

## PROGRAMMA DEL CORSO DI CHIMICA AA 2017-2018

La materia e i suoi stati di aggregazione; classificazione della materia. Le trasformazioni fisiche della materia: i cambiamenti di stato. Trasformazioni chimiche; le reazioni chimiche. L'atomo e le particelle subatomiche. Il numero atomico e la massa atomica. La tavola periodica degli elementi. La natura atomica della materia. Lavoisier e la legge di conservazione delle masse. La struttura dell'atomo. I tubi a raggi catodici. La scoperta dell'elettrone. La determinazione di Thomson del rapporto carica/massa dell'elettrone. L'esperienza di Mullikan. La carica dell'elettrone. La massa dell'elettrone. La scoperta del protone. I raggi anodici. Determinazione del rapporto carica/massa del protone. Determinazione di massa e carica del protone. Modello atomico di Thomson. La radioattività: raggi alfa, beta e gamma. L'esperienza di Rutherford ed il modello atomico planetario. La tavola periodica di Mendeleev. La scoperta del neutrone; nuclidi ed isotopi. Lo spettrometro di massa. Il peso atomico: definizione e scelta della scala di riferimento. La radiazione elettromagnetica. Parametri di un'onda e.m.. Fenomeni di interferenza e diffrazione. Lo spettro della radiazione e.m. La teoria dei quanti e l'effetto fotoelettrico. Gli spettri atomici: spettri di emissione e di assorbimento. La costante di Rydberg. Il modello atomico di Bohr: postulati. Calcolo dei raggi e delle energie degli stati stazionari. L'interpretazione degli spettri atomici. Ampliamento del modello di Bohr. Sommerfeld ed il numero quantico angolare. Effetto Zeeman: il numero quantico magnetico. Lo spin. Il dualismo onda-particella: relazione di De Broglie. La diffrazione degli elettroni. Il principio di indeterminazione di Heisenberg. La meccanica ondulatoria: le onde stazionarie. L'equazione di Schrödinger. L'equazione d'onda per l'atomo di idrogeno; condizioni al contorno e autofunzioni. Autovalori. Gli orbitali atomici e i numeri quantici. Principio di esclusione di Pauli. Distribuzione di probabilità e funzione di distribuzione radiale. Rappresentazione degli orbitali: distribuzione della nuvola elettronica e curve di distribuzione di probabilità. Orbitali 1s e 2s. Orbitali 2p. Orbitali 3d. Energia degli orbitali atomici: atomo di idrogeno. Energia degli orbitali negli atomi polielettronici; carica nucleare effettiva. Principio di Aufbau e configurazione elettronica. Regola di Hund. Aufbau di atomi polielettronici. Le proprietà periodiche degli elementi; la tavola periodica degli elementi: descrizione. Volume atomico e raggio atomico. Raggio ionico. Energia di ionizzazione. Affinità elettronica. Massa molecolare e massa formula. La mole e il numero di Avogadro. Massa molare. Calcolo della composizione percentuale e determinazione della formula minima dei composti. Il legame chimico: definizione. Energia di legame e distanza di legame. La regola dell'ottetto Classificazione dei legami chimici. Il legame ionico: definizione e proprietà. Il ciclo di Born-Haber. Il reticolo cristallino: il numero di coordinazione. L'energia reticolare e la costante di Madelung. Valenza ionica: elementi a valenza ionica variabile; configurazione elettronica 'pseudo-nobile'. Il legame covalente: definizione. Formule di Lewis. Legame covalente omopolare. Legami singoli, doppi e tripli. Legame covalente eteropolare. Eccezioni alla regola dell'ottetto. Legami polari e legami apolari: dipoli e momento di dipolo. Molecole polari. Elettronegatività: scala di Mulliken e scala di Pauling. Carattere ionico del legame covalente. Il legame covalente dativo. Strutture di Lewis. La risonanza. La carica formale. Il legame chimico secondo la meccanica quantistica. La teoria del legame di valenza (VB). La molecola di idrogeno; l'integrale di sovrapposizione. Legame sigma e legami pi-greco. Stati di covalenza degli elementi dal II al VII gruppo. La geometria delle molecole e gli orbitali ibridi. Energia e forma degli orbitali ibridi: ibridizzazione sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup>, sp, sp<sup>3</sup>d e sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>. Molecole con legami multipli. La risonanza Il modello VSEPR: modelli strutturali. Molecole tipo AX<sub>2</sub>, AX<sub>3</sub>, AX<sub>4</sub>, AX<sub>5</sub>, AX<sub>6</sub>, AX<sub>2E</sub>, AX<sub>2E2</sub>, AX<sub>2E3</sub>, AX<sub>3E</sub>, AX<sub>3E2</sub>, AX<sub>4E</sub>, AX<sub>4E2</sub>, AX<sub>5E</sub>. Proprietà magnetiche dei materiali. Teoria degli orbitali molecolari (MO). Il metodo LCAO. Orbitali molecolari di legame e di antilegame. Energia potenziale e livelli energetici. Regole di combinazione. La molecola H<sub>2</sub><sup>+</sup>; ordine di legame. Forma degli orbitali molecolari. Configurazione elettronica delle molecole biatomiche omonucleari (H<sub>2</sub>, He<sub>2</sub><sup>+</sup>, He<sub>2</sub>). Molecole biatomiche omonucleari del II periodo. Molecole biatomiche eteronucleari (CO e HF). Molecole con sistemi di elettroni delocalizzati. Il legame metallico: reticolo cristallino metallico. Teoria delle bande. Bande di conduzione e bande di valenza. Conduttori, semiconduttori e isolanti. Semiconduttori estrinseci ed intrinseci. Legami deboli: il legame idrogeno, interazioni Van der Waals. Lo stato gassoso; variabili di stato. Il modello di gas ideale. Leggi dei gas: legge di Boyle, di Charles, di Gay-Lussac. Principio di Avogadro. Volume molare. L'equazione di stato dei gas perfetti. La legge di Dalton delle pressioni parziali. La frazione molare. Legge di Graham. La teoria cinetica molecolare. Equazione di Clausius-Köenig. Equazione di Maxwell-Boltzmann. Distribuzione delle velocità. I gas reali; coefficiente di compressibilità. Temperatura di Boyle. Equazione di Van der Waals. Liquefazione dei gas: temperatura e pressione critiche. Effetto Joule-Thomson. Temperatura di inversione. La nomenclatura dei composti inorganici. Nomenclatura dei composti binari: Sali non ossigenati, ossidi e idruri. Nomenclatura dei composti ternari. Acidi ossigenati ed idrossidi. Sali ossigenati, sali acidi e sali basici. Nomenclatura di cationi ed anioni. Scrittura e bilanciamento delle reazioni chimiche. Relazioni ponderali nelle reazioni chimiche. Componente in difetto e reagente limitante. Il rendimento delle reazioni chimiche. Le fasi condensate della materia. I solidi: solidi amorfi e solidi cristallini. Isotropia ed anisotropia. Reticoli cristallini: la cella elementare e i parametri di cella. I sistemi cristallini. I reticoli di Bravais. Allotropia, polimorfismo ed isomorfismo. Solidi ionici, covalenti, molecolari e metallici. I liquidi; il moto browniano. Distribuzione delle velocità. Viscosità e tensione superficiale. I cristalli liquidi. Termodinamica chimica. Sistemi termodinamici isolati, aperti e chiusi. Funzioni di stato. Grandezze intensive ed estensive. Energia interna, lavoro e calore. Il principio della termodinamica. La funzione entalpia.

Termochimica: determinazione dei calori di reazione. Reazione esotermiche ed endotermiche. Equazioni termochimiche: lo stato standard. Entalpie molari standard di reazione e di formazione. La legge di Hess. Equilibrio termodinamico; processi reversibili ed irreversibili. Trasformazioni spontanee. Funzione di stato entropia. Disuguaglianza di Clausius. Il principio della termodinamica. Entropia e stati microscopici. III principio della termodinamica. Entropia molare standard di formazione e di reazione. Energia libera. Equazione di Gibbs-Helmoltz. Energia libera molare standard di formazione e di reazione. Passaggi e diagrammi di stato: la tensione di vapore e il punto di ebollizione. Equazione di Clausius-Clapeyron. Entalpia nei passaggi di stato. Curve di raffreddamento e di riscaldamento. Equazione di Clapeyron. Regola delle fasi e varianza. Diagrammi di stato dei sistemi ad un componente ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $S$ ). Sistemi a due o più componenti: le soluzioni. Soluzioni liquide, solide e gassose. Concentrazione delle soluzioni: percento in peso, frazione molare, molarità. Peso equivalente: acidi e basi, sali, specie ioniche. Le reazioni di ossido-riduzione: bilanciamento con il metodo semplice e con il metodo ionico-elettronico. Equivalenti di ossidanti e riducenti. Legge degli equivalenti. Concentrazione delle soluzioni. Normalità e molalità. Solubilità; soluzioni sature. Entalpia di solubilizzazione. Soluzioni ideali. Meccanismo di solubilizzazione dei solidi ionici e molecolari; entalpia molare di solvatazione. Energia libera ed entropia di solubilizzazione. Solubilità di un gas in un liquido; legge di Henry. Soluzioni liquide; Legge di Raoult. Composizione della fase vapore. Diagrammi di stato dei sistemi a due componenti. Deviazioni positive e negative dalla legge di Raoult. Diagrammi di distillazione; azeotropi. Diagrammi di stato di liquidi immiscibili e parzialmente miscibili. Le proprietà colligative (soluti non elettroliti). Abbassamento della tensione di vapore, innalzamento ebullioscopico ed abbassamento crioscopico. Pressione osmotica. Diagrammi di stato liquido- solido. Diagramma eutettico. Equilibrio chimico omogeneo. La costante di equilibrio in funzione delle pressioni parziali ( $K_p$ ) e delle concentrazioni ( $K_c$ ). La legge dell'azione di massa. Relazioni tra costanti di equilibrio. Relazione tra  $K_c$  e  $K_p$ . Relazione tra  $K_x$  e  $K_c$ . Quoziente di reazione. Il principio di Le Chatelier; aggiunta e sottrazione di reagenti e prodotti. Variazione della pressione. Derivazione termodinamica della costante di equilibrio. Energia libera e costante di equilibrio. Influenza della temperatura sulla costante di equilibrio. Equazione di Van't Hoff. Reazioni esotermiche ed endotermiche. Equilibrio chimico eterogeneo; formulazione della costante di equilibrio. Regola delle fasi applicata ai sistemi eterogenei. Calcolo dei componenti indipendenti. La dissociazione gassosa. Densità gassose anomale. Grado di dissociazione e fattore di dissociazione. Costante di equilibrio e grado di dissociazione. Soluzioni di elettroliti. Teoria della dissociazione elettrolitica. Dissociazione e ionizzazione. Elettroliti forti e deboli. Attività e concentrazione. Grado di dissociazione. Concentrazione analitica e concentrazione ionica. Proprietà colligative di soluzioni elettrolitiche di elettroliti forti e deboli. Conducibilità elettrica nelle soluzioni elettrolitiche. Conduttori di prima e seconda specie. Conduttanza e conduttanza specifica. Cinetica chimica. Cinetica e termodinamica delle reazioni chimiche. Velocità di reazione: velocità media e velocità istantanea. Equazione cinetica e costante cinetica di velocità. Parametri che influenzano la velocità di reazione. Ordine di reazione: ordine di reazione parziale e totale. Calcolo dell'equazione cinetica. Metodo delle velocità iniziali. Reazioni del I ordine; equazione integrata. Tempo di dimezzamento. Reazioni del II Ordine; equazione integrata. Reazioni di ordine zero e reazioni di pseudo primo-ordine. I meccanismi di reazione. La teoria delle collisioni; urti efficaci. Energia di attivazione. La teoria del complesso attivato. Lo stato di transizione. Profili di reazione. Reazioni esotermiche ed endotermiche. Equazione di Arrhenius. Reazioni semplici e reazioni complesse. La molecolarità dei processi elementari. Processi mono-, bi- e trimolecolari. Caratterizzazione dei processi elementari. Meccanismo di reazione e stadio cineticamente determinante. Costante di equilibrio e costante di velocità nei processi elementari. I catalizzatori: definizione e proprietà. La catalisi omogenea: esempi. Catalisi eterogenea. Profilo di reazioni nelle catalisi omogenee ed eterogenee. Acidi e basi. Acidi e basi secondo Arrhenius. La reazione di neutralizzazione. Limiti della teoria. Acidi e basi secondo Brønsted e Lowry. Le coppie coniugate acido-base. Anfoteri. Reazioni di autoprotolisi. Forza degli acidi e delle basi. Costante di dissociazione di acidi e basi. Fattori strutturali che influenzano la forza di un acido. Acidi e basi poliprotici: acido carbonico e acido fosforico. Autoionizzazione dell'acqua. La costante  $K_w$ . Soluzioni acide, neutre e basiche. Il pH: definizione e applicazioni. Relazione tra  $K_w$ , pH e temperatura. Calcolo del pH di acidi e basi forti a diversa diluizione. Calcolo del pH di soluzioni di acidi e basi deboli. Calcolo del pH di soluzioni di acidi e basi poliprotici. Gli indicatori di pH. Il meccanismo di azione. Il pH di viraggio degli indicatori. Idrolisi salina: considerazioni generali. Sali tipo  $NaCl$ , sali tipo  $AcONa$ . La costante di idrolisi e il calcolo del pH. Sali tipo  $AcONH_4$ . Calcolo del pH. Sali tipo  $NaHCO_3$ . Calcolo del pH. Le soluzioni tampone. Tampone  $AcOH/AcONa$ . Proprietà tamponanti. Tampone tipo  $NH_3/NH_4Cl$ . Tamponi tipo  $NaH_2PO_4/Na_2HPO_4$ . Effetto tampone in soluzioni concentrate di acidi e basi forti. Equilibri di solubilità. Il prodotto di solubilità dei sali poco solubili. La solubilità. Effetto dello ione a comune sulla solubilità. Reazioni di precipitazione. Previsioni sulla formazione di un precipitato. Il prodotto ionico. La precipitazione frazionata. Effetto della variazione del pH sulla solubilità di basi poco solubili e sali tipo acido debole-base forte poco solubili. Elettrochimica. Energia chimica ed energia elettrica. Celle elettrochimiche: celle galvaniche e celle di elettrolisi. Il potenziale di elettrodo. La pila Daniell. Potenziale di diffusione. Le pile: notazione schematica; catodo e anodo. Forza elettromotrice. L'equazione di Nernst. Convenzione dei segni. La scala dei potenziali standard. L'elettrodo standard ad idrogeno SHE. Calcolo delle f.e.m. dalla scala dei potenziali. Elettrodi di I specie: elettrodo ad Ag. Elettrodi di II specie: elettrodo a cloruro di argento. Elettrodi di III specie: elettrodo redox. Elettrodi a gas:

elettrodo tipo SHE. Calcolo della f.e.m. di una pila con l'equazione di Nernst. Calcolo della costante di equilibrio di una reazione redox. Calcolo del potenziale standard dalla scala dei potenziali. Elettrodi di riferimenti. Elettrodo standard a idrogeno. Elettrodo a vetro. Pile a concentrazione: calcolo della f.e.m. Potenziometria diretta. Calcolo del pH di una soluzione con l'elettrodo a vetro. Il pHmetro. Le pile a secco: pila Leclanché normale ed alcalina. Pila Ruben-Mallory. Pile al litio. Pile ad elettrolita solido. Celle a combustibile. Elettrolisi: considerazioni generali. Polarità degli elettrodi. Leggi di Faraday. Equivalenti elettrochimici. Tensione di decomposizione. Forza controelettromotrice. Polarizzazione chimica e di concentrazione. Sovratensione anodica e catodica. Densità di corrente. Sovratensione di deposito e di sviluppo. Tensione pratica di elettrolisi. Rendimento di corrente e rendimento energetico. Ordine di scarica anodica e catodica. Elettrolisi dell'acqua in ambiente neutro, basico e acido. Elettrolisi industriale di NaCl fuso e in soluzione. Accumulatori. Accumulatore al piombo acido.