



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO : 290

DATA : 21/05/2012

A P P U N T I

STUDENTE : De Filippi

MATERIA : Chimica

Prof. Geobaldo

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.

CHIMICA

LEGGE DI CONSERVAZIONE DELLA MASSA (Lavoisier):

"Nulla si crea, nulla si distrugge, ma tutto si trasforma"

LEGGE DELLA COMPOSIZIONE DEFINITA e COSTANTE (Proust)

"Indipendentemente dalla sua fonte, ogni composto chimico è costituito dagli stessi elementi nelle stesse frazioni in massa"

FRAZIONE IN MASSA = $\frac{\text{massa elemento}}{\text{massa composto}}$

PERCENTUALE IN MASSA = $\text{frazione} \cdot 100$

LEGGE DELLE PROPORZIONI MULTIPLE (Dalton)

"Se A e B reagiscono per formare due composti (AB e AB_2), le diverse masse di B che si combinano con una massa fissa di A possono essere espresse come rapporti di numeri interi piccoli"

NUMERO ATOMICO: n° di protoni nel nucleo di ciascuno dei suoi atomi (Z)

NUMERO DI MASSA: n° totale di protoni e neutroni nel nucleo di un atomo (A)

ISOTOPI: sono atomi di un elemento che hanno diversi numeri di neutroni, cioè diversi numeri di massa

FOTONE: fascio di particelle di energia

MOLE: quantità di sostanza di un sistema che contiene tante entità elementari quanti ~~gli~~ sono gli atomi in 12 g di ^{12}C (carbonio 12)

MASSA MOLARE (M): la massa molare di una mole di atomi, molecole o ioni è espressa in g/mol

LUNGHEZZA D'ONDA: λ

FREQUENZA ν : n° di onde che passano per un punto in un secondo cioè il n° di vibrazioni in unità di tempo di un'onda di lunghezza, espressa in unità di tempo (s^{-1} o Hertz.)

$$\nu = \frac{v}{\lambda}$$

DUALISMO ONDA - PARTICELLA (de Broglie)

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c} \quad c = \text{velocità}$$

Per un e^- alla $v = c = 3 \cdot 10^8 \text{ cm/s} \Rightarrow \lambda = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$

LA MATERIA È DISCONTINUA
CIOÈ CORPUSCOLARE



LA LUCE HA NATURA
ONDULATORIA



LA LUCE HA COMPORTAMENTO
CORPUSCOLARE. I FOTONI HANNO MASSA $m = \frac{h}{c \cdot \lambda}$



LA MATERIA HA CARATTERISTICHE ONDULATORIE.
LE PARTICELLE MATERIALI HANNO UNA
LUNGHEZZA D'ONDA ASSOCIATA $\lambda = \frac{h}{m \cdot c}$

* Poiché l'energia è di natura ondulatoria, forse è di natura ondulatoria anche la materia

Davison / Germer:
diffrazione degli elettroni
per opera di cristalli metallici



De Broglie: tutta la materia si muove di moto
ondulatorio; l'energia degli atomi è
quantizzata a causa del moto ondulatorio
degli elettroni

Poiché la materia è dotata di massa, forse è dotata di massa anche l'energia

Compton: la lunghezza d'onda
di un fotone aumenta (la quantità
di moto diminuisce) dopo l'urto
contro un elettrone



Einstein / De Broglie: la massa e l'energia
sono equivalenti: le particelle hanno una
lunghezza d'onda e i fotoni hanno una
quantità di moto

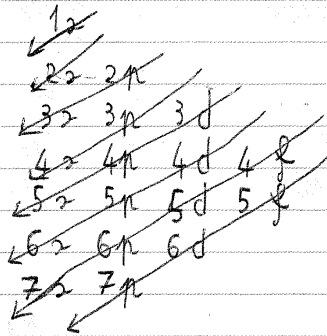


TEORIA QUANTISTICA

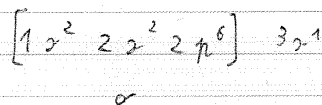
L'energia e la materia
sono particellari, massive
e ondulatorie.

PRINCIPIO DELL' AUFBAU (COSTRUZIONE PROGRESSIVA)

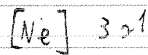
La configurazione elettronica
fondamentale di un elemento
può essere costruita inserendo
uno ad uno gli e^- negli
orbitali di energia via via
crescente



Na $Z=11$



CONFIG. ELETTRONICA COMPLETA



CONFIG. ELETTRONICA CONDENSATA

CATEGORIE DI ELETTRONI:

ELETTRONI INTERNI (o DI CORE): sono ~~gli~~ quelli del gas nobile precedente e in ogni serie di transiz. completa riempiono tutti i livelli energetici inferiori di un atomo.

ELETTRONI ESTERNI: sono quelli del livello energetico più alto (valore di n più alto)

ELETTRONI DI VALENZA: sono quelli che intervengono nella formazione di un composto. Negli elementi dei gruppi principali, gli elettroni di valenza sono gli elettroni esterni. Negli ~~elettr~~ elementi di transizione, nella formazione del legame intervengono spesso anche alcuni elettroni d'interni, che sono annoverati fra gli e^- di valenza.

PROPRIETÀ PERIODICHE DEGLI ELEMENTI

Il comportamento fisico e chimico di un elemento dipende dalla sua configurazione elettronica.

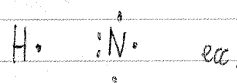
RAGGIO ATOMICO: metà della distanza tra i nuclei di due atomi contigui (gas, metallo).

Nei non metalli = raggio covalente (metà della distanza tra i nuclei di due atomi uniti da un legame)

Il raggio atomico diminuisce da sinistra verso destra (aumenta Z_{eff}) e aumenta dall'alto verso il basso (con n)

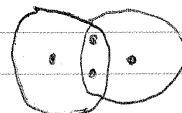
I SIMBOLI DI LEWIS:

Ogni elettrone di valenza è rappresentato con un puntino. Un puntino solo indica un elettrone spaiato in un orbitale, mentre due puntini indicano un doppietto elettronico.



LEGAME COVALENTE

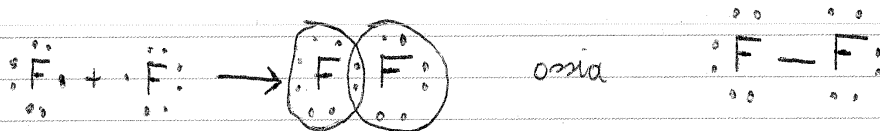
È dovuto alla CONDIVISIONE di UNA COPPIA DI ELETTRONI tra due atomi



Gli atomi condividono e- fino al conseguimento della config. elettronica del tipo gas nobile: REGOLA OTTETTO

VALENZA: numero di legami che l'atomo può formare

RAPPRESENTAZIONE:



Nella formazione di un legame covalente, ogni atomo CONTA GLI ELETTRONI CONDIVISI COME APPARTENENTI COMPLETAMENTE A SE STESSO

ORDINE DI LEGAME = numero di doppietti elettronici condivisi tra 2 atomi legati

1) LEGAME SINGOLO (ORDINE DI LEGAME 1) $\text{H}-\text{H}$

2) LEGAME DOPPIO (ORDINE DI LEGAME 2) $\text{O}=\text{O}$

3) LEGAME TRIPLO (ORDINE DI LEGAME 3) $\text{N}\equiv\text{N}$

ENERGIA (FORZA) DI LEGAME

Energia necessaria per vincere le forze attrattive tra nuclei legati ed elettroni condivisi. È sempre positiva (processo ~~esotermico~~ endotermico); è definita per una mole di molecole in fase gassosa; è la differenza di energia potenziale tra gli atomi isolati e quelli legati, nel diagramma dell'energia potenziale.

La formazione di un legame è invece un processo esotermico

ECCEZIONI ALLA REGOLA DELL'OTTETTO

1) MOLECOLE ELETRONDEFICIENTI

2) MOLECOLE CON UN NUMERO DISPARI DI e^-

Alcune molecole contengono un numero dispari di e^- di valenza e quindi non possono tutti gli e^- in coppie
Sono dette RADICALI LIBERI (es. NO_2)

3) GUSCI DI VALENZA ESPANSI

Molte molecole e molti ioni hanno più di otto e^- di valenza attorno all'atomo centrale. Un atomo espande il suo guscio di valenza per formare più legami, un processo che rilascia energia. Si hanno gusci di valenza espansi soltanto con un non metallo centrale del Periodo 3 o di un periodo superiore, quelli in cui sono disponibili orbitali d.

LEGAME COVALENTE DATIVO

Un legame covalente si forma per condivisione di un elettrone di un atomo con l'elettrone di un secondo atomo. In alcuni legami però la coppia di elettroni condivisi può provenire da uno solo dei due atomi.

Si indica con $\rightarrow$

$\hookrightarrow$ ACIDO DI LEWIS: accettore di una coppia di elettroni
BASE DI LEWIS: donatore di una coppia di elettroni

GEOMETRIA DELLE MOLECOLE, TEORIA VSEPR (Valence Shell Electron-Pair Repulsion)

La teoria VSEPR permette di predire la forma di una molecola basandosi sul fatto che esiste una repulsione elettrostatica tra gruppi di elettroni, tale per cui OGNI GRUPPO DI ELETTRONI IN UNA MOLECOLA SI SISTEMA NELLO SPAZIO IN MODO DA MINIMIZZARE TALE REPULSIONE, CIOÈ IL PIÙ LONTANO POSSIBILE DAGLI ALTRI.

LINEARE



angoli 180°

TRIGONALE PLANARE



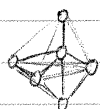
angoli 120°

TETRAEDRICA



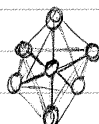
angoli di $109^\circ 30'$

TRIGONALE BIPIRAMIDALE



angoli 90° 120° 180°

OTTAEDRICA



angoli 90° 180°

TEORIA (MO) DEGLI ORBITALI MOLECOLARI

Osserva che si formano dei veri e propri orbitali molecolari che appartengono a tutta la molecola

Spiega le proprietà magnetiche e spettroscopiche

SOSTANZA DIAMAGNETICA: non possiede elettroni spaiati

SOSTANZA PARAMAGNETICA: possiede elettroni spaiati

La combinazione lineare in cui le funzioni d'onda si sommano dà origine ad un orbitale ORBITALE MOLECOLARE ~~ANTI~~LEGANTE. Se le funzioni d'onda si sottraggono invece la combinazione lineare dà origine ad un ORBITALE MOLECOLARE ANTILEGANTE

IL NUMERO DI ORBITALI MOLECOLARI CHE SI FORMANO DALLA COMBINAZIONE LINEARE DEGLI ORBITALI ATOMICI È UGUALE AL NUMERO DEGLI ORBITALI ATOMICI

$$\text{ORDINE DI LEGAME} = \frac{1}{2} \left[(\text{n° e}^- \text{ negli orbitali molecolari leganti}) - (\text{n° e}^- \text{ negli orbitali molecolari antileganti}) \right]$$

Se $\epsilon > 0$: la specie molecolare è più stabile rispetto agli atomi isolati

Se $\epsilon = 0$ la specie molecolare non si forma

Quanto è alto l'ordine di legame, più forte è il legame

I legami σ si formano per sovrapposizione orizzontale, con la massima sovrapposizione
I legami π si formano per sovrapposizione laterale

LEGAME METALLICO: MODELLO MARE DI ELETTRONI

Tutti gli atomi metallici forniscono i loro elettroni di valenza per formare un mare di elettroni delocalizzato sull'intero metallo. Gli ioni metallici sono quindi immersi in un mare di elettroni in una disposizione ordinata

T di fusione da medie a alte; T di ebollizione molto alte; DUTILITÀ: possono essere trafilati in fili; MALLEABILITÀ: laminati in fogli sottili; CONDUTTORI DI CALORE e ELETTRICITÀ

LEGGE DI DALTON DELLE PRESSIONI PARZIALI

Ogni gas presente in una miscela ESERCITA UNA PRESSIONE PARZIALE, cioè una parte della pressione totale della miscela, uguale alla pressione che eserciterebbe se il gas fosse presente da solo nel recipiente.

$$P_{TOT} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

$$\text{FRAZIONE MOLARE} = \chi_i = \frac{n_i}{n_{tot}}$$

$$\text{FRAZIONE MOLARE PERCENTUALE} = \%_i = \chi_i \cdot 100$$

TEORIA CINETICA DEI GAS (MAXWELL e BOLTZMANN)

POSTULATI:

1) Le particelle gassose hanno una certa massa ma sono puntiformi, quindi il volume è piccolissimo e può essere trascurato.

2) Quando la pressione esercitata su un campione di gas aumenta, il volume del gas diminuisce. La pressione del gas aumenta simultaneamente, perché diminuendo volume del gas, diminuisce la distanza tra le molecole gassose.

Legge di Boyle $V \propto \frac{1}{P}$ $P \cdot V = \text{cost}$

3) Legge di Dalton $P_{TOT} = P_1 + P_2 + \dots$

4) Legge di Charles $V \propto T$ $\frac{V}{T} = \text{cost}$

5) Legge di Avogadro $V \propto n$ $\frac{V}{n} = \text{cost}$

$$\text{ENERGIA CINETICA} \quad E_k = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{1}{2} m \cdot \bar{u}^2$$

dove $\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ è la velocità quadratica media molecolare

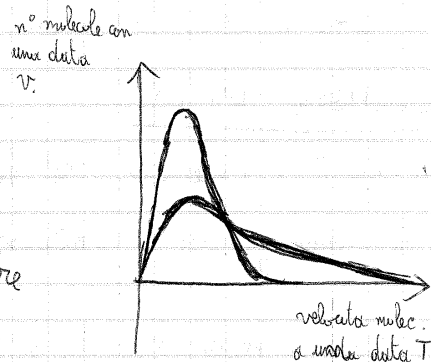
$$\Rightarrow E_k = \frac{1}{2} m_{mole} \cdot 3 \frac{R}{M} \cdot T = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \cdot T$$

ENERGIA CINETICA MEDIA DI 1 ~~mole~~ ~~di~~ ~~gas~~ 1 MOLE DI GAS PERFETTO

$$E_k = \frac{3}{2} RT$$

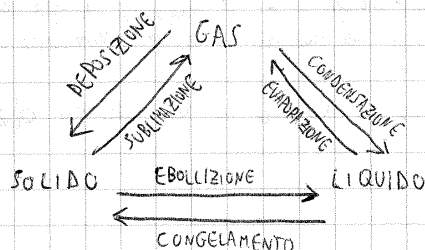
ENERGIA CINETICA MEDIA DI 1 MOLECOLA DI GAS PERFETTO

$$E_k = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \cdot T$$



FASI CONDENSATE E TRANSIZIONI DI FASE

~~Forze~~ Forze intramolecolari = legami ; influenzano le proprietà chimiche della sostanza
 Forze intermolecolari = interazione tra molecole e/o ioni ; influenzano le proprietà fisiche della sostanza



FASE: è una porzione di materia caratterizzata in ogni punto dalle stesse propr. fisiche e chimiche, cioè dallo stesso stato di aggregazione

Per una sostanza pura è possibile determinare un calore molare di evaporazione, liquefazione, condensazione, ecc a $P = \text{costante}$ detto **ENTALPIA**

Ogni transizione di fase è accompagnata da una specifica variazione di entalpia per mole. Nel caso dell'evaporazione è detta **CALORE DI EVAPORAZIONE** (~~EVAPORAZIONE~~) **VAPORIZZAZIONE** (o EVAPORAZIONE) (ΔH_{vap}^0) e nel caso della fusione **CALORE DI FUSIONE** (ΔH_{fus}^0)

$$\Delta H_{\text{subl.}} = \Delta H_{\text{vap.}} + \Delta H_{\text{fus.}}$$

TRANSIZIONE DI FASE COME PROCESSI DI EQUILIBRIO (FISICO) DINAMICO: SISTEMI CHIUSI

In un pallone chiuso le molecole del liquido si vaporizzano. Il numero delle molecole che entrano nel liquido nell'unità di tempo è uguale al numero di quelle che ne escono.

Si instaura un equilibrio dinamico $l \rightleftharpoons g$. La pressione esercitata dalla fase vapore sulla fase liquida ad una certa T è detta **PRESSIONE DI VAPORE** ed è costante a una certa T . Se si perturba l'equilibrio il sistema reagisce a questa perturbazione restaurando la pressione di vapore.

EQUAZIONE DI CLAUDE-CLAPEYRON

$$\ln P = (-\Delta H_{\text{vap}} / RT) + C$$

P = pressione di vapore del liquido

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = (-\Delta H_{\text{vap}} / R) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

La T_{eb} di un liquido è la T a cui la sua pressione di vapore è uguale alla pressione esterna. Raggiunta la T_{eb} esso rimane costante fino a che tutte le molecole non sono evaporate, perché il calore fornito viene utilizzato per vincere le interazioni molecolari.

La T_{eb} varia con l'altitudine perché varia la P_{esterna} , quindi varia la T a cui la pressione di vapore è uguale alla P_{esterna} . Se P diminuisce, diminuisce anche T_{eb} .

FASI CONDENSATE: I SOLIDI

CRISTALLINI: nei solidi cristallini, gli atomi, gli ioni o le molecole che li costituiscono sono disposti secondo un assetto ordinato in un RETICOLO CRISTALLINO (quarzo SiO_2)

AMORFI: disposizione disordinata (vetro, SiO_2 amorfo)

RETICOLO MONO-DIMENSIONALE



CELLA ELEMENTARE

RETICOLO BIDIMENSIONALE



IL RETICOLO CRISTALLINO TRIDIMENSIONALE è formato dalla RIPETIZIONE SPAZIALE della CELLULA ELEMENTARE TRIDIMENS.

Ogni cella elem. ha degli elementi di simmetria del cristallo

CELLE ELEMENTARI:

- CUBICA SEMPLICE



$$\text{ATOMI / CELLA ELEM.} = \left(\frac{1}{8} \cdot 8\right) = 1$$

- CUBICA A CORPO CENTRATO



$$\text{ATOMI / CELLA ELEM.} = \left(\frac{1}{8} \cdot 8\right) + 1 = 2$$

- CUBICA A FACCE CENTRATE



$$\text{ATOMI / CELLA ELEM.} = \left(\frac{1}{8} \cdot 8\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 6\right) = 4$$

DIFETTI NEI SOLIDI CRISTALLINI:

- DIFETTI DI SCHOTTKY: assenza di atomi (in cristalli metallici) o di ioni (in cristalli ionici) in siti in cui dovrebbero trovarsi
- DIFETTI DI FRENKEL: presenza di atomi (// // //) o di ioni (// // //) in siti in cui NON dovrebbero trovarsi
- CENTRI - F o CENTRI DI COLORE: anioni sostituiti da elettroni, con la conseguenza che il cristallo ionico si colora.

IL XRD ~~è~~ e LEGGE DI BRAGG

La Diffrazione di Raggi X permette di studiare la disposizione spaziale delle particelle in un cristallo, quindi la sua struttura

ANISOTROPIA e ISOTROPIA

Alcune proprietà fisiche dei solidi (durezza, conducibilità elettrica) sono direzionali, cioè cambiano a seconda della direzione considerata: si tratta di proprietà **ANISOTROPE**.
Le proprietà indipendenti dalla direzione considerata sono dette **ISOTROPE**.

CRISTALLI LIQUIDI

Sono delle sostanze che presentano proprie anisotrope, dovute al fatto che hanno l'ordine a lungo raggio caratteristico dei solidi, ma possono scorrere (viscosità) come i liquidi. Tali proprietà si possono modificare con l'applicazione di un campo elettrico, magnetico o variando la T

SOLVENTE: componente presente in quantità prevalente

SOLUTO: componente/i presente/i in minor quantità

CONCENTRAZIONE DI UNA SOLUZIONE

Quantità di soluto solubilizzato in una data quantità di solvente

SOLUBILITÀ: concentrazione limite oltre la quale non si può solubilizzare altro ulteriore soluto

- ~~S~~ INSATURA
- SATURA
- SOVRASATURA

FRAZIONE MOLARE $\chi_i = \frac{n_i}{n_{TOT}}$ e ~~S~~ **FRAZIONE PERCENTUALE MOLARE** = $\chi_i \cdot 100$

MOLARITÀ = $\frac{\text{mol soluto}}{\text{l solus.}}$

MOLALITÀ = $\frac{\text{mol soluto}}{\text{Kg solvente}}$

NORMALITÀ = $\frac{\text{eq soluto}}{\text{l soluzione}}$

$A + B \rightarrow$ soluzione di A e B

$$\underline{\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0}$$

ΔG è una funzione di stato che indica l'energia del processo chimico

Se $\Delta G < 0$ il processo è spontaneo; se $\Delta G > 0$ il processo non è spontaneo;

se $\Delta G = 0$ il processo è all'equilibrio

$\Delta S \geq 0$ sempre quindi la soluzione si forma spontaneamente se $\Delta H < 0$, $\Delta H = 0$ o $\Delta H < T\Delta S$

↳ (il disordine aumenta)

EFFETTO DELLA T SULLA SOLUBILITÀ

La solubilità di un solido in H_2O in genere aumenta con la T

La solubilità di un gas in genere diminuisce all'aumentare di T

K_{eb} = COSTANTE EBULLIOSCOPICA MOLALE $[^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg/mol}]$

K_{cr} = COSTANTE CRIOSCOPIA MOLALE $[^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg/mol}]$

1) ABBASSAMENTO DELLA PRESSIONE DI VAPORE

È una rielaborazione della legge di Raoult

$$\Delta P = \chi_{\text{solute}} \cdot P^{\circ}$$

2) INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO

Una soluzione bolle a una temperatura più alta di quella del solvente

3) ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO

Una soluzione congela ad una temperatura più bassa del solvente

SOLUZIONI DI ELETTROLITI

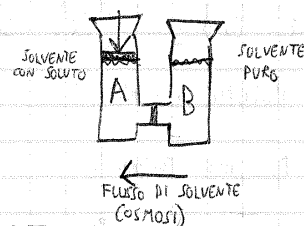
ELETTROLITÀ: sostanza che in soluzione si dissocia (cioè forma degli ioni che saranno solvatati dalle molecole di solvente)

NaCl è un elettrolita forte; il saccarosio non si dissocia, è un non elettrolita

La dissociazione elettrolitica influenza la conducibilità elettrica

4) PRESSIONE OSMOTICA:

È la pressione che occorre esercitare (su A) per bloccare il flusso osmotico



LEGGE DI VAN'T HOFF DELLA PRESSIONE OSMOTICA $\pi \cdot V = n R T$ da cui $\pi = M R T$

ENTALPIA STANDARD DI REAZIONE

È conveniente definire uno stato convenzionale di riferimento o STATO STANDARD a cui riportare i dati termochimici

Per i gas: lo stato standard è definito come: gas puro, $P = 1 \text{ atm}$ e comportamento ideale;

Per i liquidi: liquido puro e $P = 1 \text{ atm}$

Per un soluto in soluzione: concentrazione 1 mol/l , $P = 1 \text{ atm}$

Per i solidi: solido puro e $P = 1 \text{ atm}$

Le entalpie di reazione così definite sono le ENTALPIE STANDARD DI REAZIONE ΔH° . normalmente sono riferite a $25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$. Se riferite ad una mole, si chiamano più propriamente ENTALPIE MOLARI STANDARD DI REAZIONE.

ENTALPIE STANDARD DI FORMAZIONE

Sono le entalpie delle reazioni di formazione dei composti a partire dagli elementi che le compongono

ENTALPIA MOLARE STANDARD

Assumiamo, per convenzione, che sia nulla l'entalpia standard di formazione di tutti gli elementi, nella forma più stabile

LEGGE DI HESS

"L'entalpia complessiva di reazione è la somma delle entalpie dei vari stadi in cui la reazione può essere scomposta, anche se questa divisione è solo teorica."

CONSEGUENZA: il calore (ΔH) di ~~qualsiasi~~ qualunque reazione è uguale alla somma dei calori di formazione dei prodotti meno la somma dei calori di formazione dei reagenti

SPONTANEITÀ DI UNA REAZIONE CHIMICA

Per determinare la spontaneità di una reazione si considera una funzione di stato che tenga conto sia del contenuto entalpico di una reazione, sia della variazione di ordine (entropia)

Questa funzione è l'ENERGIA LIBERA DI GIBBS: $G = H - T \cdot S$

Se il processo avviene a T e P costanti, la variazione di energia libera dallo stato iniziale a quello finale sarà:

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

Trasformazione reversibile (all'equilibrio) $\Delta G = 0$ poiché $\Delta H = T \Delta S$

Trasformazione irreversibile (spontanea) $\Delta G < 0$ $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$

~~(non spontanea) $\Delta G > 0$~~

DA CHE COSA DIPENDE LA v DI REAZIONE

Le reazioni possono avvenire in fase OMOGENEA (1 fase sola) o ETEROGENEA (2 o più fasi)

La velocità di una reazione omogenea dipende da:

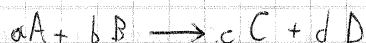
- natura di reagenti e prodotti: TIPO DI LEGAMI CHE SI DEVONO SPEZZARE e FORMARE
- concentrazioni dei reagenti: SE AUMENTA, AUMENTA LA v
- temperatura: SE AUMENTA, AUMENTA LA v
- presenza o meno di catalizzatori: SOSTANZE CHE AUMENTANO LA v DI REAZIONE SENZA PARTECIPARVI, RIMANENDO INVARIATE

In una reazione eterogenea, la velocità dipende anche:

- SUPERFICIE DI CONTATTO TRA LE FASI (maggiore è la superficie di contatto, maggiore è la v)

LEGGE CINETICA

È l'espressione che lega la velocità di reazione alla concentrazione molare di uno o più reagenti elevata ad un esponente che spesso non coincide con il coefficiente stechiometrico della reazione globale, poiché dipende da uno degli stadi intermedi



$$v = K \cdot [A]^m [B]^n \quad > 0 \text{ sempre!}$$

K = Costante di velocità specifica

m e n = coeff. non necessariamente uguali a a e b

L'ordine globale di reazione è la somma dei coefficienti ($m+n$)

DIPENDENZA DELLA VELOCITÀ DI REAZIONE DALLA TEMPERATURA

LEGGE DI ARRHENIUS

$$K = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

All'aumentare della temperatura, la costante di velocità di una reazione chimica aumenta sempre

TEORIA DELLE COLLISIONI

Il processo di reazione è il risultato della collisione fra due o più molecole in cui i legami si indeboliscono mentre altri si stanno formando attraverso un intermedio di reazione detto COMPLESSO DI ATTIVAZIONE

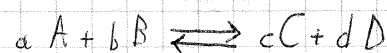
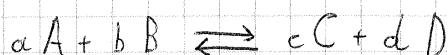
URTI EFFICACI

Perché una reazione avvenga devono avvenire tre eventi base, cioè gli atomi, molecole o ioni devono:

- urtarsi
- urtarsi con energia sufficiente a rompere i legami chimici
- urtarsi nell'orientazione adatta

REAZIONI REVERSIBILI

Una reazione reversibile si può scrivere con la freccia nelle due direzioni

COSTANTE DI EQUILIBRIO

$$K(T) = \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b}$$

È il rapporto tra le concentrazioni all'equilibrio dei prodotti elevati ai propri coeff. stechiometrici e le concentrazioni all'equilibrio dei reagenti elevati ai propri coeff. stechiometrici

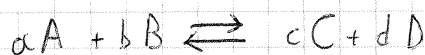
K piccola: la reazione è poco spostata a destra (i reagenti hanno appena iniziato a reagire)

K grande: la reazione è spostata a destra (se $K = \infty$ i reagenti si sono completamente trasformati in prodotti)

K intermedia: all'equilibrio sono presenti sia reagenti sia prodotti in quantità non trascurabili (es. $K = 5$)

QUOZIENTE DI REAZIONE

È il rapporto tra le concentrazioni dei prodotti e dei reagenti elevati ai rispettivi coeff. stechiometrici in qualsiasi momento



$$Q_R = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

ESPRESSIONE DI Q e K PER UNA REAZIONE COMPLESSIVA (SOMMA DI PIÙ STADI DI REAZIONE)

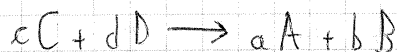
$$Q_c = Q_1 \cdot Q_2 \cdot Q_3 \cdot \dots$$

$$K_c = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot \dots$$

ESPRESSIONE DI Q e K PER UNA REAZIONE DIRETTA ED INVERSA



$$\left. \begin{aligned} Q_{R,D} &= \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \\ K_{c,D} &= \frac{[C]_{eq}^c [D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a [B]_{eq}^b} \end{aligned} \right\} \text{ DIRETTA}$$



$$\left. \begin{aligned} Q_{R,I} &= \frac{1}{Q_{R,D}} \\ K_{c,I} &= \frac{1}{K_{c,D}} \end{aligned} \right\} \text{ INVERSA}$$

DIREZIONE DI UNA REAZIONE

La reazione avanza verso l'equilibrio

Se $Q_R < K(T)$ la reazione è spostata a sinistra e procede

reagenti $\rightarrow$ prodotti

Se $Q_R > K(T)$ la reazione è spostata a destra e procede

~~prodotti $\rightarrow$ reagenti~~
reagenti $\leftarrow$ prodotti

Se $Q_R = K(T)$ la reazione è all'equilibrio cioè reagenti $\rightleftharpoons$ prodotti

PRINCIPIO DI LE CHATELIER

"Un sistema all'equilibrio sottoposto ad un cambiamento operato dall'esterno reagisce in modo da contrastare tale cambiamento".

Se io aggiungo reagenti e/o rimuovo prodotti la reazione procederà in modo diretto (reag $\rightarrow$ prodotti) per ristabilire l'equilibrio.

Se io rimuovo reagenti e/o aggiungo prodotti la reazione procederà in modo inverso (reag $\leftarrow$ prod.) per ristabilire l'equilibrio.

DERIVAZIONE TERMODINAMICA DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

VARIAZIONE ENERGIA LIBERA DI GIBBS (G)

all'equilibrio $\Delta G = 0$ e $Q = K \Rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K$

SIGNIFICATO DELL'ENERGIA LIBERA DI GIBBS

L'energia libera di Gibbs è una funzione di stato che permette di prevedere se una reazione è SPONTANEA in determinate condizioni, tenendo conto dell'entalpia e dell'entropia del sistema:

$$G = H - TS$$

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

$$\Delta G_{\text{sistema}} = \Delta H_{\text{sistema}} - T\Delta S_{\text{sistema}}$$

e

$$-T\Delta S_{\text{universo}} = -T\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta H_{\text{sistema}}$$

(ricavata da $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}}$
dove $\Delta S_{\text{ambiente}} = -\Delta H_{\text{sistema}}/T$)

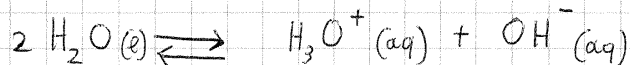
$$\Rightarrow \underline{-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta G_{\text{sistema}}}$$

(15)

Più la K_a è maggiore, più l'acido è forte

Nella tavola periodica la basicità aumenta all'aumentare dei periodi e al diminuire dei gruppi, mentre l'acidità aumenta all'aumentare dei gruppi e al diminuire dei periodi (tranne il caso dell' OF_2)

AUTOPROTOLISI DELL'ACQUA



$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \quad \text{quindi} \quad [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

IL pH

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH = 14 - pOH$$

IL pOH

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = 14 - pH$$

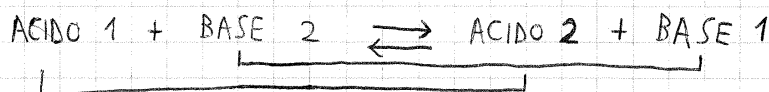
DEFINIZIONE DI BRØNSTED - LOWRY

ACIDO: donatore di ~~protoni~~ protoni (H^+ o H_3O^+)

BASE: accettore di protoni (H_3O^+)

Affinché una specie si comporti da acido è necessaria la contemporanea presenza di una base e viceversa.

COPPIE CONIUGATE ACIDO - BASE



SOSTANZA ANFOTERA (come H_2O): è una sostanza che si comporta da acido in presenza di una base (NH_3 ad es.) e da base in presenza di un acido (HCl ad es.)

EQUILIBRI DI SOLUBILITÀCOSTANTE PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

$$K_{PS} = [\text{Ca}^{+2}]_{eq} [\text{CO}_3^{-2}]_{eq}$$

o PRODOTTO DI SOLUBILITÀ K_{PS} PRODOTTO IONICO Q_{PS}

$$Q_{PS} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{CO}_3^{-2}]$$

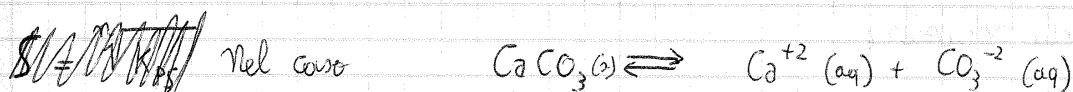
$Q_{PS} < K_{PS}$ la soluzione è insatura, non si forma precipitato

$Q_{PS} = K_{PS}$ la soluzione è satura, (non ci sono variazioni macroscopiche)

$Q_{PS} > K_{PS}$ la soluzione è sovrassatura, si forma precipitato (finché la soluzione non torna satura)

SOLUBILITÀ

Quantità di soluto che posso solubilizzare nel solvente perché diventi una soluzione satura



$$S = [\text{Ca}^{+2}] = [\text{CO}_3^{-2}]$$

$$K_{PS} = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{CO}_3^{-2}] = S \cdot S$$

$$\Rightarrow S = \sqrt[2]{K_{PS}}$$

~~$S = K_{PS}$~~ ma bisogna fare attenzione

ATTENZIONE !!

(se $0 < K_{PS} < 1$) la solubilità di un sale vale

$$\left(S = \sqrt[n]{K_{PS}} \right) \quad \text{dove } n \text{ è il numero di ioni in cui si dissocia il sale}$$

Old examples

NaCl se ha $K_{PS} = 10^{-3} \Rightarrow S = \sqrt[2]{10^{-3}} = 0,0316$ (si dissocia in 1 Na^+ e in 1 Cl^-)

CaCl_2 se ha $K_{PS} = 10^{-3} \Rightarrow S = \sqrt[3]{10^{-3}} = 0,1$ (si dissocia in 1 Ca^{+2} e in 2 Cl^-)

ELETTROCHIMICA

CELLE VOLTAICHE o CELLE GALVANICHE o PILE : dispositivi che sfruttano reazioni di ossido-riduzione spontanee per avere passaggio di elettroni (corrente elettrica) e produzione di energia elettrica

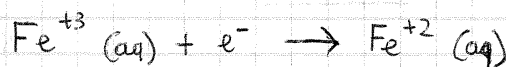
ANODO : elettrodo al quale si ha l'OSSIDAZIONE ($\ominus$ segno negativo)

CATODO : elettrodo al quale si ha la RIDUZIONE ($\oplus$ segno positivo)



ELETTRODI

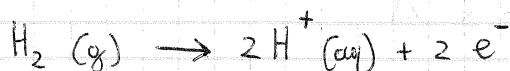
ELETTRODO INERTE : basato su una barra di metallo inerte (in genere platino Pt) immerso in una soluzione contenente due ioni legati dalla semireazione



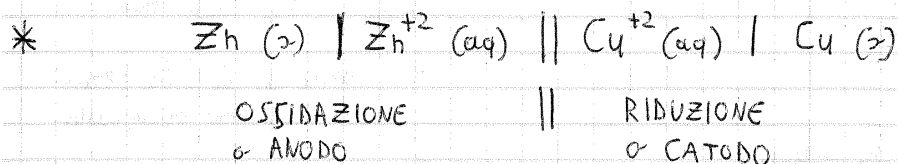
ELETTRODO A GAS : è basato su una barra di metallo inerte (Pt) immerso in una soluzione contenente uno ione e sulla cui superficie gorgoglia un gas legato allo ione dalla semireazione



ELETTRODO A IDROGENO



NOTAZIONE PER LE CELLE VOLTAICHE



| indica la separazione delle specie (parte metallica e specie in soluzione); || indica il ponte salino
 Nel caso di elettrodi a gas, il gas è separato dallo ione in soluzione da una barretta verticale
 Nel caso di elettrodi inerti i due ioni in soluzione sono separati da una virgola.

FEM STANDARD DI CELLA e POTENZIALI STANDARD DI ELETTRODO

Definiamo f_{em} STANDARD, E_{cella}° , di una cella voltaica la f_{em} della cella che opera in condizioni standard, cioè concentrazione dei soluti pari a 1 M, pressione parziale dei gas pari a 1 atm e $T = 25^{\circ}C$

$$E_{cella} = E_{riduz.} + E_{ossid.}$$

POTENZIALI DI RIDUZIONE

Il potenziale di riduzione misura la tendenza di una specie a ridursi.

$$E_{ossid.} \text{ (semireazione)} = - E_{riduz.} \text{ (semireazione opposta)}$$

$$\Rightarrow E_{cella} = E_{riduzione} \text{ (semireazione 1)} + E_{ossid.} \text{ (semireazione 2)}$$

$$\Rightarrow E_{cella} = E_{riduz.} \text{ (semireazione 1)} - E_{riduz.} \text{ (semireazione 2)}$$

ELETTRODO DI RIFERIMENTO

Il potenziale standard di un elettrodo E° è il potenziale di quell'elettrodo nelle condizioni standard (1 M per i soluti e 1 atm per i gas). In genere è misurato a $25^{\circ}C$

Poiché è impossibile misurare il potenziale di un singolo elettrodo ma solo la differenza di potenziale fra due elettrodi, è possibile attribuire dei valori assoluti ai potenziali di elettrodo solo assegnando il valore zero ad un elettrodo di riferimento e misurando la ddp che si crea fra questo elettrodo e tutti gli altri che si vogliono caratterizzare.

Per convenzione l'elettrodo di riferimento è l'elettrodo standard di idrogeno in cui la concentrazione degli ioni H^{+} è 1 M, la pressione parziale di H_2 è di 1 atmosfera e la temperatura è $25^{\circ}C$

I segni attribuiti possono essere giustificati intuitivamente considerando che la semireazione di riduzione è tanto più favorita quanto maggiore (più positivo) è il potenziale standard di elettrodo

Maggiore (più positivo) è il potenziale di riduzione di una data specie e maggiore è la sua tendenza a ridursi: maggiore sarà quindi la sua forza ossidante

Minore è il potenziale di riduzione di una data specie e maggiore è la sua tendenza a ossidarsi nella corrispondente specie ossidata: maggiore sarà quindi la sua forza riducente.

MISURA DEL PH

Il pH di una soluzione può essere misurato come ddp rispetto ad un'altra soluzione a pH noto.

es. la solus. nota ha $[H^+] = 1 M$



$$\Delta E = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[H^+]^2_{\text{sol incognita}}}{[H^+]^2_{\text{sol nota}}} = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log [H^+]^2$$

$$\Delta E = 0,0592 \cdot pH$$

$$pH = \frac{\Delta E}{0,0592} = \frac{E_{\text{catodo}} - E_{\text{anodo}}}{0,0592}$$

DETERMINAZIONE DEL K_{PS}

Lo stesso principio permette di determinare la concentrazione di uno ione implicato in un equilibrio di solubilità in una opportuna soluzione saturata del sale poco solubile (in genere in acqua pura o in una soluzione a concentrazione nota dell'altro ione) e da questa risalire poi al K_{PS} . Spesso si fa uso di pile di concentrazione che semplificano l'equazione di Nernst.

GAS PERFETTI

Gas puri o in miscela che:

- 1) I gas sono completamente miscibili e non interagiscono tra di loro
- 2) Le particelle di gas sono puntiformi e quindi ogni gas presente in una miscela occupa tutto il volume a sua disposizione (= volume del recipiente)
- 3) Il gas si comporta come se fosse l'unico gas presente: non ci sono interazioni tra molecole (o atomi) di gas

EFFUSIONE e DIFFUSIONE (Legge di Graham)

EFFUSIONE: processo per cui un gas fuoriesce dal recipiente attraverso un piccolo orifizio trasferendosi in uno spazio in cui è stato fatto il vuoto

$$\text{VELOCITÀ DI EFFUSIONE} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

Thomas Graham scoprì che la velocità di effusione è inversamente proporzionale alla radice quadrata della densità del gas

La velocità di effusione è il numero di molecole (moli) che effondono nell'unità di tempo.

Poiché la densità del gas è proporzionale alla massa molare: LA VELOCITÀ DI EFFUSIONE DI UN GAS È INVERSAMENTE PROPORZIONALE ALLA RADICE QUADRATA DELLA SUA MASSA MOLARE

ad una data T e P, il gas più leggero effonde più velocemente perché la velocità più probabile delle sue molecole è maggiore, quindi sfugge un maggior numero di molecole per unità di tempo

La diffusione è il movimento di un gas attraverso un altro gas. Anche la diff. segue la legge di Graham. Il principio è lo stesso dell'effusione: le molecole più leggere hanno velocità quadratiche medie maggiori e quindi percorrono un cammino maggiore in un certo intervallo di tempo