



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO : 90

DATA : 28/04/2011

A P P U N T I

STUDENTE : Masserano

MATERIA : Riassunto di Chimica
Prof. Grassini

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.

ANDREA MASSERANO

24-12-2010

Riassunto di Chimica

L'OGGETTO DI STUDIO DELLA CHIMICA È LA MATERIA, LE SUE TRASFORMAZIONI, E L'ENERGIA A QUESTE ASSOCIATA.

DEF: È MATERIA TUTTO CIO' CHE È DOTATO DI MASSA E VOLUME.

LA CHIMICA PRENDE IN CONSIDERAZIONE LA COMPOSIZIONE DELLA MATERIA E LE SUE PROPRIETÀ.

LA MATERIA HA PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE; LE PRIME SONO LEGATE ALLA NATURA INTRINSECA DELLA SOSTANZA, AD ESEMPIO IL COLORE LA TEMPERATURA DI FUSIONE E DI EBOLLIZIONE, LA DENSITÀ. LE TRASFORMAZIONI FISICHE INTERESSANO LO STATO DI UN CORPO, MA NON LA SUA COMPOSIZIONE. SONO ESAMI DI TRASFORMAZIONI FISICHE I TUTTI I PASSAGGI DI STATO. UNA TRASFORMAZIONE FISICA INTERESSA UNICAMENTE LE PROPRIETÀ FISICHE, QUALI DUREZZA, DENSITÀ, FLUIDITÀ ECC. IN UNA TRASFORMAZIONE FISICA UNA SOSTANZA NON CAMBIA LE SUE PROPRIETÀ CHIMICHE INFIAT: OSSERVANDO LE PARTICELLE DI UNA SOSTANZA PRIMA E DOPO UNA TRASFORMAZIONE FISICA SI NOTA CHE QUESTE SONO IDENTICHE.

DEF: È SOSTANZA UN TIPO DI MATERIA CHE HA STESSA PROPRIETÀ PER TUTTE LE SUE PARTICELLE, ED HA RAPPORTI DI COMPOSIZIONE BEN DEFINITI.

LE PROPRIETÀ CHIMICHE SONO QUELLE CHE RIGUARDANO LA TRASFORMAZIONE DELLE SOSTANZE IN ALTRE; AD ESEMPIO L'INFAMMABILITÀ O LA CORROSIVITÀ. AVVIENE UNA TRASFORMAZIONE CHIMICA QUANDO UNA SOSTANZA SI TRASFORMA IN UN'ALTRA SOSTANZA. AD ESEMPIO L'IDROLISI DELL'ACQUA DOVE H_2O SI TRASFORMA IN O_2 E H_2 . LE SOSTANZE VENGONO IDENTIFICATE MEDIANTE PROPRIETÀ CHIMICHE E FISICHE.

LA MATERIA SI PRESENTA SOLITAMENTE IN TRE STATI DI AGGREGAZIONE:

SOLIDO: FORMA FISSA CHE NON SI ADATTA AI RECIPIENTI

LIQUIDO: SI ADATTA ALLA FORMA DEL RECIPIENTE SENZA DEVIARLO TOTALMENTE, PRIMO DI VOLUME PROPRIO

AERIFORME: OCCUPA TUTTO IL VOLUME A SUA DISPOSIZIONE E NON FORMA UNA SUPERFICIE A DIFFERENZA DEI LIQUIDI.

ESEMPIO: $1,005 : 3,2 = 0,31$

LE CIFRE SIGNIFICATIVE SONO 2 PERCHÉ NEL NUMERO 3,2 NON SONO NOTE LA 3^a E LA 4^a CHE NELL'ALTRO NUMERO, E NON SI CONOSCE DUNQUE LA PRECISIONE DI QUELLA MISURA OLTRÉ LA SECONDA CIFRA.

MOLTIPLICAZIONE: IL RISULTATO CONTIENE IL NUMERO DI CIFRE SIGNIFICATIVE PRESENTI NEL NUMERO CON MENO CIFRE.

ADDIZIONE (SOTTRAZIONE): IL RISULTATO CONTIENE IL MINORE NUMERO DI CIFRE SIGNIFICATIVE POSSIBILE. ES: $38,5 + 23,28 = 106,8$ E NON A 106,78.

REGOLE DI ARROTONDAMENTO:

- 1- SE LA CIFRA DA ARROTONDARE È MAGGIORE DI 5 SI AUMENTA DI 1 L'ULTIMA CIFRA.
- 2- SE LA CIFRA DA ARROTONDARE È MINORE DI 5 SI LASCIA INVARIATA L'ULTIMA CIFRA.
- 3- SE LA CIFRA RIMOSA È 5 SI AUMENTA DI UNO L'ULTIMA CIFRA NEL CASO SIA DI SPARI, NIENTE NEL CASO SIA PARI LA SI LASCIA INVARIATA.
- 4- ARROTONDARE SEMPRE IL RISULTATO FINALE E NON I PASSAGGI INTERMEDI.

VI SONO ALCUNI NUMERI CHE NON LIMITANO IL NUMERO DI CIFRE SIGNIFICATIVE, AD ESEMPIO IL NUMERO DI GRADI DI UN ANGOLO GIRO, 360° , È UN NUMERO ESATTO CIOÈ PRIVO DI INCERTEZZA CHE NON INFLUISCE LE CIFRE SIGNIFICATIVE.

- CLASSIFICAZIONE DELLA MATERIA:

LA MATERIA PUÒ ESSERE DIVISA ED CLASSIFICATA IN 3 GRANDI CATEGORIE: ELEMENTI, COMPOSTI E MISCELE.

DEF.
ELEMENTO: È IL TIPO DI MATERIA PIÙ SEMPLICE, COSTITUITO DA ATOMI TUTI UGUALI DELLO STESSO TIPO, CHE NON PUÒ ESSERE ULTERIORMENTE SEPARATO MEDIANTE TRASFORMAZIONI FISICHE O CHIMICHE. VIENE ANCHE CHIAMA SOSTANZA PURA, ED OGNI ELEMENTO HA UN PROPRIO NOME, E PROPRIETÀ ATOMICHE CHE LO CONTRADDISTINGUONO DAGLI ALTRI.

DEF.

Al secondo. La CO_2 contiene 2 volte la massa di ossigeno contenuta nel CO e non 1,57 volte ad esempio.

- Teoria Atomica di Dalton

DALTON ESPRESSE LA SUA TEORIA ATOMICA IN UNA SERIE DI POSTULATI:

- 1- LA MATERIA È COSTITUITA DA ATOMI, PARTICELLE PICCOLISSE ED INDIVISIBILI, CHE NON POSSONO ESSERE NE CREATE NE DISTRUTTE.
- 2- GLI ATOMI DI UN ELEMENTO NON SI POSSONO CONVERTIRE IN ATOMI DI UN ALTRO ELEMENTO; QUANDO AVVIENE UNA TRASFORMAZIONE CHIMICA GLI ATOMI SI RICOMBINANO TRA LORO MA NON SI TRASFORMANO IN ALTRI ATOMI.
- 3- GLI ATOMI DI UN ELEMENTO SONO TUTTI UGUALI TRA LORO E DIVERSI DAGLI ATOMI DEGLI ALTRI ELEMENTI.
- 4- I COMPOSTI CHIMICI SONO FORMATI DALLA COMPOSIZIONE DEFINITA E COSTANTE DI DIVERSI ELEMENTI.

LA CONSERVAZIONE DELLA MASSA È SPIEGATA DAL FATTO CHE ATOMI RICOMBINATI TRA LORO NON CAUSANO ALCUN EFFETTO SULLA MASSA DI UN SISTEMA. OGNI ELEMENTO IN UN COMPOSTO COSTITUISCE PARTE DELLA MASSA DI QUESTO.

- Modelli Atomici

MODELLO ATOMICO DI THOMSON: ATTRAVERSO L'UTILIZZO DEI TUBI CATHODICI THOMSON NOTÒ CHE I RAGGI CHE SI SVILUPPAVANO NEL VUOTO AVEVANO UN RAPPORTO MASSA/CARICA MOLTO INFERIORE A QUELLO DELL'ATOMO DI IDROGENO. CIÒ SIGNIFICAVA CHE IL MODELLO ATOMICO DI DALTON NON ERA CORRETTO. LA TESI DI THOMSON VENNE CONFERMATO DALL'OSSERVAZIONE DI MILLIKAN CHE RIUSCÌ A MISURARE LA CARICA DELLE PARTICELLE NEGATIVE SCOPERTE DA THOMSON PARIA A $-1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; MILLIKAN OSSERVÒ INOLTRE CHE LA CARICA ELETTRONICA ERA QUANTIZZATA, OVVERO MULTIPLA INTERA DELLA CARICA FONDAMENTALE.

THOMSON POTÈZZO ALLORA CHE L'ATOMO FOSSE ELETTRICAMENTE NEUTRO SEBBENE COMPOSTO DA PARTICELLE CARICHE PER VIA DELL'ANNULLAMENTO RECIPROCO DELLE INTERAZIONI ELETTRICHE. IPOTIZZÒ ANCHE CHE L'ATOMO FOSSE DI FORMA

DEFINIZIONI:

Mole: È la quantità di sostanza che contiene $6,022 \cdot 10^{23}$ entità, pari al numero di entità contenute in $0,012 \text{ kg}$ di carbonio ^{12}C .

1 mole di sostanza ha una massa fissa e contiene un numero fisso di entità.

UMA = Unità di massa atomica riferita ^{ad} ~~ad~~ $1/12$ della massa dell'atomo di carbonio ^{12}C .

La massa di 1 molecola è relativa a quella fissa della 12 parte di massa di un atomo di carbonio. È data dalla media delle masse isotopiche.

Massa Molare: Massa di una mole di sostanza. Si ottiene per somma delle masse atomiche degli elementi che la compongono.

Formulario: $\text{Massa} = n^{\circ} \text{mol} \cdot \frac{n^{\circ} \text{ grammi}}{1 \text{ mol}}$

$$n^{\circ} \text{mol} = \text{Massa} \cdot \left[\frac{1 \text{ mol}}{n^{\circ} \text{ grammi}} \right] \equiv (\text{Massa molare})^{-1} \rightarrow n^{\circ} \text{mol} = \frac{\text{massa}}{M}$$

$$n^{\circ} \text{entità (Atomi/Molecole)} = n^{\circ} \text{mol} \cdot N_A$$

↓
Numero di Avogadro

$$n^{\circ} \text{moli} = \frac{n^{\circ} \text{entità (Atomi/Molecole)}}{N_A}$$

Problema: $m_{\text{Fe}} = 95,8 \text{ g}$

$n^{\circ} \text{atomi} = ?$

$$n^{\circ} \text{moli} = \frac{95,8 \text{ g}}{55,85 \text{ g/mol}} = 1,71$$

$$n^{\circ} \text{atomi} = n^{\circ} \text{mol} \cdot N_A = 1,71 \cdot \frac{6,022 \cdot 10^{23} \text{ atomi}}{1 \text{ mol}} = 1,03 \cdot 10^{24} \text{ atomi}$$

Percentuale in massa: $\% \text{MH} = \frac{\text{mol} \times M_H \times 100}{M_{\text{composto}}}$

Determinazione della formula empirica: 1- SCRIVERE LA FORMULA CON I PEDICI IN MOL E

Es: $X_{0,34} Y_{0,11} Z_{0,56}$

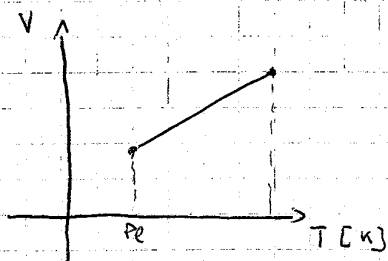
2- SCRIVERE NUOVAMENTE LA FORMULA DOPO AVER DIVISO TUTTI I COMPONENTI PER IL NUMERO PIÙ PICCOLO TRA LE MOL

LEGGE DI CHARLES (O 1^a LEGGE DI GAY LUSSAC):

A PRESSIONE COSTANTE IL VOLUME OCCUPATO DA UNA QUANTITÀ FISSA DI GAS È DIRETTAMENTE PROPORZIONALE ALLA SUA TEMPERATURA.

$$P = \text{cost}$$

$$V \propto T \rightarrow \frac{V}{T} = K_{\text{cost}}$$

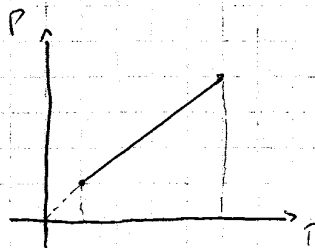


P_L = PUNTO DI LIQUEFAZIONE.

2^a LEGGE DI GAY LUSSAC

A VOLUME COSTANTE LA PRESSIONE ESERCITATA DA UN GAS È DIRETTAMENTE PROPORZIONALE ALLA TEMPERATURA.

$$P \propto T \rightarrow \frac{P}{T} = K$$



A 0°C , LA PRESSIONE SAREBBE 0 IN QUANTO UN GAS NON AVREBBE NESSUN VOLUME, MA QUESTA TEMPERATURA NON È RAGGIUNGIBILE.

LEGGI DEI GAS PERFETTI:

$$V \propto \frac{T}{P} \rightarrow \frac{P \cdot V}{T} = K$$

LEGGI DI AVOGADRO:

POSANDO IN 2 CILINDRI CON STANTUFFO 2 QUANTITÀ DI CORPUSCOLO SOLIDO ^{UNA DOPPIA DELL'ALTRA} (O_2 , CO_2) E LASCIANDO CHE QUESTA PASSI ALLO STATO GASSOSO SENZA FAR AVVENIRE VARIAZIONI DI TEMPERATURA, SI NOTA CHE I 2 VOLUMI SONO UNO DOPPIO DELL'ALTRO, PERCIÒ SULLA T E P SONO COSTANTI IL VOLUME DIPENDE UNICAMENTE DALLA QUANTITÀ DI CORPUSCOLO.

La proprietà 2 è descritta dalla legge di Dalton delle pressioni parziali:

In una miscela di gas che non reagiscono tra loro, la pressione è data dalla somma delle pressioni esercitate da ogni gas.

$$P_{\text{Tot}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

Cio significa che la pressione par di un gas dipende solo dal numero di moli, ~~non~~

Dati 2 gas A e B:

$$P_A = \frac{n_A \cdot R \cdot T}{V}$$

$$P_B = \frac{n_B \cdot R \cdot T}{V}$$

$$P_{\text{Tot}} = P_A + P_B = \frac{n_A \cdot R \cdot T}{V} + \frac{n_B \cdot R \cdot T}{V} \rightarrow P_{\text{Tot}} = (n_A + n_B) \cdot \frac{R \cdot T}{V}$$

$$n_{\text{Tot}} = n_A + n_B$$

Si può introdurre una nuova grandezza che è la frazione molare:

$$X_A = \frac{n_A}{n_{\text{Tot}}}$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_{\text{Tot}}}$$

Ne consegue che la pressione parziale di A:

$$P_A = X_A \cdot P_{\text{Tot}}$$

$$P_B = X_B \cdot P_{\text{Tot}}$$

$$\text{in quanto: } \frac{n_A}{n_{\text{Tot}}} = \frac{P_A}{P_{\text{Tot}}} = \frac{V_A}{V_{\text{Tot}}}$$

TEORIA CINETICA:

POSTULATO 1: UN GAS È COSTITUITO DA TANTISSIME PARTICELLE CUI VOLUME TRASCURA BIL RISPETTO AL VOLUME CHE OCCUPA

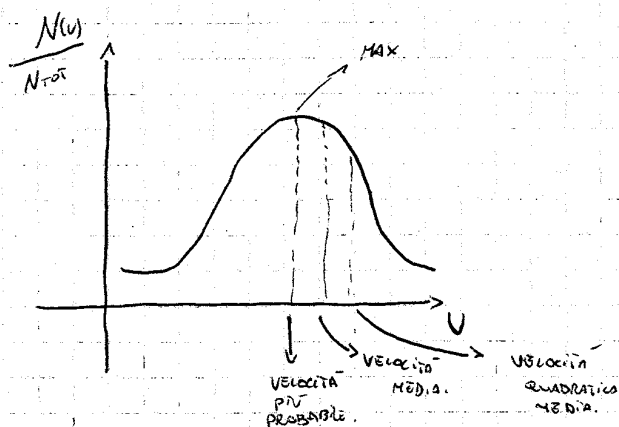
POSTULATO 2: LE PARTICELLE SONO SOGGETTE A MOTO RETTILINEO UNIFORME CASUALE, TRAMITE QUANDO UCCIDONO I BORDI DEL RECIPIENTE O ALTRE PARTICELLE.

POSTULATO 3: TUTTI GLI URTI TRA PARTICELLE SONO PERFETTAMENTE ELASTICI, OVEVERO L'ENERGIA CINETICA TOTALE È COSTANTE.

$$E_k = \frac{1}{2} m \times v^2$$

SE DUE GAS CON DIFFERENTE MASSA HANNO LA STESSA ENERGIA CINETICA ALLORA QUELLO PIÙ PESANTE HA PARTICELLE A MINORE VELOCITÀ RISPETTO AL PIÙ LEGGERO.

NEL CASO DI UN SISTEMA GASSOSO RISULTA IMPOSSIBILE CONOSCERE LA VELOCITÀ QUADRATICA DI OGNI SINGOLA PARTICELLA, PERCIÒ SI UTILIZZA UN VALORE QUADRATICO MEDIO. IN UNA CURVA DI MAXWELL-BOLTEZMANN SI IDENTIFICANO:



L'ENERGIA CINETICA È DATA DA: $E_k = \frac{3}{2} k_b \cdot T$

$\downarrow$
 $k_b = \left(\frac{R}{N_A} \right)$

ANCHE L'ENERGIA CINETICA È MEDIA IN QUANTO DIPENDE DALLA VELOCITÀ MEDIA.

GAS REALI:

I GAS REALI SS RARIFATTI E LONTANI DAL PUNTO DI LIQUEFAZIONE SI COMPORTANO COME GAS IDEALI; MA IN CONDIZIONI NON IDEALI L'EQUAZIONE DEI GAS IDEALI NON DESCRIVE AL MEGLIO IL COMPORTAMENTO DI UN GAS REALE.

UN GAS REALE È SOTTOPOSTO A 2 PRINCIPALI EFFETTI:

1 - ATTRAZIONI MOLECOLARI

2 - VOLUME MOLECOLARI

È D. VAN DER WAALS:

$$P_{\text{cost}} \rightarrow \Delta U = Q + P \cdot \Delta V$$

$$Q = \Delta U - P \cdot \Delta V$$

↓
 ΔH

IN MOLTE REAZIONI $\Delta H \approx \Delta E$. CI SONO 3 CASI:

- n° moli reagenti = n° moli prodotti $P_1 = P_2$ $\Delta H = \Delta E$
- REAZIONE CHE NON COINVOLGE GAS $\rightarrow \Delta V \approx 0 \rightarrow \Delta H \approx \Delta E$
- REAZIONI IN CUI C'È UNA VARIAZIONE DI MOL. GASSOSE TRA REAGENTI E PRODOTTI.

IL CONTRIBUTO DI Q IN QUESTE REAZIONI È MOLTO MAGGIORE RISPETTO A $P \Delta V$ IN CONDIZIONI NORMALI, PERCIÒ: $\Delta H \approx \Delta E$.

ESOTERMICA: LA REAZIONE RILASCI A CALORE $\rightarrow \Delta H < 0$

$$\Delta H = H_{f,n} - H_{iniz}$$

$H_{f,n} < H_{iniz}$ VISTO CHE IL SISTEMA CEDER CALORE.

R. ENDOTERMICA: LA REAZIONE ASSORBE CALORE $\rightarrow \Delta H > 0$

Tipi di ΔH :

- CALORE DI COMBUSTIONE $\rightarrow$ 1 mol. di sostanza reagisce con O_2
- CALORE DI FORMAZIONE $\rightarrow$ 1 mol. di composto viene prodotto dai suoi elementi
- CALORE DI VAPORIZZAZIONE $\rightarrow$ 1 mol. di composto passa da liquido a vapore.

NELLE LEGAMI È CONTENUTA UNA FORTE ENERGIA POTENZIALE, CHE TIENE UNITE LE MOLECOLE. PIÙ L'ENERGIA È BASSA, PIÙ IL LEGAME È STABILE E QUINDI DIFFICILE DA ROMPERE. IN UNA REAZIONE L'ENERGIA ASSORBITA O RILASCIATA È QUELLA DEI LEGAMI CHE MUTANO.

Nel 1800 si pensava che le reazioni esotermiche fossero spontanee e quelle endotermiche non lo fossero, cosa errata!

- Le combustioni sono tutte esotermiche e spontanee,
 - la formazione di sale dai suoi ~~elementi~~ elementi (es NaCl) spontanea ed
 - l'acqua a 0° solidifica spontaneamente in modo endotermico!
- Perciò i criteri di spontaneità non dipendono direttamente da ΔH .

Una variazione della libertà di moto delle particelle costituisce una dispersione di energia su più livelli energetici, e ciò determina la spontaneità o meno di una reazione.

Un atomo non ha valori quantizzati solo di carica atomica e livelli energetici, ma anche l'energia cinetica $\begin{cases} \text{vibrazionale} \\ \text{rotazionale} \\ \text{traslazionale} \end{cases}$ sono quantizzati, perciò quando si prende in esame una molecola questo varia in ogni istante questi stati quantizzati che prendono il nome di microstati, che sono un numero enorme.

I microstati descrivono dunque l'energia cinetica, l'energia termica, l'energia potenziale e

I microstati sono i modi in cui un sistema disperde l'energia.

Permette di correlare il numero di microstati W con l'entropia secondo la legge

$$S = \underbrace{k_B}_{\frac{R}{N_A}} \ln W$$

Maggiore è il numero di microstati e maggiore è l'entropia.

Si misura sempre una variazione di entropia data da:

$$\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{iniziale}}$$

$$\Delta S = k_B (\ln W_f - \ln W_i) = k_B \ln \left(\frac{W_f}{W_i} \right)$$

$\frac{N_A}{2}$ $\swarrow$ riferito a una mole, in generale 2 $\swarrow$ no di particelle.

NUMERO DI ATOMI E MAGGIORE È IL NUMERO DI MICROSTATI SU CUI PUÒ DISTRIBUIRSI L'ENERGIA.

L'ENTROPIA AUMENTA ALL'AUMENTARE DI T .

L'ENTROPIA DI UNA SOLUZIONE IONICA È MAGGIORE DI QUELLA DEL SALE PURO.

L'ENTROPIA AUMENTA ALL'AUMENTARE DELLA MASSA MOLARE.

PREVEDERE L'ANDAMENTO DI ΔS IN UNA REAZIONE!

ΔS_r° = ENTROPIA DI STANDARD PER REAGENTI E PRODOTTI IN CONDIZIONI STANDARD.

ΔS_r° È DI SEGNO > 0 SE N° MOL. GASSOSE AUMENTA.

ΔS_r° È " " < 0 SE " " " " DIMINUISCE.

SE IL NUMERO DI MOL. DI GAS NON VARIA SI PUÒ PREVEDERE LA VARIAZIONE COME AUMENTO O DIMINUIZIONE DELLA LIBERTÀ DI MOVIMENTO, MA QUESTO MODO È MOLTO APPROSSIMATIVO E NON SEMPRE EFFICACE.

PER L'ENTROPIA IN QUANTO FUNZIONE DI STATO VALE LA LEGGE DI HOSS:

$$\Delta S_r^\circ = \sum \Delta S^\circ_{\text{PRODOTTI}} - \sum \Delta S_r^\circ_{\text{REAGENTI}}$$

VARIAZIONE DI ENTROPIA DELL'AMBIENTE:

PARTENDO DALLA 2° LEGGE DELLA TERMODINAMICA:

$$\Delta S_{\text{U}} = \Delta S_{\text{SIST}} + \Delta S_{\text{AMB}} \geq 0$$

SE L'ENTROPIA DEL SISTEMA DIMINUISCE QUELLA DELL'AMBIENTE DEVE PER FORZA AUMENTARE A MISURA MAGGIORE IN MODO CHE $\Delta S_{\text{UNIVERSO}}$ SIA > 0

L'AMBIENTE È UN ENORME SERBATOIO DI CALORE CHE NON VARIA LA SUA TEMPERATURA SE IL SISTEMA ACQUISTA O CÈDE CALORE.

L'AMBIENTE PRENDE PARTE ALLE REAZIONI IN 2 MODI:

TRASFORMAZIONI ESOTERMICHE: IL CALORE CEDUTO DAL SISTEMA È ASSORBITO

DALL'AMBIENTE $\rightarrow q_{\text{SIST}} < 0$, $q_{\text{AMB}} > 0$ $\Delta S_{\text{AMB}} > 0$

ΔG° È DATA DALLA SOMMA DI ΔH E ΔS IN CONDIZIONI STANDARD

ΔG HA PROPRIETÀ SIMILI A ΔH , INFATTI: - LO STATO STANDARD DI UN ELEMENTO HA $\Delta G_f^\circ = 0$

- I COEFFICIENTI STECHIOMETRICI INFLUENZANO ΔG
- SE SI INVERTE UNA REAZIONE SI CAMBIA IL SEGNO DI ΔG .

RAPPORTO TRA ΔG ED IL LAVORO:

PER UNA REAZIONE SPONTANEA ΔG RAPPRESENTA LA QUANTITÀ MASSIMA DI LAVORO CHE IL SISTEMA PUÒ COMPIRE: $\Delta G = -W_{\text{MAX, SISTEMA}}$

PER UNA REAZIONE NON SPONTANEA ΔG È LA QUANTITÀ DI LAVORO MINIMA CHE DEVE ESSERE FORNITA AFFINCHÉ LA REAZIONE POSSA AVVENIRE.

LA QUANTITÀ MASSIMA DI LAVORO SI OTTIENE SOLO SE IL COMPIUTO REVERSIBILE, OVERO IN INFINITI STATI DI EQUILIBRIO SUCCESSIVI UNO ALL'ALTRO; IN TUTTI GLI ALTRI CASI IL LAVORO COMPIUTO È MINORE DI ΔG .

W_{MAX} SI HA SOLO IN TRASFORMAZIONI IDEALI!

L'ENERGIA LIBERA NON UTILIZZATA PER COMPIERE LAVORO SI MANIFESTA SOTTO FORMA DI CALORE.

QUESTO RIASSUNTO 3 ENUNCIATI FORNITI DAL SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA.

1° LORD KELVIN: NON È POSSIBILE REALIZZARE UNA TRASFORMAZIONE CICLICA CHE CONVERTA TUTTO IL CALORE FORNITO AL SISTEMA IN LAVORO

2° CLAUSIUS: NON È POSSIBILE TRASFERIRE CALORE DA UN CORPO PIÙ FREDDO AD UNO PIÙ CALDO (DA TEMPERATURA PIÙ BASSA PRENDERE CALORE PER INNALZARE LA TEMPERATURA AD UN CORPO CON TEMPERATURA PIÙ ALTA)

3° RENDIMENTO: IL RENDIMENTO DI UN SISTEMA NON PUÒ MAI ESSERE DEL 100% IN QUANTO NON COMPIE LAVORO REVERSIBILE.

PER TROVARE LA TEMPERATURA A CUI ΔG PASSA DA NEGATIVA A POSITIVA, O VICEVERSA, UGUAGLIAMO ΔG A 0 E RISOLVIAMO RISPETTO A T .

$$\Delta G = 0 \rightarrow \Delta H - T\Delta S = 0 \quad \Delta H = T\Delta S \rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$\Delta G = RT \log_e \frac{Q}{K} = RT \ln Q - RT \log_e K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \log_e K + (RT \log_e Q)$$

ALL'EQUILIBRIO IN CONDIZIONI STANDARD $\rightarrow$

$$\log_e 1 = 0$$

QUANDO IL SISTEMA NON È IN CONDIZIONI STANDARD:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log_e Q \quad \rightarrow \text{LA CONCENTRAZIONE NON È 1M}$$

ELETTROCHIMICA

CELLA GALVANICA: CELLA CHE SFRUTTA UNA REAZIONE SPONTANEA ($\Delta G < 0$) PER PRODURRE CORRENTE ELETTRICA. LA DIFFERENZA DI ENERGIA INTERNA TRA REAGENTI E PRODOTTI È CONVERTITA IN ENERGIA ELETTRICA.

IL SISTEMA COMPIE LAVORO SULL'AMBIENTE.

CELLA ELETTROLITICA: CELLA CHE SFRUTTA L'ENERGIA ELETTRICA PER FAR AVVENIRE REAZIONI NON SPONTANEE ($\Delta G > 0$). L'ENERGIA CEDUTA AI REAGENTI VIENE UTILIZZATA PER CREARE PRODOTTI CON ENERGIA INTERNA PIÙ ALTA.

L'AMBIENTE COMPIE LAVORO SUL SISTEMA.

NUOVE CELLE GALVANICHE: 2 REAGENTI VENGONO SEPARATI FISICAMENTE E COLLEGATI AD UN CIRCUITO ESTERNO, IN MODO TALE CHE POSSA AVVENIRE LO SCAMBIO DI ELETTRONI.

I COMPONENTI DI OGNI REAZIONE SONO SEPARATI FISICAMENTE IN SEMICELLE, COSTITUITE

DIREZIONE CONCENTRAZIONE

I POTENZIALI STANDARD SONO SCRITTI SEMPRE NEL VERSO DELLA RIDUZIONE, ANCHE SE IN UNA DELLE 2 SEMICELLE AVVIENE L'OSSIDAZIONE.

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{CATODO}} - E^{\circ}_{\text{ANODO}}$$

I POTENZIALI STANDARD SONO UTILISSIMI PER DETERMINARE IN UNA CELLA L'OSSIDANTE (CHI SI RIDUCE) ED IL RIDUCENTE (CHI SI OSSIDA).

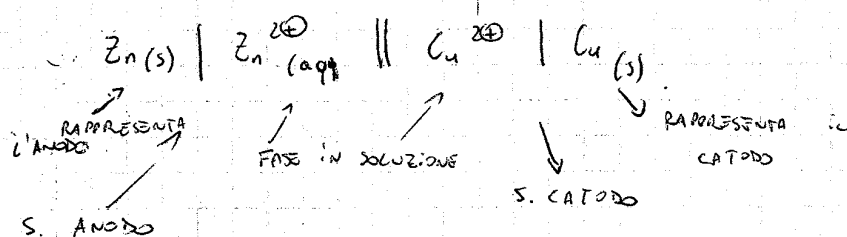
PIÙ IL VALORE DI E° È ALTO (MENO NEGATIVO) E PIÙ LA REAZIONE TENDE AD AVVENIRE NEL SENSO IN CUI È SCRITTA.

N.B.

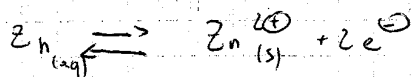
TUTTI I VALORI DI E° SONO RELATIVI AL POTENZIALE STANDARD AD IDROGENO.

LE SEMIREAZIONI SONO TUTTE SCRITTE COME EQUILIBRI, E QUANDO IL CIRCUITO È APERTO SI PUÒ IMMAGINARE CHE SI SIA UNA REAZIONE DI EQUILIBRIO TRA LE FASI NELLE SEMICELLE.

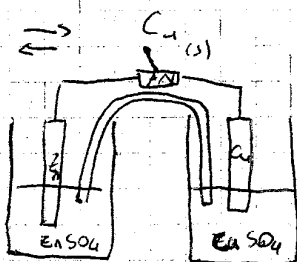
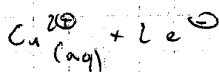
Es.



SEMIREAZIONE ANODICA



SEMIREAZIONE CATTODICA



ALLA CHIUSURA DEL CIRCUITO AVVIENE IL PASSAGGIO DI ELETTRONI E L'EQUILIBRIO TRA FASI VIENE MENO.

$\log_e \frac{Q}{K}$ DESCRIVE L'ANDAMENTO DELLA REAZIONE DI EQUILIBRIO, INFATTI:

$$\frac{Q}{K} > 1 \rightarrow Q > K$$

SE IL QUOZIENTE DI REAZIONE È MAGGIORE DELLA COSTANTE DI EQUILIBRIO SIGNIFICA CHE LA REAZIONE DEVE AVANZARE VERSO I REAGENTI.

$$\text{PERCIÒ } \log_e \frac{Q}{K} > 0$$

SE $\frac{Q}{K} < 1$ $K > Q$ LA REAZIONE DEVE AVANZARE VERSO I PRODOTTI.

$$\text{PERCIÒ } \log_e \frac{Q}{K} < 0$$

SE $Q = K$ SI HA L'EQUILIBRIO.

$$\Delta G = RT \log Q - RT \log K$$

IN CONDIZIONI STANDARD TUTTE LE CONCENTRAZIONI SONO UGUALI: 1 M PER LE SOLUZIONI O A 1 mol per i GAS, PERCIÒ $Q = 1$, $\log_e Q = 0$

$$\Delta G^\circ = -RT \log K$$

SOSTITUENDO NEGLI EQUAZIONE E RISOLVENDO RISPETTO A ΔE :

$$-RT \log_e K = -nF \Delta E^\circ$$

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

PERCIÒ PER ANALOGIA DALL'ENERGIA LIBERA

$$\Delta \tilde{G} = \Delta E^\circ + \frac{RT}{nF} \log_e Q$$

QUESTA FORMULA DERIVA DA:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log_e Q \quad \text{DA CUI:}$$

REGOLA:

CHI SI OSSIDA PIÙ FACILMENTE (AGENTE RIDUCENTE PIÙ FORTE) OUNERO CHI HA POTENZIALE PIÙ NEGATIVO, REAGISCE ALL'ANODO, CHI HA POTENZIALE PIÙ POSITIVO, OUNERO CHI SI RIDUCE PIÙ FACILMENTE REAGISCE AL CATODO.

È MOLTO DIFFICILE STABILIRE OSSIDANTE E RIDUCENTE IN UNA CELLA A SALI FUSI, IN QUANTO NON SI PUÒ FARE RIFERIMENTO A VALORI DI POTENZIALI STANDARD, RECH NON CI SONO IONI IN SOLUZIONE A CUI I POTENZIALI STANDARD SONO RIFERITI; BISOGNA ANCHE UTILIZZARE LE CONOSCENZE IN FATTO DI PROPRIETÀ PERIODICHE.

$$P_{\text{solvente}} = X_{\text{solvente}} \cdot P_{\text{solvente}}^{\circ}$$

Siccome in una soluzione la pressione di vapore è sicuramente inferiore alla pressione del solvente puro ci spieghiamo questo con le frazioni molari:

$$X_{\text{solvente}} + X_{\text{soluto}} = 1$$

$$X_{\text{solvente}} = 1 - X_{\text{soluto}}$$

$$P_{\text{solvente}} = X_{\text{solvente}} \cdot P_{\text{solvente}}^{\circ} = (1 - X_{\text{soluto}}) \cdot P_{\text{solvente}}^{\circ}$$

$$P_{\text{solvente}} = P_{\text{solvente}}^{\circ} - X_{\text{soluto}} \cdot P_{\text{solvente}}^{\circ}$$

INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO: LA TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE DI UN SOLVENTE PURO È SEMPRE INFERIORE RISPETTO A QUELLA DI UNA SOLUZIONE, QUESTO PERCHÉ L'EBOLLIZIONE AVVIENE QUANDO LA TENSIONE DI VAPORE È UGUALE ALLA PRESSIONE ESTERNA, E OVVIAMENTE UNA SOLUZIONE A PARITÀ DI TEMPERATURA HA SEMPRE UNA TENSIONE DI VAPORE MINORE RISPETTO AL SOLVENTE PURO.

DAL PUNTO DI VISTA QUANTITATIVO L'INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO È DIRETTAMENTE PROPORZIONALE ALLA MOLALITÀ:

$$\Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \cdot m$$

DOVE LA COSTANTE DI PROPORZIONALITÀ È DETTA K_{eb} EBULLIOSCOPICO MOLALE.

ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO: $\Delta T_{\text{cr}} = K_{\text{cr}} \cdot m$

PRESSIONE OSMOTICA: $\Pi = M \cdot RT \rightarrow \frac{n_{\text{soluto}}}{V_{\text{soluzione}}} \cdot RT$

TUTTE LE PROPRIETÀ COLLEGATIVE DIPENDONO DAL NUMERO DI PARTICELLE DI SOLUTO.

IL SOLUTO PERTURBA L'EQUILIBRIO E LA SOLUZIONE SI COMPORTA SECONDO IL PRINCIPIO DI LE-CHATELIER PER CERCARE DI RIPRISTINARLO.