di esse

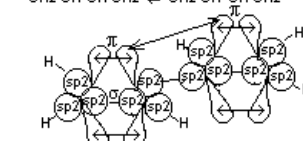
★ nuvole di elettroni in etilene $CH_2=CH_2$



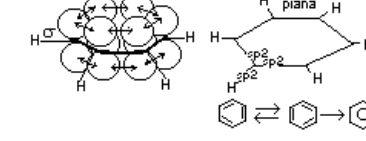
★ nuvole di elettroni π delocalizzate in alcheni (iperconiugazione)



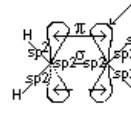
★ nuvole di elettroni π delocalizzate in 1,3 butadiene (diene coniugato)



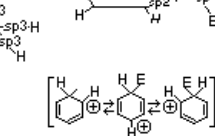
★ nuvole di elettroni π delocalizzate nel benzene



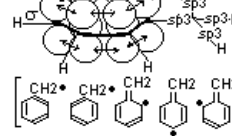
★ radicale alilico $CH_2=CH-CH\cdot$ delocalizzazione π /orbitale p con e⁻ spaiato



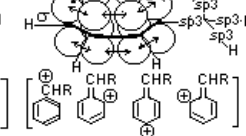
★ ione benzenonio molecola H non piana



★ radicale benzilico delocalizzazione π /orbitale p con e⁻ spaiato



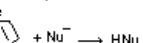
★ carbocatione benzilico delocalizzazione π /orbitale p vuoto



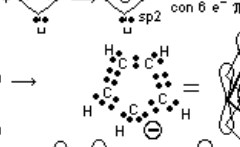
aromaticità

un composto per essere aromatico deve seguire la regola di Huckel e cioè deve avere sopra e sotto il piano della molecola delle nuvole cicliche di elettroni π delocalizzate (le nuvole devono contenere in totale $4n+2$ elettroni π (con $n = 1, 2, 3, 4$) e dunque 2, 6, 10, ... elettroni) esempi :

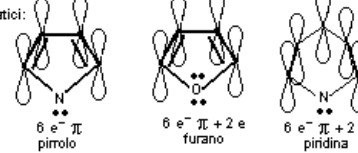
1,3 ciclopentadiene non aromatico con 4 e⁻ π



anione ciclopentadienile aromatico con 6 e⁻ π

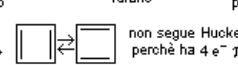


altri composti aromatici:



antiaromaticità

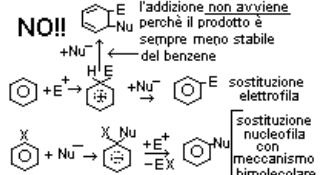
molecole risonanti non aromatiche e quindi instabili esempio 1,3 ciclobutadiene



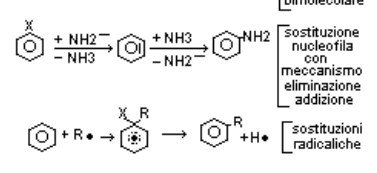
Reattività nelle molecole con delocalizzazione elettronica

studiando una addizione (nucleofila o radicalica) al doppio legame (ad es $>C=C + ENU$) il diene coniugato è piú reattivo dell'alchene perchè l'E di attivazione d'addizione al diene è minore dell'E di attivazione di addizione all'alchene nella formazione dei rispettivi radicali (alilico o alilico)

Il benzene ha una stabilità piú elevata del previsto dovuta alla forte energia di risonanza di coniugazione e quindi non può sostenere una addizione ma una sostituzione:



Il benzene attaccato da una base fortissima come lo ione ammiduro NH_2^- subisce una eliminazione con formazione di intermedio fort reattivo π



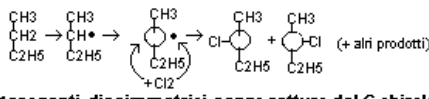
SINTESI ASIMMETRICHE —

sintesi che coinvolgono il C chirale

* reagenti non dissimmetrici

prodotti dissimmetrici (racemato) → miscuglio di enantiomeri otticamente inattivo

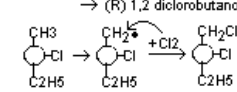
sintesi radicalica del cloruro di sec-butile



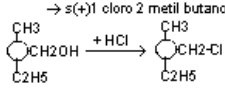
* reagenti dissimmetrici senza rottura del C chirale

→ **prodotti mantengono la dissimetria**

cloruro di (S) sec-butile → (R) 1,2 diclorobutano

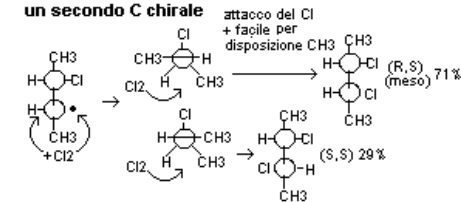


s(-) 2 metil 1 butanolo → s(+)-1 cloro 2 metil butano



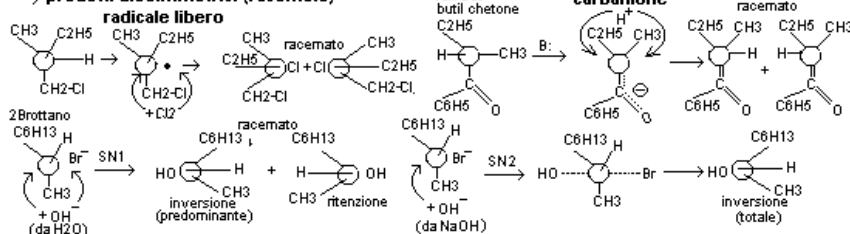
* reagenti dissimmetrici senza rottura del C chirale

→ **prodotti mantengono la dissimetria con formazione di un secondo C chirale**

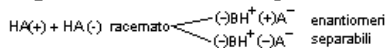


* reagenti dissimmetrici con rottura del C chirale attraverso radicale libero o carbanione

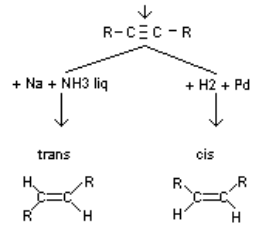
→ **prodotti dissimmetrici (racemato)**



* reagenti dissimmetrici con reagenti otticamente attivi



SINTESI STEREOSELETTIVE



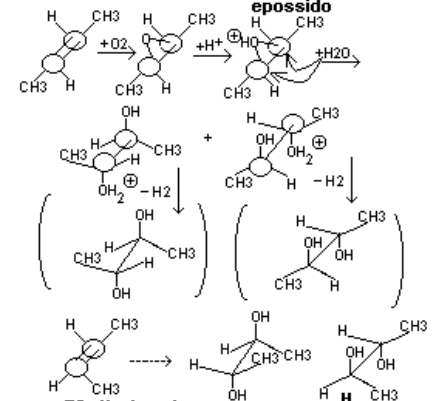
SINTESI STEREOSPECIFICHE 112

partendo da reagenti stereochimicamente differenti si giunge a prodotti stereochimicamente differenti si applica a diastereoisomeri e non a enantiomeri

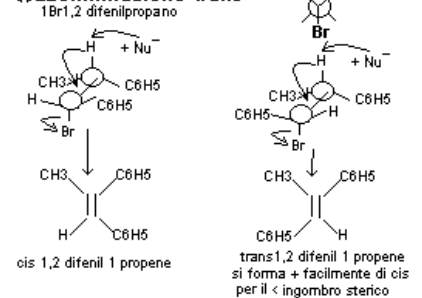
* addizione trans (alogenazione)



* addizione cis (ossidazione con KMnO₄)



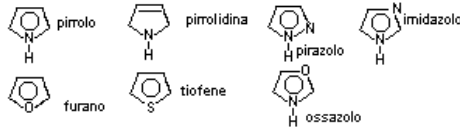
* E2 eliminazione trans o anti



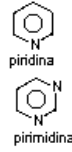
COMPOSTI ETEROCICLICI

composti ad anello con N, O, S

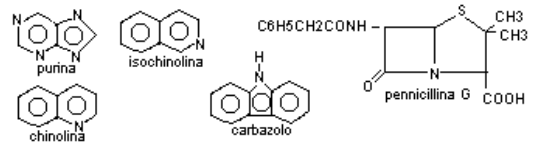
anelli pentatomici



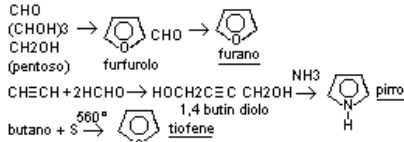
anelli esatomici



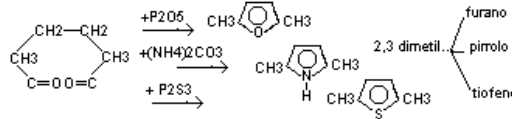
anelli condensati



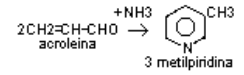
★ sintesi dei principali composti



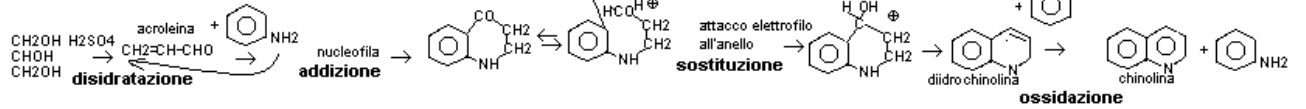
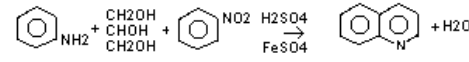
★ sintesi per ciclizzazione da acetoneacetone



★ sintesi per ciclizzazione da acroleina

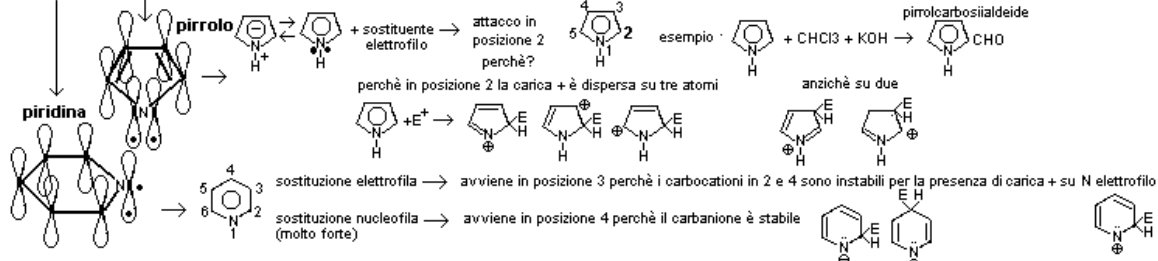


★ sintesi per ciclizzazione di anelli condensati --> sintesi di Skrapu della chinolina



★ aromaticità = stabilità della struttura in risonanza e

reattività verso la sostituzione aromatica con reazioni come nitratura, alogenazione, solfonazione, acilazione,



★ basicità = piridina e pirolo sono più o meno basici di ammine alifatiche?

RNH_2 ha doppietto su sp^3 mentre la piridina ha il doppietto su sp^2 e quindi + legato (rispetto a sp^3) al C : $\text{RNH}_2 > \text{piridina} > \text{pirolo}$
 dunque piridina è acido più forte delle basi alifatiche e quindi base più debole

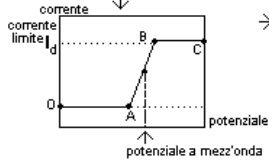
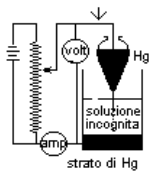
POLAROGRAFIA e VOLTAMMETRIA (attenzione : non confondere con polarimetria che è analisi attraverso luce polarizzata)

principio: metodo elettrochimico molto sensibile in cui la soluzione in esame viene sottoposta ad elettrolisi in un grafico potenziale/ intensità di corrente

- elettrodi** → 1) elettrodo a calomelano di riferimento (non polarizzabile e cioè mantenuto a potenziale costante)
 2) DME elettrodo indicatore a goccia di mercurio → perché? l'elettrodo si rinnova continuamente è altamente polarizzabile e cioè assume immediatamente il potenziale del circuito
 → quale polarità? (-) catodo per sostanze riducibili — (+) anodo per sostanze ossidabili

curva polarografica → si ottiene aumentando il potenziale lentamente (scansione di tensione) e rilevando l'aumento della intensità di corrente agli elettrodi

apparecchiatura polarografica

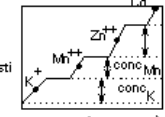


→ tratto O - A : aumentando il potenziale non si ha elettrodeposizione e quindi non c'è passaggio di corrente (l'elettrodo è polarizzato)
 tratto A - B : ad un certo valore di potenziale si ha elettrodeposizione e quindi c'è passaggio di corrente e incremento della curva
 tratto B - C al di sopra di un valore limite l'elettrodo si polarizza e non lascia passare corrente

metodi analitici

- ANALISI QUALITATIVA il potenziale a mezz'onda è caratteristico dello ione studiato
- ANALISI QUANTITATIVA la corrente limite I_d detta anche di diffusione o saturazione è
 - $I_d = KCD$ C = concentrazione
 - D = coeff. di diffusione degli ioni in cm²/sec.

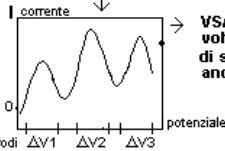
ricerca di elementi chimici nelle rocce, leghe oppure gruppi funzionali di composti organici e loro concentrazione
 (per concentraz. piccolissime 10⁻³ mg/100g)



voltammetria

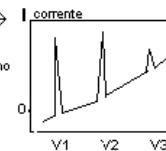
curva voltammetrica

→ si ottiene aumentando il potenziale rapidamente e rilevando l'aumento della intensità di corrente agli elettrodi



VSA voltammetria di strappaggio anodico

→ in una prima fase → l'elettrodo a Hg è catodo (-) e produce la deposizione dei cationi che formano amalgama $M^+ + e^- \rightarrow M \rightarrow M(Hg)$
 in una seconda fase si aumenta il potenziale rendendo sempre + positivo l'elettrodo a Hg : i metalli verranno ossidati $M(Hg) \rightarrow M^+ + e^-$ e passeranno in soluzione (a potenziali più bassi si scioglieranno i più elettropositivi)

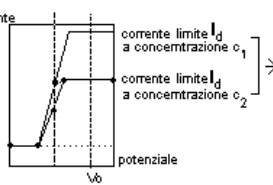


- per la **qualitativa** caratteristici sono i potenziali
- per la **quantitativa** indicativi sono i picchi

AMPEROMETRIA

principio: metodo polarografico in cui, mantenendo costante il potenziale necessario per ottenere la corrente limite, si valuta la variazione di intensità di corrente (che è proporzionale alla concentrazione nelle condizioni di corrente limite)

→ dunque → a V_0 costante le concentrazioni di una soluzione sono funzione della corrente limite
 ATTENZIONE : V_0 deve essere superiore alla tensione di decomposizione o potenziale di scarica E_S



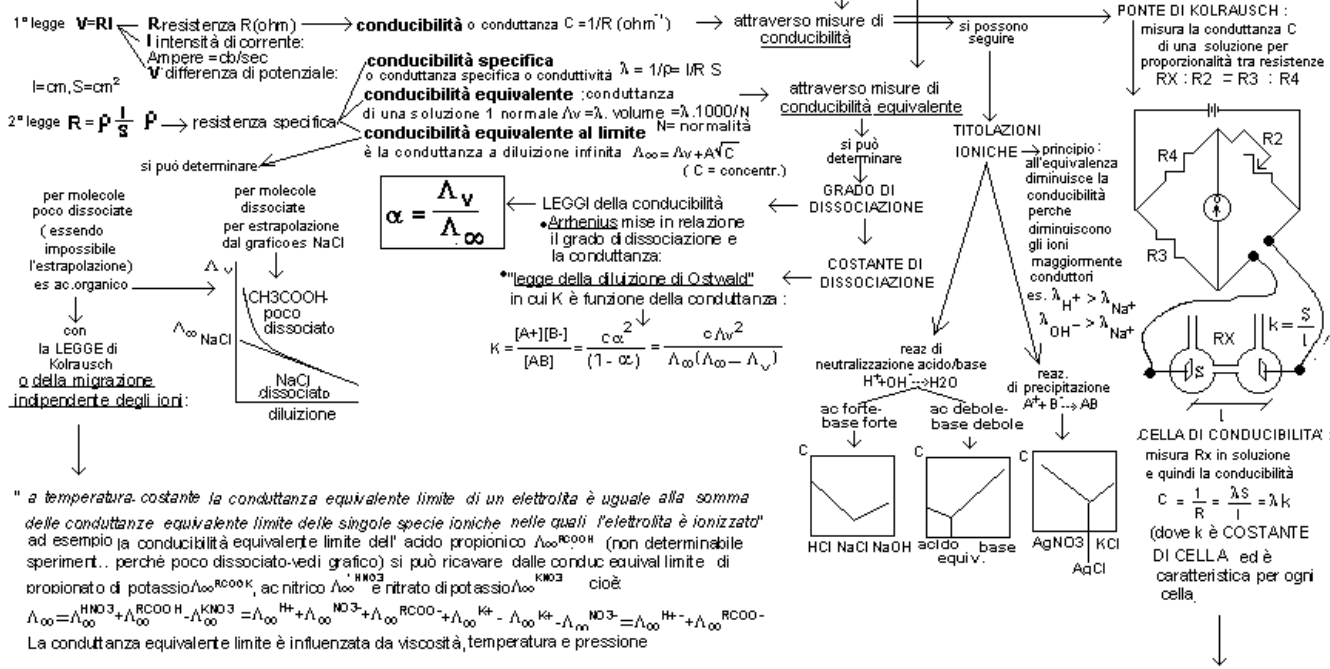
in una titolazione (ad esempio di precipitazione) si potrà porre in grafico la variazione di I_d con la concentrazione

esempio : $Pb^{2+} + SO_4^{2-}$ esempio : $SO_4^{2-} + Pb^{2+}$ esempio : $Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$

$A^+ + B^- \rightarrow AB \downarrow$ $A^+ + B^- \rightarrow AB \downarrow$ $A^+ + B^- \rightarrow AB \downarrow$
 $[A^+] \rightarrow E_S \leq V_0$ $[A^+] \rightarrow E_S \leq V_0$ $[A^+] \rightarrow E_S \leq V_0$
 $[B^-] \rightarrow E_S \geq V_0$ $[B^-] \rightarrow E_S \geq V_0$ $[B^-] \rightarrow E_S \geq V_0$
 in diminuzione perchè $AB \downarrow$

CONDUTTOMETRIA


LEGGI di Ohm applicate alle soluzioni definiscono parametri di conducibilità e conducibilità equivalente



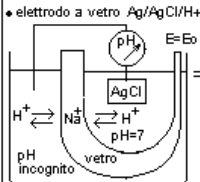
visure di conduttanza sono indicative del residuo fisso nell'analisi delle acque e indicano sali disciolti

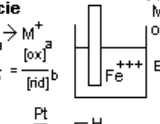
POTENZIOMETRIA

Il metodo di analisi si basa sulla misura della f.e.m. con elettrodi di specie diversa ↓

1° specie
 $M^{++} + e \rightarrow M$
 • metallici reazioni all'elettrodo: $M^{++} + e \rightarrow M$
 • con metalloide non gassoso $M + e \rightarrow M$
 • ad amalgama $M^{++} + e \rightarrow M(Hg)$
 $a = [M^{++}]$

 $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{++}] = E^0 + 0,059 \lg [M^{++}]$

2° specie
 $M + A \rightarrow MA^+ + e$
 • metallo e suo sale poco solubile
 $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln [A^-] = E^0 + 0,059 \lg [A^-]$
 • a ossido
 simile al tipo precedente in cui il sale poco solubile è sostituito da ossido
 $a = [A^-]$
 • elettrodo a chinidrone
 $E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[chin][H^+]}{[idroc]} = E^0 + 0,059 \log [H^+] = E^0 - 0,059 \text{ pH}$
 • elettrodo a calomelano
 l'elettrodo è Hg/Hg₂Cl₂/Cl⁻
 $Hg_2Cl_2 + 2e \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$
 $E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Hg_2Cl_2]}{[Hg]^2 [Cl^-]^2}$
 $= E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[Cl^-]^2} = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg [Cl^-]^2$

• elettrodo a vetro Ag/AgCl/H⁺

 $E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[H^+]_{incognito}}{[H^+]_{noto\ elett. a\ vetro}} = -0,059 (pH' - pH) = k + 0,059 \text{ pH}$

3° specie
 $M^{++} + e \rightarrow M^+$
 $a = \frac{[M^{++}]^a}{[M^+]^b} = \frac{[ox]^a}{[rid]^b}$

 • redox $M^+ = M^{++} + e$
 ossidante = riducente + e
 $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M^{++}]^a}{[M^+]^b} = E^0 + 0,059 \lg \frac{[M^{++}]^a}{[M^+]^b}$

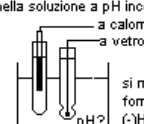
4° specie
 $M^{++} + e \rightarrow M$
 • a gas
 elettrodo a idrogeno = lamina metallica immersa in H⁺ e sulla quale è fatto gorgogliare H₂
 $H_2 = 2H^+ + e \quad E_{H_2/H^+} = E^0_{H_2/H^+} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}$
 dove p_{H2} è pressione
 a p=1Atm, [H⁺]=1M, E₀=0
 $E_{H_2/H^+} = 0,059 \log [H^+] = -0,059 \text{ pH}$

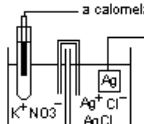
la fem associata ad una reazione è data dall'equazione di Nernst

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a = E^0 - \frac{0,0592}{n} \left(\frac{T}{298}\right) \log a \stackrel{a 25^\circ}{=} E^0 - \frac{0,0592}{n} \log a$$

il potenziale di semicella è caratteristico della reazione e della specie di elettrodo

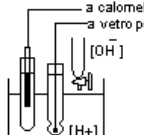
POTENZIOMETRIA DIRETTA

la più importanti applicazioni sono:
 • la misura del pH ↓
 nella soluzione a pH incognito introduco due elettrodi, a calomelano a potenziale noto e a vetro per la misura

 si misura la fem della pila formata da (-)Hg/Hg₂Cl₂/Cl⁻/H⁺/vetro(+)
 $E_{cella} = K + 0,059 \text{ pH}$ (K = funzione dell'elettrodo a calomelano)

• misura del prodotto di solubilità ↓
 a calomelano a potenziale noto

 $(-)Hg/Hg_2Cl_2/Cl^- // Ag^+/Ag(+)$
 $E_{Ag} = E^0_{Ag} + 0,059 \lg [Ag^+]$
 sostituendo E₀ tabellare e E misurato ricavare log[Ag⁺] = 5 e successivamente [Ag⁺]=10⁻⁵ e poiché [Ag⁺]=[Cl⁻] K_{ps}=[Ag⁺][Cl⁻]=10⁻¹⁰

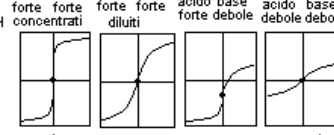
POTENZIOMETRIA INDIRECTA


la tecnica consente di raggiungere il punto di equivalenza senza indicatori cromatici e si individua il punto di equivalenza

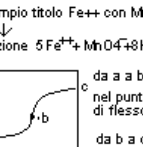
• reazioni di neutralizzazione
 a calomelano a potenziale noto] al potenziometro
 a vetro per la misura

 volume titolante aggiunto
 derivata prima dE/dV
 derivata seconda d²E/dV²
 volume di base aggiunta

• reazioni di precipitazione
 a calomelano a potenziale noto

 volume di Cl⁻ aggiunto
 $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$

acido base forte forte concentrati
 acido base forte forte diluiti
 acido base forte debole
 acido base debole debole

 da a a b → $E = E^0 + 0,059 \lg [Ag^+]$
 nel punto b [Ag⁺]=[Cl⁻] K_{ps}=[Ag⁺][Cl⁻]=[Ag⁺]²
 di flesso → $E = E^0 + 0,059 \lg \sqrt{K_{ps}}$
 da b a c → $E = E^0 + 0,059 \lg [Cl^-]$

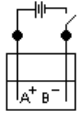
• reazioni di ossidazione
 a calomelano a potenziale noto
 a vetro per la misura

 $aOx_1 + bRid_2 \rightarrow aRid_1 + bOx_2$
 da a a b → $E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[Ox_2]}{[Rid_2]}$
 nel punto b di flesso → $E_{eq} = \frac{bE_{O1} + aE_{O2}}{a+b}$
 da b a c → $E = E^0 + 0,059 \lg \frac{[Ox_1]}{[Rid_1]}$

esempio titolo Fe⁺⁺ con MnO₄⁻
 reazione $5Fe^{++} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{+++} + Mn^{++} + 4H_2O$

 da a a b → $E_1 = E^0_1 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{+++}]}{[Fe^{++}]}$
 nel punto b di flesso → $E_{eq} = \frac{bE_{O1} + aE_{O2}}{a+b} = \frac{5 \cdot 1,5 + 0,7}{5+1}$
 da b a c → $E_2 = E^0_2 + 0,059 \lg \frac{[Ox_1]}{[Rid_1]}$

CELLE ELETTROLITICHE

ELETTRODEPOSIZIONE: metodo di analisi basato sui fenomeni elettrochimici che si verificano applicando un potenziale a due elettrodi immersi in una soluzione

la quantità di sostanza depositata è regolata dalle leggi di Faraday



a circuito aperto → la successione elettrochimica è Pt/A⁺//B⁻/Pt

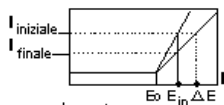
a circuito chiuso → la successione elettrochimica è A/A⁺//B⁻/B

durante l'elettrolisi si forma una pila con una forza elettromotrice E = V = E catodo - E anodo (vedi Nernst) che per effetto delle sovratensioni n e della caduta ohmica V_{oh} attraverso la cella si organizza in E_o = V_g (E_o + n_a) - (E_o + n_b) + V_{oh}

la fem della pila contrasta la fem applicata e si dice forza contro-elettromotrice

dunque se viene applicata una fem < della forza elettromotrice non si ha elettrodeposizione applicando una fem superiore a V_{oh} si ha un buon rendimento di deposizione elettrolitica

(al termine della elettrolisi diminuendo la conc. del sale diminuisce la corrente)



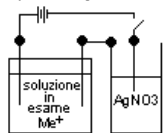
e quindi andrà aumentato il valore di potenziale per avere una I = cost.

Detto C_i = concentrazione iniziale e C_f = concentrazione finale ΔE = E_f - E_i = E_o + 0,059 log C_i - (E_o + 0,059 log C_f) = 0,059 log C_f/C_i dunque per catione monovalente ΔE = 0,059 log C_f/C_i per una variazione di volume 1:10 si dovrà aumentare il potenziale di 0,0591V

per catione bivalente ΔE = 0,059 / 2 log C_f/C_i

COULOMETRIA

Metodo elettrochimico che permette di determinare sostanze che non si depositano agli elettrodi



calcolando la quantità di Ag che si deposita si può calcolare la quantità di metallo, nella soluzione in esame, liberata al catodo

Infatti secondo la 2^a legge di Faraday la stessa quantità di corrente deposita stessi equivalenti dunque eq Ag = 9Ag = eq Me⁺

esempio di titolazione di una soluzione di Fe²⁺: si prepara la soluzione, si dispongono gli elettrodi e si misura il tempo in cui la soluzione decolora.

per la legge di Faraday $gFe = \frac{55,8}{96500} \cdot I \cdot t$

EQUILIBRIO aA + bB ⇌ cC + dD

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

DISSOCIAZIONE AB ⇌ A⁺ + B⁻

α = grado di dissociazione % / 100

c = concentrazione molare moli/l
V = volume in cui è disciolta 1 mole

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{c \cdot \alpha \cdot c \cdot \alpha}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2}{V(1 - \alpha)}$$

esempio per acido debole HB ⇌ H⁺ + B⁻

$$K = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} = \frac{c \cdot \alpha^2}{(1 - \alpha)} \rightarrow \alpha = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4Kc}}{2c}$$

$$K = \frac{[H^+][B^-]}{[HB]} = \frac{[H^+]^2}{[HB]} \rightarrow [H^+] = \sqrt{K [HB]} \rightarrow pH = 1/2 pK - 1/2 \log c_A$$

per acidi forti [H⁺] = c_A = 10^{-pH} → pH = -log [H⁺]

per basi forti pH = 14 + log c_B

per sale s (acido forte/base debole) [H⁺] = √(K_{idrolisi} c_s) = √(K_w/K_b c_s)

per sale s (acido debole/base forte) [OH⁻] = √(K_{idrolisi} c_s) = √(K_w/K_a c_s)

e quindi [H⁺] = K_w / [OH⁻]

per sale s + base debole b (acido forte/base debole) [H⁺] = K_w c_s / c_b

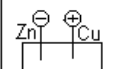
per sale s + acido debole b (acido forte/base debole) [H⁺] = K_a c_a / c_s

(ricorda che log1 = 0,1; log10 = 1; log100 = 10...)

CELLA DANIELL

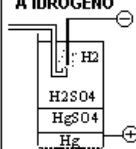
(chimica a due elettroliti) costituita da due semipile

Zn/Zn²⁺ e Cu/Cu²⁺
In cui avvengono le reazioni:
Zn → Zn²⁺ + 2e E_o = +0,76 V
Cu²⁺ + 2e → Cu E_o = -0,35V



la pila si indica: Zn | Zn²⁺ || Cu²⁺ | Cu

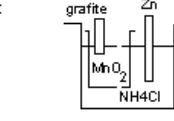
CELLA A IDROGENO



$$E = E_o + \frac{0,059}{2} \lg [H_2SO_4]$$

CELLE ELETTROCHIMICHE

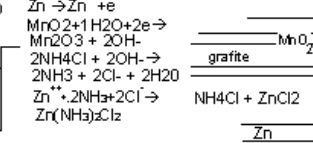
LECLANCHE A UMIDO



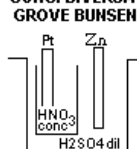
CELLE IRREVERSIBILI

la reazione procede indipendentemente dalla erogazione di corrente: esempio pila di Volta: Zn → Zn²⁺ + 2e E_o = +0,76 V
2H⁺ + 2e → H₂ E_o = 0,00V (dove H⁺ viene da H₂SO₄) (alcuni definiscono irreversibili le celle che non possono funzionare come accumulatori)

LECLANCHE A SECCO

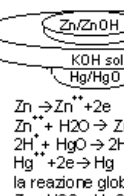


CELLE A CONC. DIVERSA GROVE BUNSEN



$$E = E_o + \frac{0,059}{2} \lg \frac{conc1}{conc2}$$

CELLA RUBEN



Zn → Zn²⁺ + 2e
Zn²⁺ + H₂O → Zn(OH)₂ + 2H⁺
2H⁺ + HgO → 2Hg + H₂O
Hg + 2e → Hg
la reazione globale è: Zn + H₂O + HgO → Hg + Zn(OH)₂ con Fem > di 1,3V

ACCUMULATORI

ELETTROLITA ALCALINO



AL PIOMBO / ACIDO

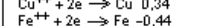


se si protrae la carica → elettrolisi dell'acqua
scarica → solfatazione con formazione di cristalli non conduttori

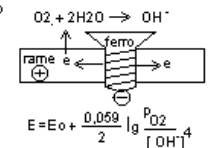
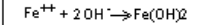
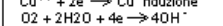
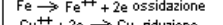
CORROSIONE CHIMICA è dovuta a H₂S, SO₂, SO₃, NO₂

CORROSIONE GALVANICA dovuta a ossigeno e umidità

le due coppie redox di riduz sono



dunque Fe → Fe²⁺ + 2e ossidazione



CORROSIONE ELETTROLITICA dovuta a correnti elettriche vaganti e il punto di corrosione è all'uscita della corrente (polo positivo) dove il potenziale elettrico è maggiore e avviene l'ossidazione



tipologia problemi

1) all'equilibrio KI + I₂ ⇌ KI₃

8 g/l di KI con 2 g di iodio danno perioduro: calcolare la [I₂] avanzata all'equilibrio (K = 600)

8 g/l di KI = 0,05 moli

2 g di iodio = 0,01 moli

$$K = \frac{[KI_3]}{[KI][I_2]}$$

$$[I_2] \text{ avanzato} = x$$

$$[KI_3] = 0,01 - x \text{ avanzato}$$

$$[KI] = 0,05 - (0,01 - x \text{ avanzato})$$

2) sapendo che la K di dissociazione di un acido è 10⁻⁴ calcolare il grado di dissociazione e la concentrazione idrogenionica di una soluzione 0,1M di acido

calcolare la concentrazione per α = 0,07

$$c_1 \alpha_1^2 = c_2 \alpha_2^2 \rightarrow \frac{0,1 \cdot 0,07^2}{(1 - 0,07)^2} = \frac{c_2 \cdot 0,07^2}{(1 - 0,07)^2}$$

$$c_2 = \frac{0,1 \cdot 0,07^2 \cdot (1 - 0,07)^2}{0,07^2 \cdot (1 - 0,07)^2} = 0,1 \cdot 0,02 = 0,002$$

3) calcolare la conc [H⁺] di una soluzione con pH = 9,35

$$[H^+] = c_A = 10^{-pH} = 10^{-9,35} = 10^{-10} \cdot 10^{0,65} = 4,47 \cdot 10^{-10}$$

0,65 è il log di4,47 (vedi in tabella N. | L. 447 65000)

4) calcolare pH di soluzione M/50 di H₂SO₄

$$N = M \cdot \text{val operativa} = 1/50 \cdot 2 = 1/25 = 4 \cdot 10^{-2}$$

ATTENZIONE: il problema è sbagliato perché acido solforico ha H₂A → HA⁻ + H⁺ completamente dissociato mentre HA⁻ → A²⁻ + H⁺ ha K di dissoc.

$$pH = -\log(4 \cdot 10^{-2}) = -(\log 4 - 2) = 2 - 0,6 = 1,4$$

5) calcolare pH di soluzione M/50 di idrossido Ba(OH)₂

$$N = M \cdot \text{val operativa} = 1/50 \cdot 2 = 1/25 = 4 \cdot 10^{-2}$$

$$pH = 14 + \log(4 \cdot 10^{-2}) = 14 + \log 4 - 2 = 14 + 0,6 - 2 = 12,6$$

6) calcolare pH di soluzione 5 · 10⁻³ M di acido sapendo che K di dissociazione è 4,10⁻⁸

$$pH = 1/2 pK - 1/2 \log c_A = 1/2 (8 - \log 4) - 1/2 \log (-3 + \log 5) = 4,85$$

7) calcolare quanta H₂O si deve aggiungere a 1 litro di soluzione a pH = 1,27 per ottenere pH = 2

$$\text{quanti equivalenti per litro? } 10^{-1,27} = 10^{-2} \cdot 10^{0,73} = 5,37 \cdot 10^{-2}$$

proporzione: se devo ottenere 10⁻² in 1000 allora 5,37 · 10⁻² staranno in 1000 + x e cioè

$$10^{-2} : 1000 = 5,37 \cdot 10^{-2} : (1000 + x)$$

8) una soluzione di ammoniaca con c_s = 0,3 mol/l e K_b = 10⁻⁵ è in soluzione con nitrato di ammonio c_b = 0,5; calcolare pH

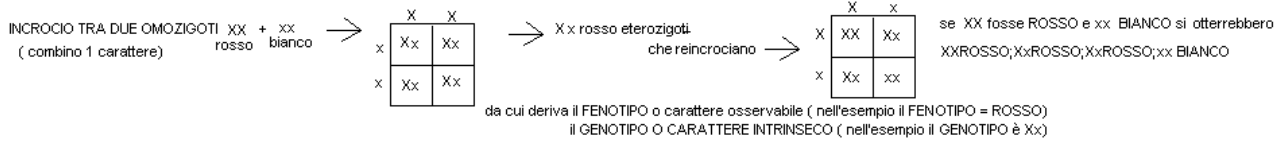
$$[H^+] = \frac{K_w c_s}{K_b c_b} = \frac{10^{-14} \cdot 0,3}{10^{-5} \cdot 0,5} = 6 \cdot 10^{-10}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 6 \cdot 10^{-10} = 10 - \log 6 = 10 - 0,77$$

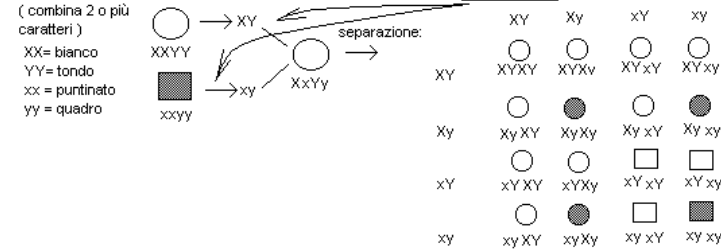
GENETICA si fa dopo chimica, si deve conoscere DNA, cellula, riproduzione della cellula

OBIETTIVI: concetto di carattere ereditario: caratteri dominanti e recessivi, alleli di un gene, leggi di Mendel, eterozigote omozigote, fenotipo e genotipo, determinazione del sesso

- le vecchie teorie genetiche ritenevano che l'eredità fosse dovuta a miscelazione dei caratteri
- gene = elemento del cromosoma che determina un carattere ad esempio il colore
allele = parte del gene che determina il colore rosso, blu,
se un organismo ha due alleli XX è omozigote (X è dominante e determina es il colore)
se un organismo è Xy esso è eterozigote con il carattere di X che è dominante (XX e Xy sembrano uguali)
- 1ª legge di Mendel o della segregazione: ogni individuo ha copie di alleli che si separano durante la formazione dei gameti e la comparsa di caratteri è dovuta alla combinazione di alleli
alleli DOMINANTI è indicato maiuscolo X o Y, se RECESSIVI è minuscolo x o y

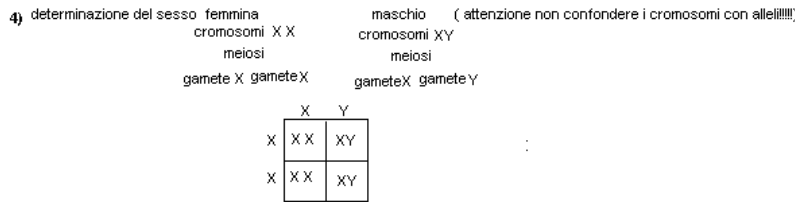


2ª legge di Mendel o dell'assortimento indipendente: gli alleli si separano indipendentemente dagli altri alleli e la distribuzione di fenotipi e genotipi segue sempre regole di probabilità.

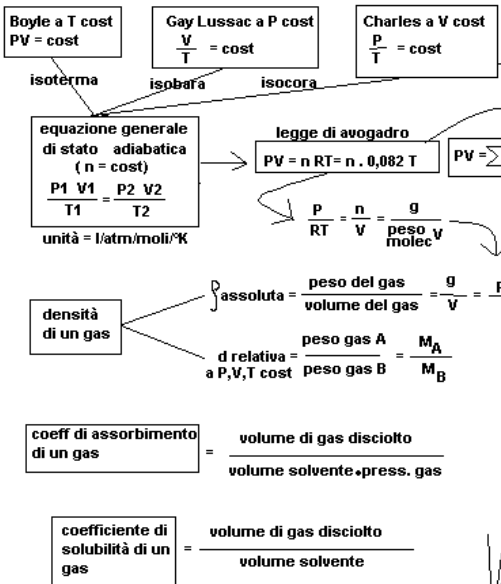


SINTESI:
1ª LEGGE: XX; xX si separano X-X e x-x
2ª legge: XXYY si separano dando indipendentemente da altri alleli in XX-YY e XY-XY

RELAZIONE CON IL CONCETTO DI PROBABILITA':
LA PROBABILITA' DI UN EVENTO E' IL RAPPORTO: $\frac{\text{N° CASI FAVOREVOLI}}{\text{N° CASI POSSIBILI}}$ (ammesso che siano tutti equiprobabili)
posso lavorare con un diagramma ad albero o con tabella a doppia entrata (quadrato di Punnet)



LEGGI DEI GAS



tipologia dei problemi:

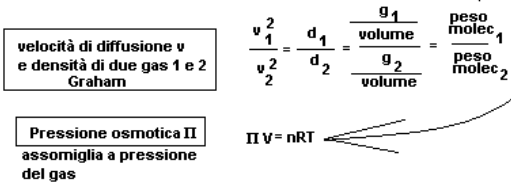
- dato P calcolare T a V cost;
- dato V calcolare T a P costante;
- dato P calcolare V a T cost;
- dato P, V, T calcolare n
- a 1Atm 273°K, 1mole quale volume occupa? (22,4)
- dati tre gas con n1, n2, n3, P, T, calcolare V
- dati P, V, T calcolare peso molecolare medio da n1, n2
- dato P, T, peso molec calcolare la densità
- dato P, V, T, g calcolare densità a condiz normali (c.n.)
- Calcolare il peso molecolare di un gas che diffonde a 24 ml/min alle stesse condizioni di metano (PM = 16) che diffonde a 47,8 ml/min
- Calcolare molarità di soluzione con pressione osmotica di 20 atm a 20°C
































densità = $\frac{g}{V_{cn}} = \frac{P_{cn} V_{cn}}{T_{cn}} = \frac{P V}{T}$

$\frac{(24)^2}{(47,8)^2} = \frac{x}{16}$

$\frac{n}{V} = \frac{\Pi}{RT} = \frac{20}{293 \cdot 0,082} = 0,83$

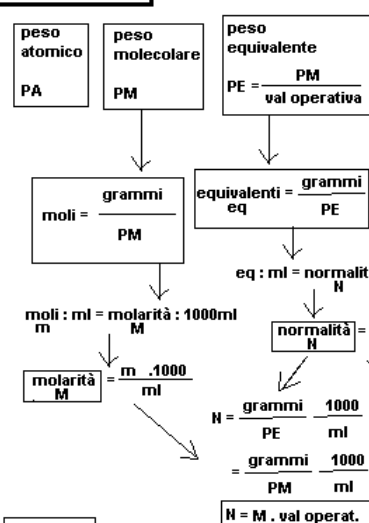
se la soluzione viene diluita 13 volte calcolare la nuova molarità:
0,83 : 13 litri = x : 1 litro



trimetrico	triclinico	pediale 			pinacoidale 			
	monoclinico	sfenoidale 				prismatica 		
	rombico	bisfenoidale 		piramidale 		bipiramidale 		
dimetrico	tetragonale	piramidale 	bisfenoidale 	trapezoedrica 	bipiramidale 	piramidale ditetragonale 	scalenoidrica 	bipiramidale ditetragonale 
	trigonale	piramidale 	bisfenoidale 	trapezoedrica 	bipiramidale 	piramidale ditetragonale 	scalenoidrica 	bipiramidale ditetragonale 
	esagonale	piramidale 		trapezoedrica 		bipiramidale 		piramidale diesagonale 
monometrico	cubico	pentagono dodecaedrica tetraedrica 		diacis dodecaedrica 	icositetraedrica pentagonale 	esacistetraedrica 	esacisottaedrica 	
GRP	SISTEMA	classe						

Cristallografia. Suddivisione dei cristalli.

1 MOLARITÀ



tipologia problemi

valenza operativa

KOH = 1
 Ca(OH)₂ = 2
 Fe(OH)₃ = 3
 H₃PO₄ → PO₄⁻³ = 3
 H₃PO₄ → H₂PO₄⁻² = 2
 Mn⁺⁺ → MnO₄⁻ + 5e = 5
 H₂O₂ → H₂O + O + 2e = 2
 2S₂O₃²⁻ → S₄O₆²⁻ + 2e = 1

- data una reazione calcolare i g di prodotto da reagente
- dati due reagenti con rapporto stechiometrico imperfetto calcolare il reagente limitante (facile per C + 10 O₂ ----> CO₂ + 9 O₂ ; meno evidente per 15 g di S + 20 g di O₂)
- 1) dati g e ml di soluzione calcolare M e N
 - 2) data molarità M calcolare nuova M' per diluizione con a ml di H₂O M' : 1000 = M : (1000 + a)
 - 3) data molarità M calcolare quanta acqua per raggiungere molarità M' M' : 1000 = M : (1000 + x)
 - 4) data molarità M calcolare quante moli m per raggiungere M' M' : 1000 = (M + m) : 1000
 - 5) data a % p/v calcolare x g di sale in ml di acqua a : 100 = x : ml
 - 6) data a % p/p calcolare x g di sale in ml di acqua a : 100 = x : (x + ml)
 - 7) data a % p/v calcolare molarità $\frac{a}{PM} : 100 = M : 1000$
 - 8) data a % p/p calcolare molarità di soluzione con densità b $\frac{a}{PM} : \frac{100}{b} = M : 1000$
 - 9) dato gas a pressione (atm), volume (litri) temp (°K) R= 0,082 calcolare le moli m (PV = m RT)

- 10) in una titolazione ho usato 10 ml di HCl 0,1N per raggiungere l'equivalenza in 20 ml di NaOH calcolare la normalità di NaOH $\frac{10 \cdot 0,1 = 20 \cdot x}{x = norm NaOH}$ (x = norm NaOH)
 e se avessi HCl molare oppure H₂SO₄ molare ? ...trasformo tutto in normalità con la $N = \frac{M \cdot val operativa}{1}$
 e se chiedessi quanti equivalenti di HCl ho usato? eq = N · ml = 0,1 · 10
 e se chiedessi quanti g di HCl o NaOH? g = eq · PM
- 11) 20g di soluz di NaOH titolati con 70ml di HCl2N: calcolare % NaOH $g = \frac{N \cdot PM \cdot ml}{1000 \cdot val operat} = \frac{20 \cdot 40 \cdot 70}{1000 \cdot 1}$
- 12) un acido diluito congela a -15° mentre il puro congela a 17°; sapendo che K = 3° calcola la % di acqua contenuta nel acido diluito.
ATTENZIONE !!! il soluto A è H₂O il solvente B è acido

$$m = \frac{\Delta T}{K} \rightarrow m = \frac{g_A}{PM_A} \cdot \frac{1000}{g_B} = \frac{g_A}{PM_A} \cdot \frac{1000}{1000} = \frac{g_A}{PM_A} \rightarrow g_A = PM_A \cdot m$$

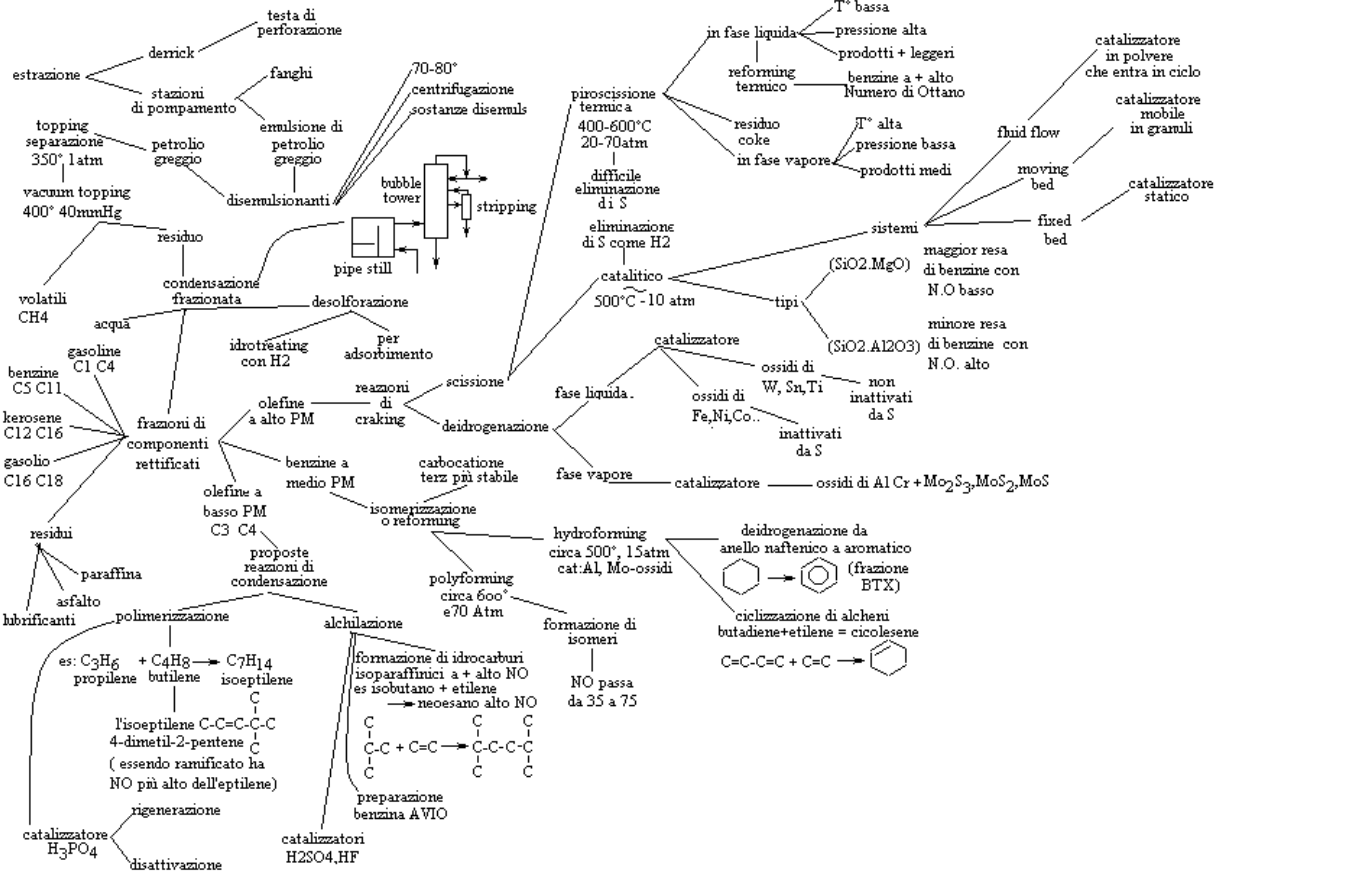
$$X\% : 100 = g_A : (1000 + g_A)$$

tabella (idea mia per progettare problemi)

peso molec PM	valenza operativa V	peso equivalente PE = PM / V	moli mol = g / PM	cc soluzione b	equivalenti e = mol · V	molarità M mol · b = M · 1000	normalità N N = M · V	quanta H ₂ O devo aggiungere a 1 mol per avere una soluz 1M ?	quanta acqua devo aggiungere alla soluz. precedente per avere una soluz 0,5 M ?
					e = mol · V	M = $\frac{mol}{b} \cdot 1000$		1 mol in 1 litro = 1 M	1 mol in 2 litri = 0,5 M

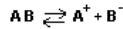
quanti cc di H₂O per raggiungere molarità M da M? M' : 1000 = M : (1000 + x)

quante mol per raggiungere molarità M da M? M' : 1000 = (M + mol) : 1000



PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

DISSOCIAZIONE



costante di dissociazione

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

costante o prodotto di solubilità

$$K_{ps} = K [AB] = [A^+][B^-]$$

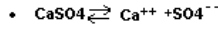
$K_{ps} < [A^+][B^-]$
si ha precipitazione per raggiungere
 $K_{ps} = [A^+][B^-]$

1) CaCl₂ ha K_{ps} = 10⁻⁵ e [Ca⁺⁺] è 10⁻³ : calcolare quanto H₂SO₄ come [SO₄⁻] si deve aggiungere per avere precipitazione

$$K_{ps} = 10^{-5} = [Ca^{++}][SO_4^{-}] = 10^{-3} [SO_4^{-}]$$

$$[SO_4^{-}] = \frac{10^{-5}}{10^{-3}} = 10^{-2}$$

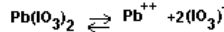
2) K_{ps} per CaSO₄ (PM = 136) è 10⁻¹⁰ calcolare la solubilità



$$K_{ps} = 10^{-10} = [Ca^{++}][SO_4^{-}] = [X]^2 \quad [X] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ moli/litro}$$

• poichè moli = g / PM e g = moli . PM
10⁻⁵ moli/litro = 10⁻⁵ . 136 g /litro

3) la solubilità di Pb(IO₃)₂ (PM=560) è 0,02 g /l calcolare K_{ps}



$$0,02 \text{ g /l} = \frac{0,02}{560} \text{ moli /l} = 10^{-5} \text{ (circa)}$$

$$[Pb^{++}] = 10^{-5} \quad [IO_3^-] = 2 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{ps} = [Pb^{++}][IO_3^-]^2 = 10^{-5} (2 \cdot 10^{-5})^2 = 31 \cdot 10^{-15}$$

4) dispongo di una miscela di 1 L di CaC₂O₄ 0,1 M e 0,1 g ioni di C₂O₄⁻. Calcolare la [C₂O₄⁻] nella soluzione. K_{ps} = 2 . 10⁻⁹

$$\text{ma } [Ca^{++}] = [C_2O_4^{-}]' \text{ e } [C_2O_4^{-}] = [C_2O_4^{-}]' + [C_2O_4^{-}]''$$

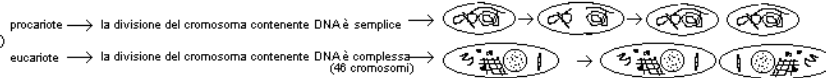
$$K_{ps} = 2 \cdot 10^{-9} = [Ca^{++}] \cdot [C_2O_4^{-}] = [C_2O_4^{-}]' \cdot ([C_2O_4^{-}]' + [C_2O_4^{-}]'') = [C_2O_4^{-}]' \cdot ([C_2O_4^{-}]' + 0,1)$$

$$= \text{in prima approssimazione a } [C_2O_4^{-}]' \cdot 0,1 \text{ da cui } [C_2O_4^{-}]' = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{0,1}$$

RIPRODUZIONE AGAMICA DIRETTA

CELLULE

RIPRODUZIONE : avviene con processi di divisione cellulare , scambio di materiale genetico DNA e elementi necessari ad utilizzare l'informazione ereditaria :

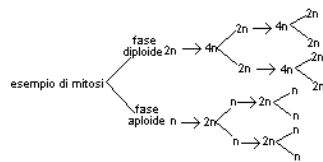
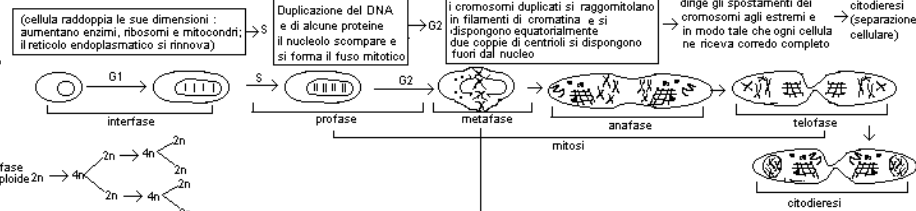


animale (solo di divisione nella membrana)
vegetale (setto di separazione fragmoplasto = vescicole dell'apparato del Golgi)

AGAMICA INDIRETTA (cellule diploidi)

CICLO CELLULARE E MITOSI

fase G = gap = intervallo
fase S = sintesi (scopo = ripartire unif. DNA)



RIPRODUZIONE GAMICA

1° PARTE divisione cellulare e formazione della cellula aploide

2° PARTE fusione con un'altra cellula aploide (1/2 cromosomi)

MEIOSI

CONIUGAZIONE unione di gameti di sesso opposto nella produzione dello zigote(cellula uovo fecondata negli eucarioti)
METAGENESI (alternanza di generazioni)
PARTENOGENESI riproduzione del gamete femminile senza intervento della fecondazione

