



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 514

DATA: 10/04/2013

A P P U N T I

STUDENTE: Serra

MATERIA: Chimica + Es.

Prof. Francia

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

La chimica è la scienza che studia le trasformazioni subite dalla materia e l'energia associata ad esse.

LA SOSTANZA è un'assemblatura di materia con composizione fissa e definita. Ogni sostanza ha determinate proprietà fisiche e chimiche.
[es. l'acqua è una sostanza; le corne e l'aria non sono sostanze, bensì una miscela di sostanze.]

LA MATERIA

La chimica opera su 3 livelli: - MACROSCOPICO (ciò che vediamo)
- MICROSCOPICO (elementi che costituiscono la materia macroscopica)
- SIMBOLICO (combinazione e livello di formule delle sostanze)

La materia appare sotto 3 stati di aggregazione che sono continuamente fissi non definiti: [La differenza sta nella disposizione degli atomi all'interno delle molecole]

- Stato SOLIDO → Allo stato solido gli atomi non si spostano molto l'uno dall'altro
- * Stato LIQUIDO → Allo stato liquido ce. maggiori libertà e i legami sono meno stretti
- * Stato GASSOSO → Allo stato gassoso gli atomi sono molto più liberi e hanno più libertà di movimento.

Gli atomi hanno sempre un'oscillazione, ed, aumentando della temperatura, aumenta l'oscillazione dell'atomo.

* I GAS e i vapori insieme vengono definiti FLUIDI

La differenza dei liquidi tra gli atomi è secondo degli spazi vuoti che i liquidi si adattano alla forma del recipiente che li contiene, mentre i gas ne occupano tutto il volume.

- PASSEGGI DI STATO:**
- da SOLIDO → a LIQUIDO = fusione
 - da LIQUIDO → a GASSOSO = evaporazione e ebullizione
 - da GASSOSO → a LIQUIDO = condensazione
 - da LIQUIDO → a SOLIDO = solidificazione
 - da SOLIDO → a GASSOSO = sublimazione
 - da GASSOSO → a SOLIDO = bruciamento

PROPRIETÀ FISICHE:

Le proprietà fisiche sono quelle che una sostanza presenta di per sé senza aver interagito o aver subito trasformazioni in un'altra sostanza. Sono per esempio:

- MASSA
- CALORE
- TEMPERATURA DI FUSIONE
- TEMPERATURA DI EBULLIZIONE
- DUREZZA
- DENSITÀ
- CONDUCTIVITÀ
- STATO DI AGGREGAZIONE

es. facendo bollire l'acqua (H₂O) dallo stato liquido e gassoso rimane H₂O

PROPRIETÀ INTENSIVE

(es. densità, pressione) sono quelle che non dipendono dalla quantità di sostanza presa in considerazione.

N.B. Non è necessariamente vero che dalla relazione di due proprietà di un fluido ne scaturisca una delle stesso tipo: per esempio la densità - proprietà intensiva - è data dal rapporto tra la massa e il volume - entrambi proprietà estensive.

Le proprietà intensive non rappresentano comunque dei valori invariabili (x es. la densità cambia a differenti condizioni di temperatura e pressione)

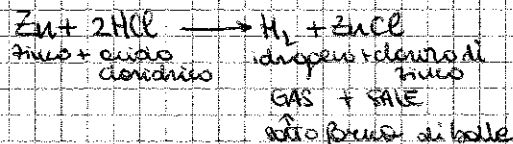
es. H₂O $d_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3$ liquido $d_{H_2O} = 0,92 \text{ g/cm}^3$ solido

PROPRIETÀ CHIMICHE:

Le proprietà chimiche sono quelle che una sostanza presenta quando si trasforma o interagisce con altre sostanze. Sono per esempio:

- INFAMMABILITÀ
- CORROSIVITÀ
- REATTIVITÀ OSSIGENI

es. immergendo dello zinco nell'acido, esso intralleva i numeri delle bollicine, in seguito si volatilizza.



PROPRIETÀ ESTENSIVE

(es. massa, volume) sono quelle che dipendono dall'estensione della sostanza che da quale le si prende in considerazione

NEL XIX secolo si è dimostrato che l'atomo ha una struttura interna, cioè è composto da particelle subatomiche. Queste sono moltissime, ma le più importanti per le reazioni chimiche sono 3:

- gli ELETTRONI (di carica negativa, servono a formare la corteccia esterna dei protoni)
- I NEUTRONI (di carica neutra, costituiscono il nucleo insieme ai protoni)
- I PROTONI (di carica positiva, costituiscono il nucleo insieme ai neutroni)

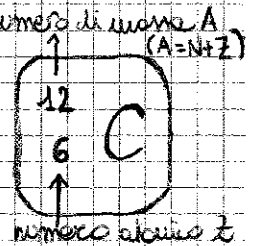
Rispetto alle dimensioni del nucleo, gli elettroni occupano uno spazio molto più grande (come se il nucleo fosse una biglia rispetto a una stanza)

DIAMETRO OCCUPATO DAL NUCLEO 10^{-14} m, SPAZIO OCCUPATO DAGLI ELETTRONI 10^{-9} m

Il peso dell'atomo è però concentrato nel nucleo che costituisce il 99,97% della massa atomica, benché occupi un volume piccolissimo.

Il numero di protoni nel nucleo si chiama NUMERO ATOMICO, Z.

Z determina le proprietà chimiche di un atomo e l'identità di un elemento. Tutti gli atomi di uno stesso elemento hanno lo stesso Z ed è anche vero il contrario: cioè che ogni atomo nell'universo che ha quel determinato numero di protoni corrisponde a quel determinato elemento.



Ad eccezione dell'idrogeno, che contiene 1 protone e nessun neutrone, tutti i nuclei atomici contengono protoni e neutroni - da questo si può determinare solo conoscendo il numero dei neutroni.

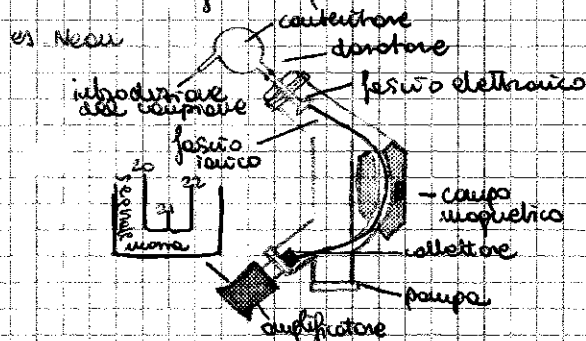
Il numero di massa, A è il numero di protoni e neutroni (nucleoni) presenti nell'atomo. A non tutti gli elementi capita però di avere più di un numero di massa, portandoci allora ai ISOTOPi.

Gli ISOTOPi sono atomi con lo stesso Z, ma differente A. Gli isotopi di uno stesso elemento hanno identiche proprietà chimiche, ma possono variare in alcune proprietà fisiche, come la densità e la radioattività.

es. l'idrogeno ha 3 isotopi: ^1_1H (proteina in natura 99,98%), ^2_1H (deuterio (anche diacato)) 0,015%, ^3_1H (trizio (anche diacato)) tracce

l'elio ha 2 isotopi ^3_2He ^4_2He oppure il Carbonio ne ha 4.

de massa degli isotopi si determinano con lo spettrometro di massa.



Riferisce più alle miscele dello spettrometro rappresenta una precisa mappatura di quelli isotopi.

PROBLEMA SUGLI ISOTOPi:

l'oro ha due isotopi naturali ^{197}Au e ^{199}Au con masse atomiche pari a: 196,966569 u e 198,967863 u. de massa atomica media dei due isotopi è pari a 197,224 u. Calcolare l'abbondanza naturale dei due isotopi del Au.

$$\begin{cases} 196,966569x + 198,967863y = 197,224 \\ x + y = 1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x = 1 - y \\ 196,966569(1 - y) + 198,967863y = 197,224 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 196,966569 - 196,966569y + 198,967863y = 197,224 \\ x = 1 - y \end{cases}$$

$$\begin{cases} y = 0,24243125 \\ x = 0,75756875 \end{cases}$$

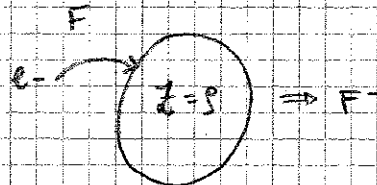
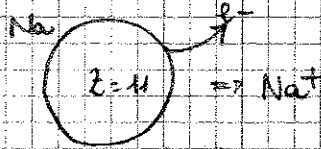
^{197}Au presente in natura al 75,76%
 ^{199}Au presente in natura al 24,24%

MOLECOLE E IONI

Molti elementi entrano in natura come molecole, cioè aggregati di due o più atomi in una disposizione definita e sono tenuti insieme da forze chimiche (legami). Una molecola può contenere due atomi dello stesso elemento (es. H_2 , O_2 , I_2 , Br_2) e due o più atomi di elementi diversi (es. H_2O , NH_3).

Uno ione è un atomo o un gruppo di atomi che possiede carica positiva o negativa. Il numero di protoni nel nucleo rimane lo stesso durante le trasformazioni chimiche, ma gli elettroni possono essere ceduti e acquistati.

CATIONE: è uno ione con carica positiva. ANIONE: è uno ione con carica negativa.



Per semplicità si è soliti indicare la carica degli ioni in termini di unità fondamentale di carica dell'elettrone e^- .

Molti atomi possono perdere o acquistare più di un elettrone, con pochissime eccezioni, i metalli tendono a formare cationi (e cedono elettroni), e i non metalli tendono a formare anioni (od acquistare elettroni).

Il I gruppo ha una tendenza a formare cationi monovalenti, il II gruppo a formare cationi bivalenti, il III gruppo a formare cationi trivalenti, il IV gruppo a formare anioni tetravalenti, il V gruppo a formare anioni pentavalenti, il VI gruppo a formare anioni esavalenti, il VII gruppo a formare anioni esavalenti, il VIII gruppo a formare anioni esavalenti, il IX gruppo a formare anioni esavalenti, il X gruppo a formare anioni esavalenti, il XI gruppo a formare anioni esavalenti, il XII gruppo a formare anioni esavalenti, il XIII gruppo a formare anioni esavalenti, il XIV gruppo a formare anioni esavalenti, il XV gruppo a formare anioni esavalenti, il XVI gruppo a formare anioni esavalenti, il XVII gruppo a formare anioni esavalenti, il XVIII gruppo a formare anioni esavalenti, il XIX gruppo a formare anioni esavalenti, il XX gruppo a formare anioni esavalenti, il XXI gruppo a formare anioni esavalenti, il XXII gruppo a formare anioni esavalenti, il XXIII gruppo a formare anioni esavalenti, il XXIV gruppo a formare anioni esavalenti, il XXV gruppo a formare anioni esavalenti, il XXVI gruppo a formare anioni esavalenti, il XXVII gruppo a formare anioni esavalenti, il XXVIII gruppo a formare anioni esavalenti, il XXIX gruppo a formare anioni esavalenti, il XXX gruppo a formare anioni esavalenti.

COMPOSTI IONICI E MOLECOLARI

Un composto è ionico se c'è una ripartizione ordinata di ioni es. $Na^+ Cl^-$.
 Un composto è molecolare se c'è un ammassato di molecole e ogni molecola è e si divide e riesce a individuare le unità discrete. es. molecola di metano CH_4 .

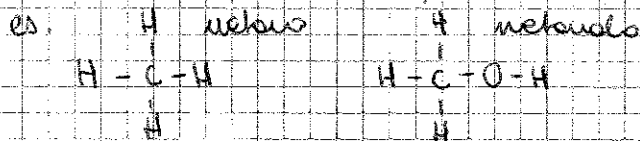


FORMULE CHIMICHE

Le formule chimiche servono per esprimere la composizione delle molecole e dei composti in termini di simboli chimici.

- **FORMULA MOLECOLARE** (o **BREVETTES**) indica il numero esatto di atomi di ogni elemento nella più piccola unità di sostanza (in altre parole atomi in peso, ma non come loro collegamenti). es. CH_4 - metano.

- **FORMULA DI STRUTTURA** indica come gli atomi in una molecola sono legati l'uno all'altro.



Con i modelli molecolari si possono rappresentare anche geometricamente le forme molecolari (con il metodo "ball and stick" e con il metodo "space filling") e le molecole una loro struttura stereochimica per cui gli angoli di legame $H-C-H$ non sono di 90° bensì di $109,5^\circ$.

Si conosce la massa molecolare dell'acqua ossigenata e si sa, oltre una mole di acqua per 18 g e contiene $6,022 \cdot 10^{23}$ molecole d'acqua.

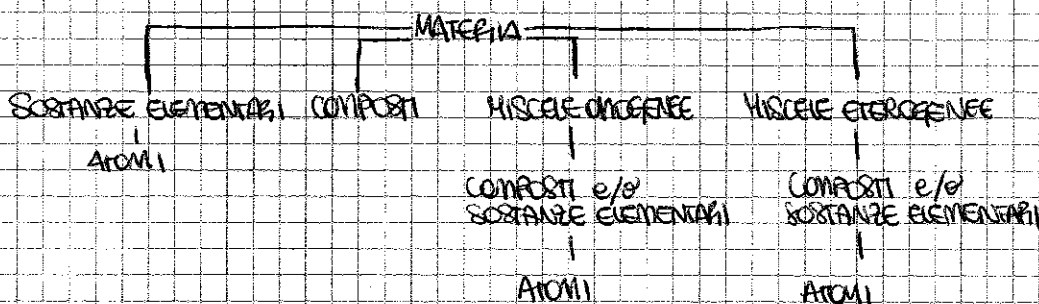
Problema: Quante moli di metano sono presenti in 6,07 g e a quante molecole corrispondono?

$$CH_4 = 12 + 4 \cdot 1 = 16 \text{ u} = 16 \text{ g/mol}$$

$$n_{CH_4} = \frac{6,07 \text{ g}}{16 \text{ g/mol}} = 0,379 \text{ mol}$$

$$\text{numero di molecole di } CH_4 = 0,379 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 2,284 \cdot 10^{23} \text{ molecole}$$

LA MATERIA



Le miscele non vanno mai confuse con i composti. Per esempio l'aria è una miscela in quanto gli elementi che la compongono non interagiscono tra loro e quindi conservano le proprie, anche le leghe sono miscele, e molti minerali.

* MISCELE OMOGENEE: Si parla di miscela omogenea in presenza di una composizione uniforme cioè quando è costituito da una sola fase (per fare l'esempio una porzione di molecole che presenta in ogni punto proprietà costanti).

** MISCELE ETEROGENEE: Si parla di miscela eterogenea in presenza di un sistema contenente più fasi fisicamente distinte le une dalle altre.

In generale una miscela è un gruppo di due o più sostanze mescolate fisicamente. Diversamente da un composto i componenti della miscela possono variare nei loro rapporti di massa, una miscela non avendo una composizione fissa, non è una sostanza.

- 1) Una miscela ha proprietà simili a quelle dei suoi componenti.
- 2) Una miscela può essere separata nei suoi componenti mediante metodi fisici (composti, no).

* Un esempio di miscela omogenea è la soluzione che si ottiene mescolando tra loro due o più sostanze solubili l'una nell'altra fino a quando non si raggiunge il limite di solubilità.

** Un esempio di miscela eterogenea si ottiene quando si mescolano sostanze insolubili o quando in una soluzione si supera il limite di solubilità.

- **NOMENCLATURA**: è l'insieme delle regole per dare un nome ad ogni composto chimico in modo da poterlo identificare senza ambiguità.

Esiste un organismo internazionale, la IUPAC, che si occupa di definire delle regole per dare il nome ai composti chimici, ma in realtà esistono 3 tipi di nomenclature comunemente usate:

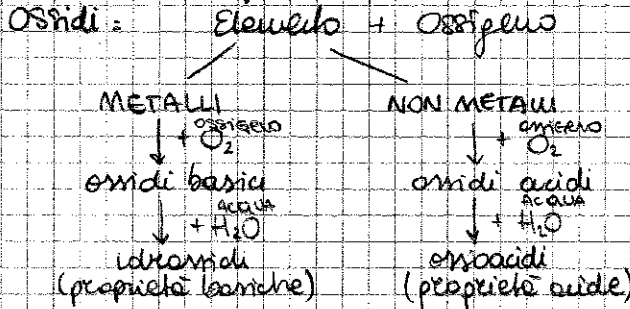
- NOMENCLATURA IUPAC
- NOMENCLATURA TRADIZIONALE
- NOMENCLATURA STOCKS

• I composti più comuni hanno NOMI RITENUTI, che non seguono nessun tipo.

es. H_2O = ACQUA NH_3 = AMMONIACA

COMPOSTI CON L'OSSIGENO

• Nomenclatura degli ossidi e derivati.



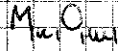
N.B. per la IUPAC sono tutti ossigeni per la TRADIZIONALE si distingue tra ossidi e acidi e per se l'elemento si combina con l'ossigeno prende più numeri di ossidazione.

* PER LA IUPAC si applicano prefissi moltiplicativi davanti al nome dell'elemento e al fine per indicare il numero di atomi di elemento e ossigeno presenti nella formula.

** PER LA TRADIZIONALE si usano i suffissi per indicare il numero di ossidazione dell'elemento.

OSSIDI BASICI = metallo + ossigeno

formula generale



M = metallo
O = ossigeno

|n| = n.o. ossigeno
|m| = n.o. metallo

• nella formula si scrive prima il metallo, poi l'ossigeno

es. CaO

• una volta detto il nome diciamo prima "ossido" poi l'elemento

es. ossido di calcio

REGOLA GENERALE

• Solitamente in tutte le formule si scrive prima l'elemento più a sinistra della tavola periodica

NOMENCLATURA TRADIZIONALE: Se l'elemento che si combina con l'ossigeno ha due u.o., l'ossido dell'elemento del suo u.o. inferiore prende la dicitura -oso e l'ossido dell'elemento del suo u.o. superiore prende la dicitura -ico.

NOMENCLATURA IUPAC: si legge la parola "ossido" preceduta da un opportuno prefisso moltiplicativo (uno, due, tre, quattro, cinque, sei, sette, otto, nove, dieci) e poi il nome dell'altro elemento anch'esso preceduto da un opportuno prefisso moltiplicativo.

NOMENCLATURA STOCKS: in questo caso si dice il nome dell'elemento diverso dall'ossigeno seguito dai suffissi in parentesi tonda, il numero romano.

es.	Elementi	Formula	Tradizionale	IUPAC	Stock
	H(I) O(II)	H_2O	ossido di idrogeno	ossido di diidrogeno	ossido di idrogeno
	Ca(II) O(II)	CaO	ossido di calcio	ossido di calcio	ossido di calcio
	Fe(II) O(II)	FeO	ossido ferroso	ossido di ferro	ossido di ferro (II)
	Fe(III) O(II)	Fe_2O_3	ossido ferrico	triossido di diferro	ossido di ferro (III)
	Cu(I) O(II)	Cu_2O	ossido rameoso	ossido di dicu	ossido di rame (I)
	Cu(II) O(II)	CuO	ossido rameico	ossido di cu	ossido di rame (II)

SCHEMI:

* IUPAC	1 (mono) -	5 penta -	* TRADIZIONALE	+ per	lico
	2 di -	6 esa -		u.o. elemento	-ico
	3 tri -	7 sette -		- ipo -	-oso
	4 tetra -	8 otto -			

IDROSSIDI: Ossidi basici + acqua

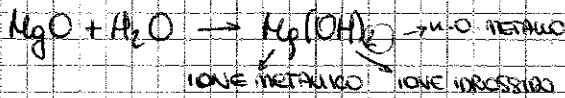
formula generale $M(OH)_m$ $M = \text{metallo}$ $H = \text{idrogeno}$
 $O = \text{ossigeno}$ $m = \text{u.o. del metallo}$

- si generano dagli ossidi dei metalli per reazione con l'acqua
- si scrivono mettendo il metallo seguito da tanti gruppi OH quanto è il numero di ossidi che il metallo, nella sequenza metallo-ione idrossido
- si possono quindi definire come composti formati dal metallo e da OH (ione idrossido)

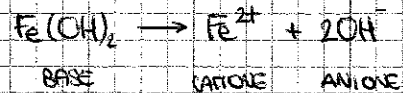
Gli idrossidi sono solitamente solidi, sono sostanze definite e stabilizzate perché in acqua si dissolvono in ioni

es.	TRADIZIONALE	IUPAC
$NaOH$	idrossido di sodio (soda caustica)	idrossido di sodio
KOH	idrossido di potassio	idrossido di potassio
$Mg(OH)_2$	idrossido di magnesio	diidrossido di magnesio
$Al(OH)_3$	idrossido di alluminio	triidrossido di alluminio
$Fe(OH)_2$	idrossido ferroso	diidrossido di ferro
$Fe(OH)_3$	idrossido ferrico	triidrossido di ferro
$Sn(OH)_2$	idrossido stannoso	diidrossido di stagno
$Sn(OH)_4$	idrossido stannico	tetraidrossido di stagno

COME SI FORMANO GLI IDROSSIDI:
 per reazione di ossidi basici con acqua



DISSOCIAZIONE DEGLI IDROSSIDI
 gli idrossidi poco elettroliti, si dissolvono in ioni in acqua:



OSSOACIDI: Ossidi acidi (ossidrilici) + acqua

formula generale $H_n XO_m$ $H = \text{idrogeno}$
 $X = \text{non metallo}$
 $O = \text{ossigeno}$

- si generano dalle ossidrilici per reazione con l'acqua
- il numero di atomi si ricava dalla formula degli atomi contenuti in una molecola di ossido acido più quelli contenuti in una (o più) molecole d'acqua

Nella NOMENCLATURA TRADIZIONALE: scrivere la parola "acido" seguita dalla radice del nome del non metallo più la desinenza -oso, -ico e seconda delle valenze più alte e più basse del non metallo

Nella NOMENCLATURA IUPAC: uso il suffisso -ico per tutti, o prefisso di nome del non metallo e il numero di atomi di ossigeno

	TRADIZIONALE	IUPAC
$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$	acido carbonico	acido triossocarbonico
$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$	acido solforoso	acido triossosolfurico
$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	acido solforico	acido tetraossosolfurico
$Cl_2O + H_2O \rightarrow 2HClO$	acido ipocloroso	acido ossoclorico
$Cl_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HClO_2$	acido cloroso	acido diossoclorico
$Cl_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HClO_3$	acido clorico	acido triossoclorico
$Cl_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HClO_4$	acido perclorico	acido tetraossoclorico

IONI NEGATIVI - aioni

- Ioni negativi si ottengono dagli acidi togliendo gli atomi di idrogeno e ponendo tutte cariche negative quindi sono gli idrogeni che sono stati tolti
- NOME: lo parola, ione seguito dal nome del non metallo in cui al posto dei suffissi -idrico, -oso e -ico, sono stati posti rispettivamente i suffissi -idrico, -oso e -ato.

SUFFISSI dell'acido	Suffisso dello ione
-IDRICO	-IDRICO
-OSO	-OSO
-ICO	-ATO

es.

ACIDO

HCl	acido cloridrico
H ₂ S	acido solfidrico
HNO ₂	acido nitroso
HNO ₃	acido nitrico
H ₂ SO ₄	acido solforico
H ₃ PO ₄	acido fosforico (orto)
H ₄ As ₂ O ₇	acido arsenico

IONE NEGATIVO

Cl ⁻	ione cloruro
S ²⁻	ione solfuro
NO ₂ ⁻	ione nitrito
NO ₃ ⁻	ione nitrato
SO ₄ ²⁻	ione solfato
PO ₄ ³⁻	ione ortofosfato
AsO ₄ ³⁻	ione arsenato

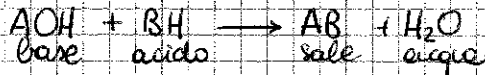
altri aioni:

H ⁻	ione idruro	S ²⁻	ione solfuro	N ³⁻	ione nitruro
I ⁻	ione ioduro	B ³⁻	ione boruro		
O ²⁻	ione ossido	P ³⁻	ione fosforo		

SALI = per i sali conviene usare la nomenclatura tradizionale!

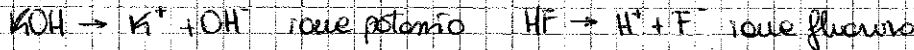
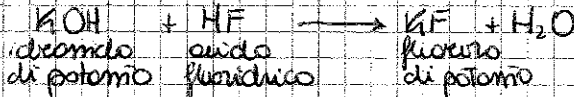
Composto: metallo + non metallo

OSSIDO BASICO	ANIDRIDE
IDROSSIDO	ACIDO
METALLO STESSO	NON METALLO STESSO



Reazione di neutralizzazione: $A^{x+} + B^{y-} \rightarrow A_y B_x$

Nomenclatura: si ricorre dal nome dell'acido seguito dal nome del catione, ottenuti dalla dissociazione dei composti del non-metallo e del metallo



es.

IONE NEGATIVO	IONE POSITIVO	SALE	NOM. TRADIZIONALE
Cl ⁻	Ca ²⁺	CaCl ₂	cloruro di calcio
NO ₂ ⁻	Al ³⁺	Al(NO ₂) ₃	nitrito di alluminio
SO ₄ ²⁻	Su ⁴⁺	Su(SO ₄) ₂	solfato stannico
CO ₃ ²⁻	Fe ³⁺	Fe ₂ (CO ₃) ₃	carbonato ferroso
S ²⁻	Zn ²⁺	ZnS	solfuro di zinco
PO ₄ ³⁻	Su ²⁺	Su ₃ (PO ₄) ₂	ortofosfato stannoso
ClO ₂ ⁻	Ba ²⁺	Ba(ClO ₂) ₂	ossiborato di bario

PRINCIPIO DI LAVOISIER

Nelle trasformazioni chimiche la somma delle masse dei reagenti è uguale alla somma delle masse dei prodotti.

↳ LA MATERIA NON SI CREA, NE SI DISTRUGGE, SI TRASFORMA.

Per questo motivo ogni reazione chimica va bilanciata (in una reazione deve avere lo stesso numero di atomi d'atomo a destra e a sinistra).

Prima della formulazione del principio di Lavoisier si pensava che nelle reazioni chimiche si fosse avuta una perdita o un'acquisizione di massa in quanto non si teneva conto delle sostanze aciforose difficilmente determinabili in massa.

Per esempio: $\text{LEGNO} + \text{CARBONE} \rightarrow \text{CENERE} + \text{ANIDRIDE CARBONICA}$

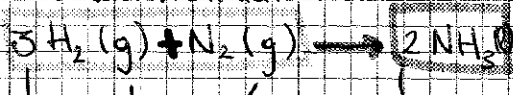
In questo caso avviene un'opportuna perdita di massa, cioè una perdita di massa del prodotto visibile.

oppure: $\text{MAGNESIO} + \text{CARBONE} \rightarrow \text{OSSIDI DI MAGNESIO}$

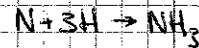
In questo caso avviene un'opportuna acquisizione di massa, cioè un'acquisizione di massa del prodotto visibile.

Lavoisier ha diviso le reazioni in modo da misurare sperimentalmente le parti del gas che si ossida e fuma.

LE REAZIONI CHIMICHE



NON SI PUÒ SCRIVERE:



● REAGENTI

● PRODOTTO / i

+ REAGISCE CON

→ PER FARE

Stato di aggregazione della sostanza

COEFFICIENTI STECHIOMETRICI

(g) = GAS

(l) = LIQUIDO

(s) = SOLIDO

(aq) = IN SOLUZIONE ACQUOSA

perché una reazione fa sempre riferire uno e come le sostanze esistenti in natura. In questo caso non l'idrogeno che è tutto solo sostanza bimolecolare quindi in natura lo troviamo solo come H_2 e N_2 .

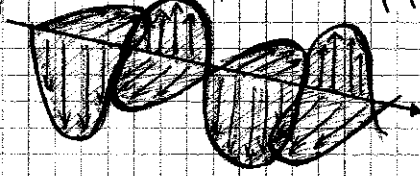
Il COEFFICIENTE STECHIOMETRICO indica le molecole e le moli da reazione in quindi letto: 3 molecole / moli di idrogeno reagiscono con 1 molecola di azoto per formare 2 molecole / moli di ammoniaca.

REGOLE PER BILANCIARE LE REAZIONI CHIMICHE.

- 1) Identificare tutti i reagenti e i prodotti e scrivere le loro corrette formule, rispettivamente, al loro sinistra e al loro destra dell'equazione.
- 2) Iniziale a bilanciare l'equazione partendo da un coefficiente in modo da avere lo stesso numero di atomi di ogni elemento su entrambi i lati dell'equazione. Si pensa cambiare i coefficienti non i termini. Comunque i coefficienti stechiometrici cambiano solo la quantità delle sostanze, mentre cambiare i pedici significa modificare l'identità della sostanza.
- 3) Controllare l'equazione bilanciata per essere sicuri di avere lo stesso numero totale di ciascun tipo di atomo su entrambi i lati dell'equazione.

LA RADIAZIONE ELETTROMAGNETICA

è un modo per studiare la struttura degli atomi e in modo indiretto, cioè attraverso lo studio delle interferenze tra la luce e la materia. Infatti gli atomi sottoposti a scarica elettrica emettono dei bagliori, sia luce e una forma di energia rappresentabile da un insieme di radiazioni costituite da onde elettromagnetiche che si propagano nello spazio sotto forma di campo elettrico e di campo magnetico oscillanti, tra di loro perpendicolari.

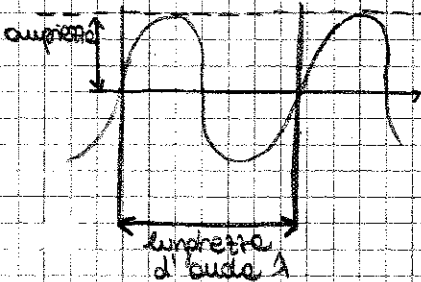


de grandezza che caratterizzano un'onda sono:

- λ : la lunghezza dell'onda, cioè la distanza tra due minimi o due massimi successivi ed è espressa in unità di lunghezza (m).
- ν : la frequenza che rappresenta il numero di onde che passano per un punto in un secondo ed è espressa in unità di tempo (tempo⁻¹), e il tempo è espresso in secondi e l'unità s⁻¹ viene definita hertz (Hz). La frequenza di un'onda dipende dalla lunghezza d'onda e dalla velocità di propagazione dell'onda, ν , secondo la relazione:

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

- l'ampiezza che rappresenta l'altezza di un massimo ed è indicativa dell'intensità dell'onda (la velocità della luce nel vuoto viene indicata con c).



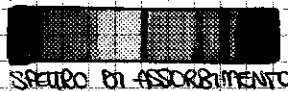
L'insieme delle radiazioni elettromagnetiche a diverse lunghezze d'onda costituisce lo spettro elettromagnetico, da luce visibile, cioè alla parte dello spettro elettromagnetico percepibile dall'occhio umano, che va da 400 nm a 700 nm, cioè dalla luce violetta alla luce rossa.

SPETTRI ATOMICI

Una sostanza eccitata emette delle radiazioni che, ponendo attraverso un prisma, vengono deviate in maniera differente e seconda della loro lunghezza d'onda. Raccogliendo le radiazioni su uno schermo e su un'ala di plastica si ottiene uno spettro manifesto. Invece se una sostanza viene fatta attraversare da un foglio di luce bianca, parte delle radiazioni viene assorbita e le rimanenti radiazioni formano così lo spettro in assorbimento.



SPETTRO DI EMISSIONE



SPETTRO DI ASSORBIMENTO

* se nello spettro non sono presenti righe si dice che è continuo

Ogni elemento produce un caratteristico spettro. Il più semplice è quello dell'idrogeno. * Il fatto che si osservino due righe spettrali distinte lascia intendere che l'elettrone può avere solo certe energie. L'interpretazione degli spettri atomici è impossibile senza il concetto di quantizzazione di energia introdotto nel 1900 da Planck.

Planck ipotizzò che l'energia dei singoli oscillatori elementari non fosse una grandezza continua ma discreta e che infatti fosse sempre multiplo di un certo valore, $h\nu$, dove ν è la frequenza e h è una costante, nota come costante di Planck. Il cui valore è $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s.

$E = h\nu$ A questo quanto elementare di energia, Planck dette il nome di QUANTO, per cui la sua teoria prese il nome di TEORIA DEI QUANTI.

Questa teoria fu dimostrata da Einstein e accettata universalmente dopo che Bohr ne servì per spiegare lo spettro dell'idrogeno atomico.

QUANTO / FOTONE: La più piccola quantità di energia che può essere assorbita o emessa sotto forma di onde elettromagnetiche.

Quando un foglio di luce monocromatica di frequenza abbastanza alta illumina una lamina metallica da questa lamina vengono emessi elettroni, che raggiungono l'elettrodo (A) e poi fluiscono nel circuito esterno. Il movimento degli elettroni (fotocorrente) costituisce una corrente elettrica (fotocorrente).

L'effetto fotoelettrico è una prova della natura corpuscolare della radiazione elettromagnetica.

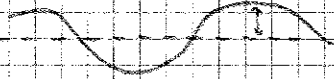
* Prima della spettroscopia, l'emissione e l'assorbimento della luce da parte degli atomi si facevano attraverso i saggi alla fiamma.

MODELLO ATOMICO DI SCHRODINGER E TEORIA QUANTISTICA

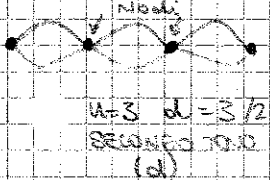
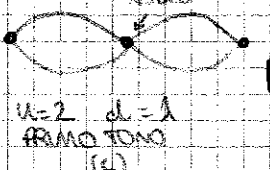
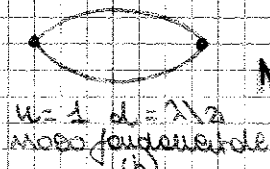
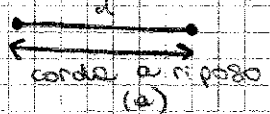
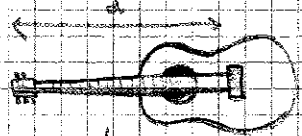
Anche se esistono molti tipi di onde, le leggi che ne regolano la propagazione sono sempre le stesse. Esistono onde progressive (circolari e lineari) e onde stazionarie. Per descriverle si può usare un'equazione differenziale EQUAZIONE D'ONDA.

In un'onda progressiva l'ampiezza dell'onda dipende dal tempo. In un'onda stazionaria esistono dei punti in cui l'ampiezza dell'onda è indipendente dal tempo. E' come se le impetose d'onda stazionarie fossero delle vibrazioni "quantizzate", la cui lunghezza d'onda delle varie vibrazioni è necessariamente un sottomultiplo intero della lunghezza della corda: $\lambda = \frac{d}{n}$. I punti in cui l'ampiezza d'onda è nulla sono definiti nodi e il loro numero è $n-1$. Anziché riferirsi si ottengono ammettendo n .

ESEMP. ONDA PROGRESSIVA



ONDA STAZIONARIA



N
 L
 M
 S

Il movimento dell'elettrone attorno al nucleo viene descritto da Schrödinger come un'onda stazionaria, per cui propone un'equazione d'onda che permette la rappresentazione l'onda associata all'elettrone. Esistono infinite funzioni d'onda ψ che sono possibili soluzioni dell'equazione di Schrödinger, ma sono accettabili solo quelle che soddisfano certe condizioni e sono definite autofunzioni.

Dato che il movimento dell'elettrone avviene in tre dimensioni, le soluzioni accettabili dell'equazione d'onda derivano dalla combinazione di tre costanti, dette NUMERI QUANTICI.

Il NUMERO QUANTICO n o NUMERO QUANTICO PRINCIPALE può assumere tutti i valori interi da 1 a $+\infty$.

$n = 1, 2, 3, \dots, \infty$

Esso determina il livello di energia dell'elettrone.

Il NUMERO QUANTICO l o NUMERO QUANTICO SECONDARIO (o azimutale), dipende da quello principale e può assumere tutti i valori interi compresi tra 0 e $n-1$.

$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$

Esso determina la forma dell'orbitale.

Il NUMERO QUANTICO m o NUMERO QUANTICO MAGNETICO, dipende dal numero quantico secondario l e può assumere tutti i valori interi compresi tra $-l$ e $+l$.

$m = -l, \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots, +l$

Esso determina l'orientazione dell'orbitale quando viene applicato un campo magnetico esterno.

EQUAZIONE DI SCHRODINGER:

$H\psi = E\psi$

ψ descrive la funzione delle coordinate x, y, z la posizione dell'elettrone nello spazio.

ψ^2 descrive la densità di probabilità di trovare l'elettrone in una certa posizione.

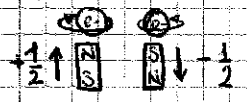
Questa equazione si può risolvere esattamente solo per il caso di isotropia. Per sistemi multi-elettronici si hanno solo soluzioni approssimate.

DIFFERENZA TRA ORBITA e ORBITALE:

L'orbita descrive una traiettoria precisa.

L'orbitale indica uno spazio in cui ho molta probabilità di trovare un elettrone.

Esiste poi il numero quantico di spin che descrive il comportamento del singolo elettrone. E' definito m_s e vale $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$.



Ogni funzione d'onda caratterizzata da tre numeri quantici, $\psi_{n,l,m}$, si dice chiamata ORBITALE e corrisponde a un determinato stato stazionario possibile per l'elettrone.

Per convenzione gli orbitali con $l=0$ sono indicati con la lettera s, con $l=1$ sono indicati con la lettera p, con $l=2$ sono indicati con la lettera d, con $l=3$ sono indicati con la lettera f.

CONFIGURAZIONE ELETTRONICA DEGLI ATOMI

La configurazione elettronica è la disposizione degli elettroni negli orbitali di un atomo neutro che si trova nel suo stato di minima energia.

Per costruire la configurazione bisogna seguire una serie di regole:

- **PRINCIPIO DI MINIMA ENERGIA o DI COSTRUZIONE - AUFBAU PRINZIP**
Ogni elettrone occupa l'orbitale disponibile a più bassa energia.

- **PRINCIPIO DI PAULI o DI ESCLUSIONE**

Non possono esistere in un atomo due elettroni con tutti e quattro i numeri quantici uguali (cioè vuol dire che in un orbitale possono coesistere al massimo due elettroni che differiscono per valore di m_s , avranno cioè spin opposti, gli elettroni in un orbitale devono essere o spin antiparalleli).

- **REGOLA DI HUND o PRINCIPIO DELLA MASSIMA MOLTEPLICITÀ**

La configurazione di minima energia di un atomo è quella che presenta il maggior numero di elettroni a spin paralleli.

Gli elettroni a più alta energia (elettroni esterni) vengono chiamati **ELETRONI DI VALENZA** che sono quelli impegnati nella formazione di legami. Gli altri elettroni costituiscono invece il **guscio interno** dell'atomo e vengono chiamati **ELETRONI INTERNI**.

Esempi: numero quantico principale

H \uparrow $1s^1$ ← numero di elettroni
Orbitale

He $\uparrow\downarrow$ $1s^2$

Li \uparrow $1s^2 2s^1$ oppure $[He] 2s^1$

Be $\uparrow\downarrow$ $1s^2 2s^2$ oppure $[He] 2s^2$

B \uparrow $1s^2 2s^2 2p^1$ oppure $[He] 2s^2 2p^1$

C $\uparrow\uparrow$ $1s^2 2s^2 2p^2$ oppure $[He] 2s^2 2p^2$

N $\uparrow\uparrow\uparrow$ $1s^2 2s^2 2p^3$ oppure $[He] 2s^2 2p^3$

O $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $1s^2 2s^2 2p^4$ oppure $[He] 2s^2 2p^4$

F $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $1s^2 2s^2 2p^5$ oppure $[He] 2s^2 2p^5$

Ne $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ $1s^2 2s^2 2p^6$ oppure $[He] 2s^2 2p^6$

Na \uparrow $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ oppure $[Ne] 3s^1$

* i gas nobili non hanno elettroni di valenza, in tutti gli altri elementi gli elettroni di valenza sono quelli esterni al gas nobile che li precede. Es. $Li = [He] 2s^1$
↑
elettrone di valenza

quanti:

1) Quali degli atomi hanno configurazione elettronica.

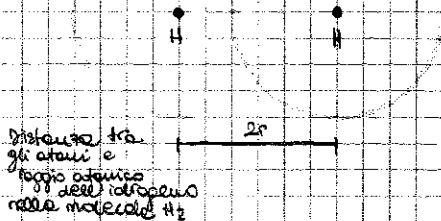
- a) $s^2 p^3$ X
- b) $s^2 p^5$ ✓
- c) s^2 X
- d) $s^2 p^6$ X
- e) $s^2 p^7$ X

2) Qual è il massimo valore del numero quantico l nel 4° periodo?

2

LE DIMENSIONI ATOMICHE

- Il volume atomico di un elemento può essere calcolato dividendo il suo peso atomico per la densità. Ma con calcolato il volume, è solo un'indicazione qualitativa delle dimensioni atomiche che, infatti la densità di un elemento dipende dalla temperatura e dalla sua struttura cristallina.
- I raggi atomici dei vari elementi possono essere calcolati misurando sperimentalmente le distanze tra i nuclei di due atomi uguali nei solidi o nelle molecole gassose.



- Per gli elementi dei gruppi principali, i raggi atomici aumentano procedendo dall'alto verso il basso lungo un gruppo e di sinistra verso destra lungo un periodo. Le variazioni delle dimensioni atomiche possono essere spiegate tenendo conto dell'attrazione che il nucleo esercita sugli elettroni e della repulsione reciproca che si verifica tra questi.
- Gli elementi delle serie di transizione non presentano variazioni notevoli dei raggi atomici con il numero atomico.

- UNO IL GRUPPO: - aumento Z → gli elettroni esterni si trovano a una distanza maggiore dal nucleo
- aumento n
- UNO IL PERIODO: - n non varia → avviene una maggiore attrazione degli elettroni di valenza da parte del nucleo
- varia la carica del nucleo

LE DIMENSIONI DEGLI IONI

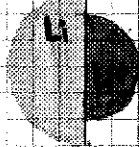
La perdita e l'acquisto di un elettrone da parte di un atomo lo trasforma in una particella carica positivamente o negativamente, che prende il nome di IONE, se positivo si chiama CATIONE, e negativo prende il nome di ANIONE.

I raggi ionici degli elementi possono essere ottenuti considerando che la distanza fra i nuclei degli ioni adiacenti in un cristallo ionico sia pari alla somma dei raggi del catione e dell'anione.

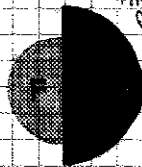
Quando un atomo si trasforma in un catione si ha una contrazione del suo volume, perché si verifica un aumento della carica effettiva rispetto all'atomo neutro.

Un anione è sempre più grande dell'atomo neutro da cui deriva, perché vi è una diminuzione di carica effettiva.

CATIONI PIÙ PICCOLI DEI RISPETTIVI ATOMI

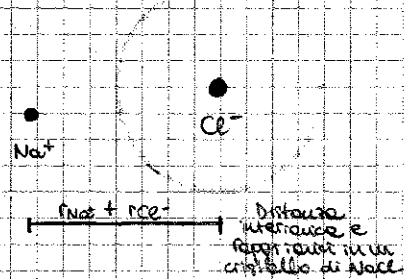


ANIONI PIÙ GRANDI DEI RISPETTIVI ATOMI



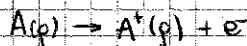
Il raggio dell'anione è sempre > del raggio dell'atomo.

Aumento la carica del catione e il suo raggio diminuisce.



ENERGIA DI IONIZZAZIONE

Si definisce energia di ionizzazione (E_i) l'energia necessaria per allontanare uno degli elettroni più esterni a distanza infinita da un atomo isolato che si trova allo stato gassoso, trasformandolo in suo ione positivo:



L'energia di ionizzazione viene riferita a una mole di atomi e viene espressa in KJ/mol.

Gli atomi con una bassa E_i tendono a formare cationi durante le reazioni, mentre quelli con alte E_i (eccetto i gas nobili) formano spesso anioni.

Gli elementi che presentano i più alti valori di energia di ionizzazione sono i gas nobili, mentre quelli con i valori più bassi sono i metalli alcalini.

Procedendo dall'alto verso il basso lungo il gruppo si osserva una progressiva diminuzione dei valori dell'energia di ionizzazione. Ciò è una conseguenza dell'aumento del numero quantico principale che corrisponde a una maggiore distanza dell'elettrone dal nucleo.

L'energia di seconda ionizzazione è sempre maggiore della prima perché il secondo elettrone viene rimosso da uno ione positivo invece che da un atomo neutro.

IL LEGAME CHIMICO

Se consideriamo una generica molecola biatomica AB, definiamo energia di legame l'energia necessaria per rompere il legame, prevedendo i due atomi neutri secondo la reazione: $AB \rightarrow A + B$
 L'energia di legame viene espressa in kJ/mol

Le proprietà di un atomo sono determinate dalla sua struttura elettronica esterna. Gli atomi più stabili sono quelli dei gas nobili (inoltre hanno il valore elevatissimo di energia di ionizzazione).
 Tutti i gas nobili, ad eccezione dell'elio, presentano configurazioni elettroniche caratterizzate dalla presenza di otto elettroni nel livello energetico più esterno ($ns^2 np^6$).

La formazione di un legame chimico può essere giustificata tramite la **REGOLA DELL'OTTETO** che predice, quando è possibile, il raggiungimento di una configurazione elettronica esterna simile a quella dei gas nobili.
 * Lewis: "Quando gli atomi cedono, acquistano o condividono elettroni per raggiungere un livello esterno pieno di otto (o due per l'elio) elettroni"

LEGAMI INTERMOLECOLARI
 tra atomi del tipo covalente
 di non gas nobili

Se la configurazione a 8 elettroni viene ottenuta per trasferimento di uno o più elettroni da una specie all'altra, si parla di legame ione.

Se gli atomi mettono in comune elettroni per raggiungere l'ottetto (o la configurazione di 2 He, per l'H) si parla di **legame covalente**.

Quando gli atomi formano un pooli elettronici nel livello energetico più esterno, si ha la formazione di un particolare tipo di legame, detto **legame metallico**.

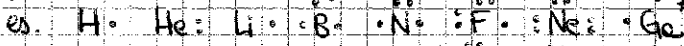
LEGAMI INTERMOLECOLARI
 tra molecole

Esistono anche altri tipi di legami e di interazioni deboli di natura elettrostatica che si esercitano tra molecole e molecole o tra ioni e molecole, sono per esempio:

- **legami a idrogeno**
- **legami di Van der Waals**
- **legami di coordinazione**

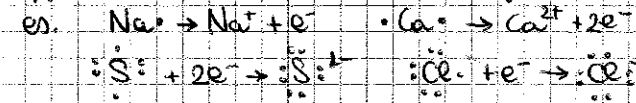
RAPPRESENTAZIONE DI LEWIS

Per descrivere la formazione di un legame è molto utile impiegare la rappresentazione dell'atomo proposta da Lewis. Questo modello si basa sul fatto che le proprietà chimiche di un atomo dipendono dalle configurazioni elettroniche esterne dell'elemento. Quando la notazione di Lewis, il nucleo e gli elettroni più interni sono rappresentati dal simbolo dell'elemento, mentre gli elettroni esterni sono rappresentati da dei puntini. Ad eccezione dell'idrogeno, i primi quattro puntini sono indicati separatamente, ciascuno su uno dei quattro lati dell'elemento. Se sono presenti più di 4 elettroni esterni, i puntini corrispondenti vengono accoppiati e quelli già presenti.



* È fatto un'ipotesi configurazione elettronica
 $Ge = [Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$ gli elettroni di valenza sarebbero 13, ma quelli del $3d^{10}$ non si rappresentano perché l'orbitale è riempiuto

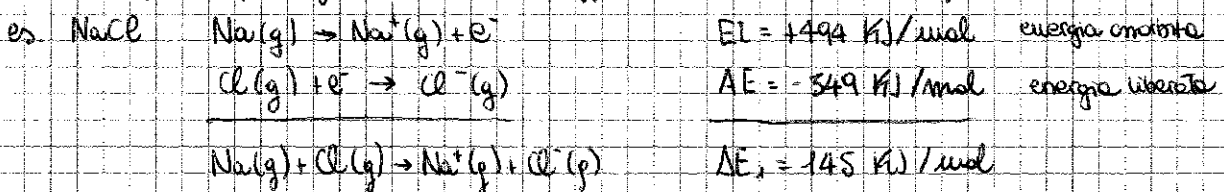
Secondo il simbolismo di Lewis la formazione degli ioni viene rappresentata togliendo o aggiungendo tanti puntini quanti sono gli elettroni ceduti o acquistati.



IL LEGAME IONICO

È un tipo di legame che si realizza per trasferimento di uno o più elettroni da un atomo ad un altro, con formazione di ioni di segno opposto tra i quali si stabiliscono forti interazioni di natura elettrostatica che portano alla formazione di aggregati solidi di struttura ordinata.

Un solido ione non conduce elettricità, diventa un conduttore di seconda specie, cioè di ioni, se messo in soluzione acquosa oppure fuso (in quanto distruggendo il reticolo cristallino gli ioni si possono muovere).



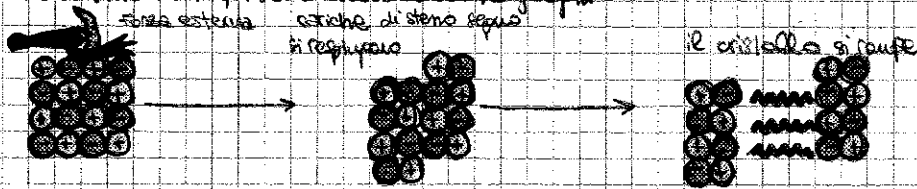
Gli ioni della coppia si attraggono per via elettrostatica, si raggiunge una situazione di energia minima alla distanza r quando le forze di attrazione fra cariche opposte bilanciano la repulsione fra gli elet-

Modello del legame covalente: sfere neutre con carica elettrica pari a quelle degli ioni distribuite uniformemente sulla superficie

I SOLONI IONICI SI FORMANO GRAZIE ALLA LIBERAZIONE DELL'ENERGIA RETICOLARE CHE FAVORISCE UN PROCESSO CHE PURAMENTE ESOTERMICO. L'ENERGIA NECESSARIA AFFINCHÉ GLI ELEMENTI ACQUISTINO O CEDANO ELETTRONI È FORNITA DALLA STABILIZZAZIONE DEGLI IONI NEL RETICOLO CRISTALLINO DEL SOLIDO.

d'energia reticolare (E) aumenta all'aumentare di r_0 e Z e diminuisce di r_0 .

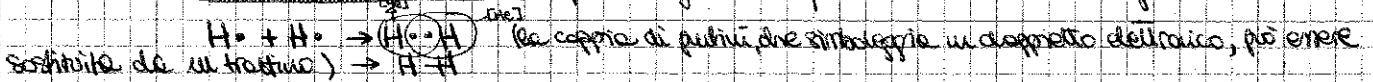
IL LEGAME IONICO È UN LEGAME FORTE, I SOLIDI SONO DURI MA FRAGILI



IL LEGAME COVALENTE

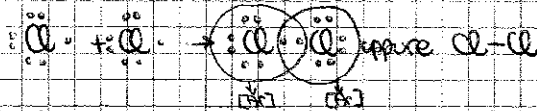
Il legame covalente si forma prevalentemente tra atomi di non-metalli e determina comunemente la formazione di molecole. Avviene quando uno o più coppie di elettroni vengono messi in comune tra gli atomi. Il legame covalente può formarsi tra atomi uguali e tra atomi diversi: nel primo caso prende il nome di LEGAME COVALENTE OMOATOMARE, nel secondo caso quello di LEGAME COVALENTE ETEROATOMARE.

LEGAME COVALENTE OMOATOMARE (PURO) - quando si forma un legame covalente tra atomi uguali

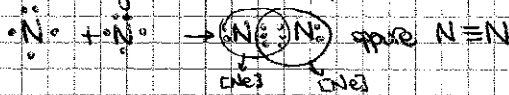


Qui l'atomo di idrogeno mette in comune l'unico elettrone disponibile con un altro atomo di idrogeno che l'apporta, la configurazione elettronica dell'idrogeno.

Anche per esempio in Cl_2 o cloruro dei due atomi di cloro manca un elettrone per raggiungere la configurazione elettronica dell'argon, per cui la formazione della molecola avviene per condivisione di una coppia di elettroni.



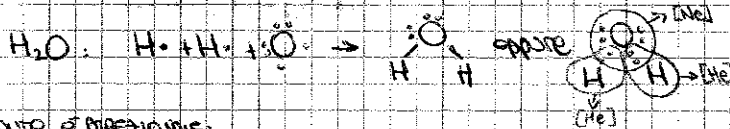
In alcune molecole vengono condivise più di una sola coppia di elettroni, per esempio nella molecola di azoto:



Quando due atomi condividono una sola coppia di elettroni si dice che tra gli atomi esiste un LEGAME SEMPLICE O SINGOLO.

Se i due atomi condividono più coppie di elettroni si parla di LEGAMI MUPLI, più precisamente di LEGAME DOBBO, se le coppie sono due, LEGAME TRIPLO, se le coppie sono tre. Le coppie di elettroni non condivise e localizzate attorno a un singolo atomo sono chiamate COFFIE SOLITARIE; le coppie condivise vengono definite COFFIE IN LEGAME.

LEGAME COVALENTE ETEROATOMARE - quando si forma un legame covalente tra atomi diversi



IL LEGAME COVALENTE È DIFASIONALE

La formazione di un legame covalente comporta la condivisione di una coppia di elettroni da parte dei due atomi. Se gli atomi sono uguali, il baricentro delle cariche positive dei due nuclei coincide con il baricentro delle cariche negative e si trova tra i due atomi. Se gli atomi sono diversi, il baricentro delle cariche negative risulterà spostato verso l'atomo che manifesta una maggiore attrazione verso gli elettroni.

Le molecole nelle quali si ha una distribuzione asimmetrica degli elettroni di legame, sono dette MOLECOLE POLARI.

Un legame covalente ha sempre un parziale carattere ionico. Si definisce **PERCENTUALE DI CARATTERE IONICO** di un legame il rapporto fra il momento di dipolo della molecola AB e il momento di polo calcolato assumendo che il composto sia completamente ionico, cioè costituito da A⁺ e B⁻.

$$\% \text{ CARATTERE IONICO} = \frac{\mu}{e \cdot d} \cdot 100$$

μ = momento dipolare della molecola AB
 e = carica dell'elettrone
 d = lunghezza del legame

equazione che permette di calcolare la % di carattere ionico di un legame con la differenza di elettronegatività tra due elementi:
 $\% \text{ CARATTERE IONICO} = 1 - e^{-\left(\frac{\Delta \chi}{2}\right)^2}$

STRUTTURE DI LEWIS

STRUTTURE DI MOLECOLE POLIATOMICHE

- bisogna ricordare che:
- 1) Gli atomi di idrogeno (H) si trovano sempre in posizione terminale
 - 2) Il C, come anche eccellenza, forma 4 legami con gli atomi vicini
 - 3) Negli ossidi il non-metallo si trova in posizione centrale, gli ossigeno (O) circondano il non-metallo e l'idrogeno (H) è legato all'ossigeno (O)

REGOLE DI LEWIS

- 1) Sommare gli elettroni di valenza di tutti gli atomi
- 2) Calcolare il numero di elettroni necessario affinché ogni atomo sia circondato da 8 elettroni e, qualora siano presenti atomi di idrogeno, ognuno di questi abbia 2 elettroni.
- 3) Fare la differenza tra questo numero e il numero totale di elettroni di valenza. Il risultato darà il numero di coppie elettroniche di legame.
- 4) Unire i vari atomi della molecola con legami semplici. Se il numero di coppie di legami risulta superiore al numero dei legami semplici, le coppie di elettroni in eccesso andranno usate per formare doppi o tripli legami tra gli atomi.
- 5) Disporre i rimanenti elettroni come coppie solitarie attorno ai vari atomi in modo da soddisfare la regola dell'ottetto.

esempi: H_2O_2 acqua ossigenata

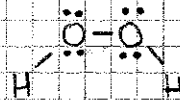
a) $2 \cdot 1 + 6 \cdot 2 = 14 \text{ e}^-$ di valenza

b) $2 \cdot 2 + 8 \cdot 2 = 20 \text{ e}^-$ necessario

c) $20 - 14 = 6 \text{ e}^-$ coppie elettroniche di legame

d) $\frac{6 \text{ e}^-}{2} = 3 \text{ LEGAMI}$

e) $14 - 6 = 8 \text{ e}^-$ ancora da disporre come coppie solitarie



NH_3 ammoniaca

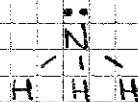
$5 + 1 \cdot 3 = 8 \text{ e}^-$

$8 + 2 \cdot 3 = 14 \text{ e}^-$

$14 - 8 = 6 \text{ e}^-$

$\frac{6 \text{ e}^-}{2} = 3 \text{ LEGAMI}$

$8 - 6 = 2 \text{ e}^-$ ancora da disporre



HNO_2

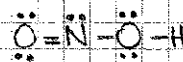
$1 \cdot 5 + 6 \cdot 2 = 17 \text{ e}^-$

$2 \cdot 8 + 8 \cdot 2 = 26 \text{ e}^-$

$26 - 17 = 9 \text{ e}^-$

$\frac{9 \text{ e}^-}{2} = 4 \text{ LEGAMI}$

$17 - 8 = 9 \text{ e}^-$ ancora da disporre



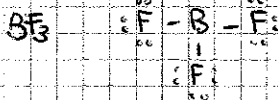
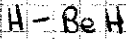
ECCEZIONI ALLA REGOLA DELL'OCTETTO

La regola dell'ottetto non è soddisfatta in tutti i composti ed è possibile determinare strutture in cui uno degli atomi è circondato da un numero di elettroni maggiore o minore di otto.

COMPONI CON OTTETTO INCOMPLETO

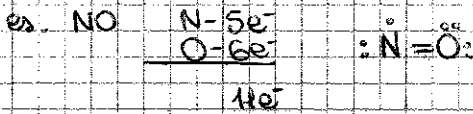
(es. composti dei loro, berillio, dell'idrogeno)

es. BeH_2 In questo composto il Be è circondato solo da 4e⁻, forma solo due legami covalenti perché ha solo 2e⁻ di valenza.



Questo tipo di molecole è molto reattivo e può partecipare a reazioni in cui si raggiunge l'ottetto completo attorno ad ogni atomo.

MOLECOLE CHE POSSEDDONO UN NUMERO IMPARI DI ELETTRONI



L'angolo raggiunge l'ottetto mentre l'altro rimane circondato da 7 elettroni.

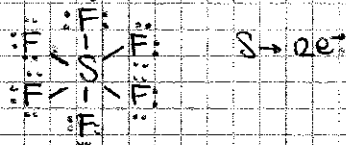
N fa parte del gruppo 5A.

Anche questo tipo di molecole è molto reattivo. La maggior parte delle molecole con elettroni dispari ha un atomo centrale che fa parte di un gruppo dispari.

ESPANSIONE DELL'OTTETTO

Alcune molecole, o anche ioni, hanno più di 8e⁻ attorno all'atomo centrale. L'atomo centrale espande il suo guscio di valenza per formare più legami. Formano forte solo quegli atomi che hanno orbitali di esteriori vuoti e orbitali s e p occupati → non metalli di periodo 3 e di un periodo sup.

es. SF_6 esaltato di zolfo (gas molto denso usato come solvente negli apparecchi elettrici)



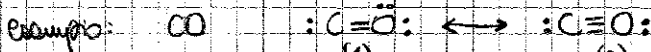
CARICA FORMALE

Quando si scrive una struttura di Lewis per una molecola o uno ione poliatomico, è possibile assegnare ai singoli elementi una CARICA FORMALE che rappresenta la differenza tra il numero di elettroni di valenza dell'atomo neutro e il numero di elettroni che possiede l'atomo nella formula.

CARICA FORMALE = (NUMERO DEGLI ELETTRONI DI VALENZA) - (NUMERO DEGLI ELETTRONI DELLE COPPIE COINVOLTE + $\frac{1}{2}$ NUMERO DEGLI ELETTRONI COINVOLTI)

↳ In atomi può assumere una carica formale negativa o positiva a seconda che il numero di elettroni che possiede risulta rispettivamente maggiore o minore di quello posseduto dall'atomo isolato. Se gli elettroni impegnati all'atomo sono uguali agli elettroni di valenza, la carica formale dell'elemento sarà uguale a zero. In una molecola neutra la somma delle varie cariche formali deve essere uguale a zero; mentre in uno ione, la somma delle cariche formali deve coincidere con la carica dello ione.

Il valore della carica formale di un elemento può variare al variare della singola struttura considerata.



(1) C → 4e⁻ di valenza
2e⁻ elettroni coppia solitaria
4e⁻ elettroni condivisi

(2) C → 4e⁻ di valenza
2e⁻ elettroni coppia solitaria
6e⁻ elettroni condivisi

CARICA FORMALE = 4 - (2 + $\frac{4}{2}$) = 0

CARICA FORMALE = 4 - (2 + $\frac{6}{2}$) = -1

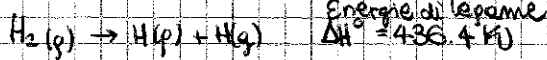
(1) O → 6e⁻ di valenza
4e⁻ elettroni coppia solitaria
4e⁻ elettroni coppia condivisa

(2) O → 6e⁻ di valenza
2e⁻ elettroni coppia solitaria
6e⁻ elettroni condivisi

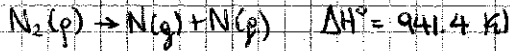
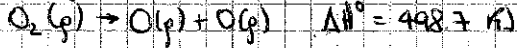
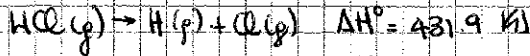
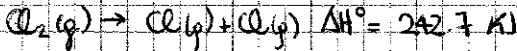
CARICA FORMALE = 6 - (4 + $\frac{4}{2}$) = 0

CARICA FORMALE = 6 - (2 + $\frac{6}{2}$) = 1

La variazione di entropia ridotta per rompere un particolare legame in una mole di molecole gomone è detta ENERGIA DI LEGAME



• LEGAME SINGOLO LEGAME DOPIPIO LEGAME TRIPLO



LUNGHEZZE DI LEGAME: È la distanza tra i centri di due atomi coinvolti da un legame covalente e corrisponde alla distanza internucleare misurata al minimo dell'energia potenziale per i due atomi insieme.

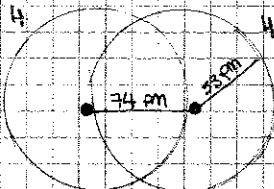
Per una data coppia di atomi in legame più corto è un legame più forte (doppio legame più forte e più corto del legame singolo). In caso dei legami singoli quelli più lunghi sono quelli più deboli.

LA TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA E IBRIDAZIONE DEGLI ORBITALI ATOMICI

La teoria di Lewis è un metodo molto efficace per rappresentare i legami e spiega in un modo molto semplificato perché avviene il legame chimico e il concetto di coppia mono degli elettroni nel legame chimico, non spiega però le recenti scoperte di meccanica quantistica e quindi il comportamento degli elettroni. Questo viene ben spiegato dall'equazione di Schrödinger che prevede molto complessa poteva essere risolta in modo diverso: uno ha portato alla TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA (VB) e l'altro alla TEORIA DEGLI ORBITALI MOLECOLARI (MO). Nessuna delle teorie in realtà spiega perfettamente tutti gli aspetti del legame, una entrambe sono contribuite a capire meglio proprietà delle molecole.

TEORIA DEL LEGAME DI VALENZA (VB)

Il metodo del legame di valenza descrive la formazione di molecole che corrisponde alla rappresentazione di strutture convenzionali.

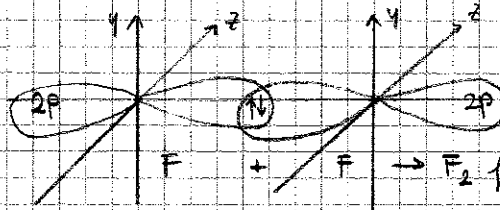
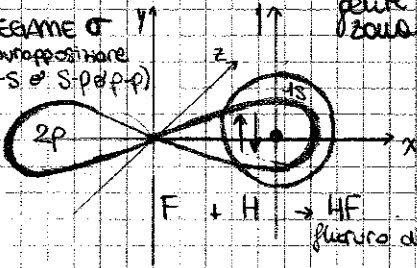


Formazione della molecola H₂ per sovrapposizione dei due orbitali atomici 1s.

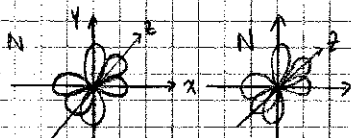
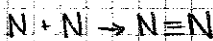
Secondo la teoria del legame di valenza il legame covalente tra due atomi di idrogeno consiste nella sovrapposizione dei due orbitali atomici occupati da elettroni singoli aventi spin antiparalleli. Questo metodo può essere esteso allo studio di qualunque legame tra due atomi in una molecola.

Il legame tra due atomi è tanto più forte quanto maggiore risulta la sovrapposizione degli orbitali atomici. Per aumentare la sovrapposizione gli orbitali devono trovarsi nella direzione giusta: quando un legame è formato dalla combinazione di due orbitali di tipo s o di tipo p, la sovrapposizione degli orbitali avviene lungo l'asse congiungente i due nuclei e la densità elettronica risulta massima nella zona internucleare.

LEGAME σ
(Sovrapposizione s-s o s-p o p-p)



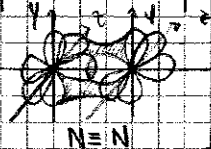
Gli orbitali che si sovrapposcono devono avere energie poco diverse. Oppure dei due atomi deve contribuire con un solo elettrone.



Se invece un legame è dovuto alla combinazione di due orbitali di tipo p_y, p_z, la sovrapposizione di questi orbitali paralleli avviene in due zone che si trovano sopra e sotto la congiungente dei due nuclei.

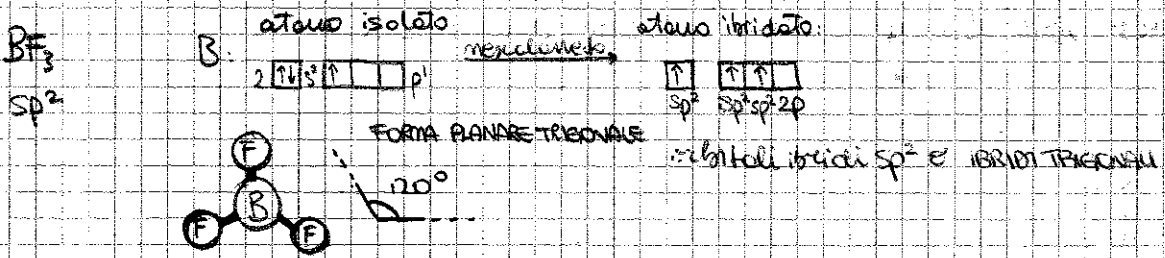
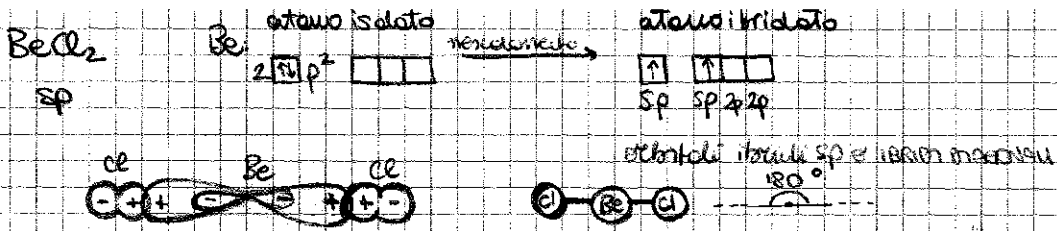
Il primo tipo di legame è detto LEGAME σ , il secondo LEGAME π .

LEGAME π
(Solo sovrapposizione pp)



Un legame σ è sempre più forte di un legame π .

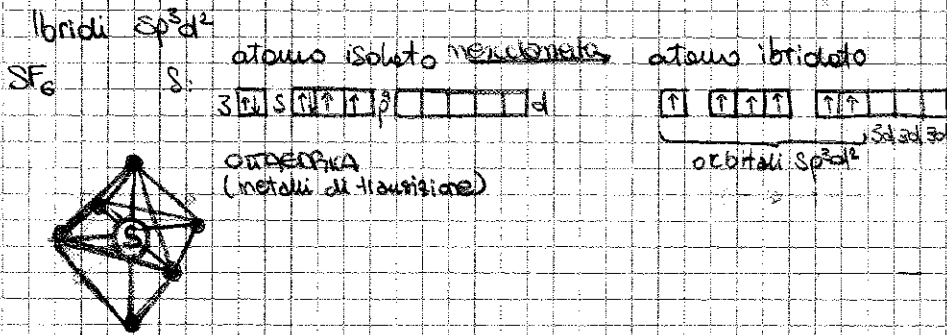
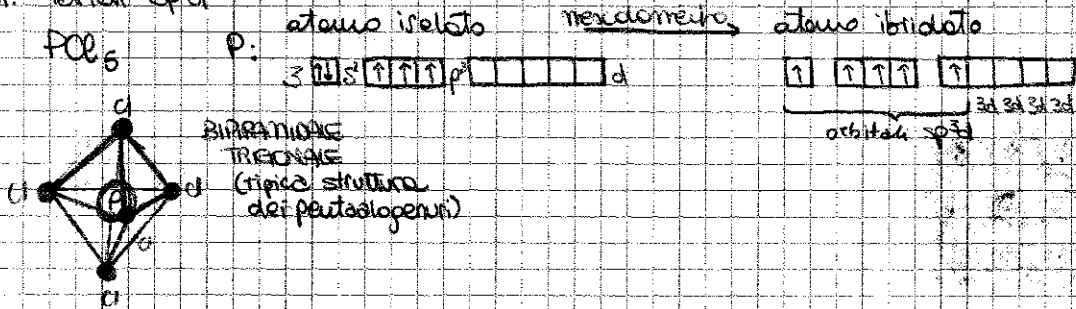
Quando esiste un solo legame semplice tra due atomi, questo legame è sempre di tipo σ , mentre quando sono presenti legami multipli,



ALTRI TIPI DI ORBITALI IBRIDI

Affinche' possa avvenire l'ibridazione e' necessario che gli orbitali da combinare abbiano energie poco diverse tra di loro: cio' significa che l'impiego degli orbitali e' possibile solo a partire dagli elementi del terzo periodo.

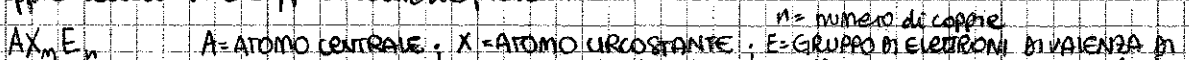
Esempi: Ibridi sp^3d



la forma spaziale di questi orbitali permette una grande sovrapposizione con gli orbitali degli altri atomi con cui si legano, per cui si ottengono legami piu' forti di quelli che si ottengono con orbitali atomici puri.

TEORIA VSEPR

la disposizione spaziale dei vari legami puo' essere prevista in base alla TEORIA VSEPR (Valence shell electron pair repulsion) e TEORIA DELLA REPLICAZIONE TRA COPPIE DI ELETTRONI. DEDUO STRUTTORE DI VALENZA. In base a questa teoria le coppie elettroniche attorno ad un atomo centrale si dispongono sempre nello stesso modo, indipendentemente dal fatto che siano costituite da elettroni di legame o da elettroni solitari. La struttura di una molecola e' determinata dall'impulso di rendere minimo le repulsioni elettrostatiche tra le nuvole di carica delle coppie elettroniche covalenti e solitarie. cio' implica che le coppie elettroniche tendono a disporsi quanto piu' possibile l'una dall'altra avendo il piu' a geometrie caratteristiche che dipendono soltanto dal numero di coppie elettroniche presenti. Una molecola puo' aver luogo a strutture differenti a seconda del numero reale di coppie covalenti e coppie solitarie presenti.



a) INTERAZIONI DIPOLO PERMANENTE - DIPOLO PERMANENTE

* Sono quelle che si manifestano tra i dipoli permanenti delle molecole polari. In una sostanza polare, le molecole tendono a orientarsi con l'estremità positiva di un dipolo rivolta verso le estremità negative dei dipoli circostanti e viceversa.
es. HBr e SO_2

b) INTERAZIONI DIPOLO PERMANENTE - DIPOLO INDOTTO

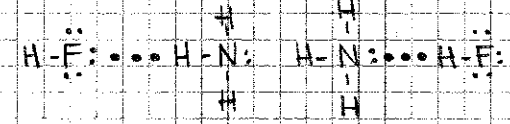
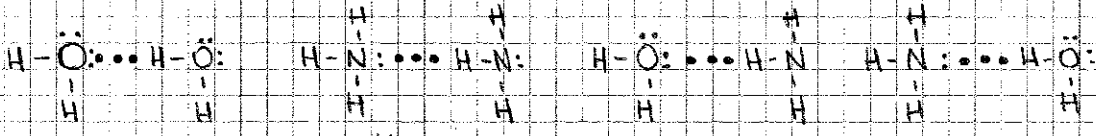
In una miscela di molecole polari e apolari le molecole elettriche significativamente più vicine delle molecole apolari si deformano a causa delle vicinanza dei dipoli permanenti delle molecole polari. Queste deformazioni non sono permanenti e le molecole apolari riacquano la loro distribuzione elettronica simmetrica quando le molecole perturbatrici si allontanano. Lo spostamento temporaneo dei dipoli indotti nella molecola non polare che viene attratta dal dipolo permanente della molecola polare, la facilita con cui è possibile creare un dipolo indotto in un atomo o in una molecola e di questa si parla come "Polarizzabilità", la quale dipende dal numero di elettroni presenti e quindi dal volume del pero molecolare.

c) INTERAZIONI DIPOLO TRANSITORIO - DIPOLO INDOTTO - FORZE DI DISPERSIONE E FORZE DI LONDON

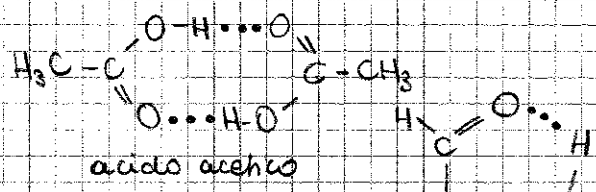
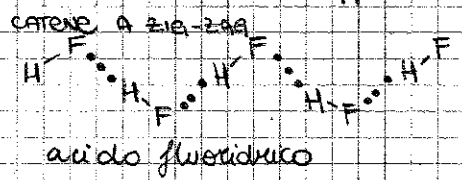
Sono il tipo di interazioni presenti tra le molecole che non hanno dipoli permanenti. Sono dovute al continuo spostamento degli elettroni attorno ai nuclei atomici che tendono temporaneamente e in maniera casuale a creare una molecola elettronica, trasformando ogni molecola in un dipolo istantaneo. Questi dipoli temporanei e loro vicini generano dipoli indotti nelle molecole più vicine per cui è interazione tra i vari dipoli dettando complessivamente un effetto attrattivo.
es. CH_4

IL LEGAME IDROGENO 10-40 KJ/mol

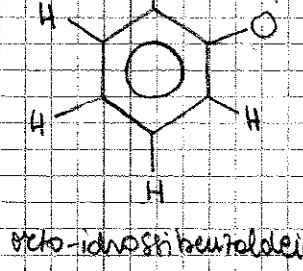
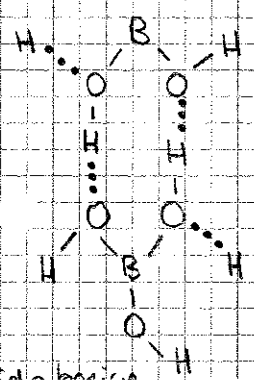
Il legame a idrogeno è una speciale interazione dipolo-dipolo tra l'atomo di idrogeno coinvolto in un legame polare, come N-H, OH, e F-H, e un atomo elettronegativo O, N o F, può essere inter e intramolecolare.



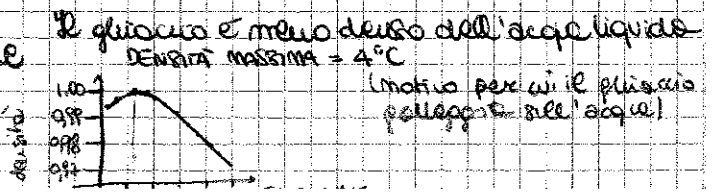
- Le piccole dimensioni di N, O, F sono essenziali per la formazione del legame idrogeno.
- ~ tendono questi atomi con elettronegativi che il loro H legato covalentemente è altamente positivo.
- ~ permettono alla coppia solitaria nell'altro atomo di N, O, F di avvicinarsi all'atomo di H.
- ~ il legame è direzionale.



- LE FORZE INTERMOLECULARI influenzano molte proprietà fisiche e chimiche delle sostanze.
- PUNTI DI EBOLLIZIONE E SOLIDIFICAZIONE DELLE SOSTANZE
- TENSIONE SUPERFICIALE E VISCOSITA'
- FORZA ACIDA DELLE SOSTANZE



- di natura unico dell'acqua:
- GRANDE POTERE SOLVENTE DOVUTO ALLA SUA POLARITA' E ALL'ECCEZIONALE CAPACITA' DI FORMARE LEGAMI A IDROGENO
- ELEVATA CAPACITA' TERMICA SPECIFICA
- ALTA TENSIONE DI VAPORE E CAPILLARITA'
- DIFFERENZE DI DENSITA' ALLO STATO LIQUIDO E GASSOSO



PRINCIPIO DI AVOGADRO

"volumi uguali di gas diversi nelle stesse condizioni di temperatura e pressione contengono lo stesso numero di molecole"

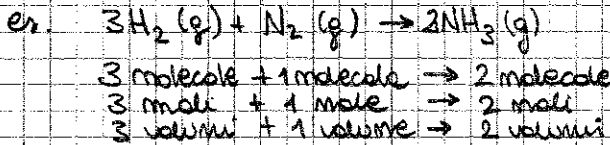
$V \propto \text{numero di moli } (n)$

$V = \text{costante} \times n$

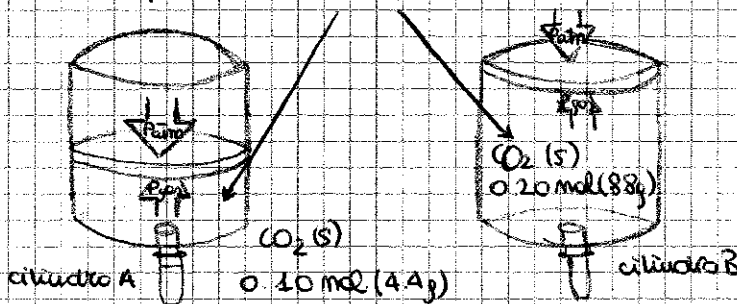
$V_1/n_1 = V_2/n_2$

TEMPERATURA e PRESSIONE COSTANTI

$V/n = K \quad (T, P)$



1) Per temperatura e pressione (esterne) fissate, viene introdotta nel tubo B una molla di CO₂ (s) pari al doppio di quella nel tubo A.



2) Quando la CO₂ (s) passa allo stato gassoso, si osserva che il volume del tubo B è il doppio del tubo A.

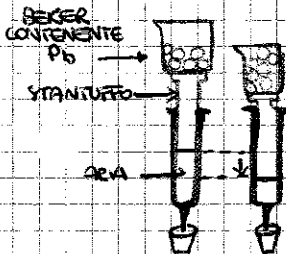
3) A temperatura e pressione fisse, il volume di un gas è direttamente proporzionale al numero di moli del gas.

LA LEGGE DI BOYLE

COMPRESSIBILITÀ DI UN GAS - "il volume di una quantità fissa di gas a una data temperatura è inversamente proporzionale alla pressione esercitata dal gas"

$i = \text{molecole} \quad f = \text{forze}$

$P_i V_i = P_f V_f = K \quad (T, n)$



Dimostrazione:

Una siringa contenente un po' di aria, viene sigillata, si appiugua dei palli di piombo al becker poggiato nello stantuffo. Quando la molla di piombo aumenta, l'aria della siringa viene compressa e la pressione dell'aria all'interno aumenta.

esempio: Un campione di N₂ gommato in un recipiente dal volume di 65 l ha una pressione di 745 mm Hg. Se il campione viene trasferito in un recipiente dal volume di 25 l alla stessa temperatura, qual è la pressione del gas nel nuovo recipiente?

$V_i = 65 \text{ l}$
 $P_i = 745 \text{ mm Hg}$
 $V_f = 25 \text{ l}$
 $P_f = ?$

$V_i P_i = V_f P_f \Rightarrow P_f = \frac{V_i P_i}{V_f} = \frac{65 \text{ l} \cdot 745 \text{ mmHg}}{25 \text{ l}} = 1937 \text{ mmHg}$

esempio: Una bottiglia di plastica del volume di 500 ml è stata chiusa a 2000 ml di altitudine dove la pressione atmosferica è di 595 mm Hg e la temperatura è di 0°C. Essa è stata portata poi al livello del mare dove la pressione atmosferica è di 760 mmHg e la temperatura di 20°C. Cosa è successo alla bottiglia?

- il numero di moli di aria rimane costante ($n=k$) nel pompaggio di quota (la bottiglia è sigillata)
- a 2000 m: $P_1 V_1 = n R T_1$
- al livello del mare: $P_2 V_2 = n R T_2$
- dato che $n=k$

$$n = \frac{P_1 V_1}{R T_1} = \frac{P_2 V_2}{R T_2} \rightarrow \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} V_1 = \frac{595 (273,15 + 20)}{760 \cdot 273,15} \cdot 500 = 420 \text{ ml}$$

↳ la pressione dell'aria ha schiacciato la bottiglia.

CALCOLI DI DENSITÀ

$$n/V = P/RT$$

$$n = m/V$$

$$m/MV = P/RT$$

$$d = m/V = PM/RT$$

- d = densità
- n = numero di moli
- V = volume
- P = pressione
- m = massa
- M = peso molecolare
- R = costante
- T = temperatura

MASSA MOLARE DI UNA SOSTANZA GASSOSA

$$M = dRT/P$$

- d è inversamente proporzionale a T (aria calda va verso l'alto), perché riscaldando a p costante, il volume aumenta e d diminuisce
- d è direttamente proporzionale alla massa di un gas (legge di Avogadro: una mole di gas più pesante occupa lo stesso volume di una mole di gas più leggero)

LA LEGGE DI DALTON

Finora si è parlato di singoli componenti gassosi, ma spesso si presenta il caso di miscele continue di diversi gas. Una miscela di (n) moli di gas si comporta come si comporterebbero (n) moli di un solo gas. Nel caso di miscele la pressione totale è indicata con P e utile definire anche le pressioni parziali, caratteristica di ogni singolo componente.

LEGGI DELLE PRESSIONI PARZIALI: "La pressione totale esercitata da una miscela di gas ideali è uguale alla somma delle pressioni parziali che sarebbero esercitate dai gas se fossero presenti da soli in un eguale volume."

La pressione parziale di un componente di una miscela gassosa è quella che questo esercitebbe se si trovasse, in presenza degli altri componenti, ad occupare, alla stessa temperatura, l'intero volume del recipiente in cui la miscela è contenuta.

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

LE PRESSIONI PARZIALI DEVONO ESSERE ESPRESSE TUTTE NELLA STESSA UNITÀ DI MISURA (meglio usare le atmosfere)

da ciò si può ricavare che: $p_1 = \frac{P \cdot n_1}{n}$, $p_2 = \frac{P \cdot n_2}{n}$, $p_3 = \frac{P \cdot n_3}{n}$... $p_n = \frac{P \cdot n_n}{n}$

Come interpretare la legge di Dalton?
 In una miscela di gas ogni gas nella miscela agisce nella miscela come se gli altri gas non fossero presenti, pertanto le pressioni di ciascun gas possono semplicemente essere sommate.
 La legge prescrive quindi che, per una miscela gassosa si interpretano le decisioni forse interdette e viceversa.

Il rapporto tra il numero di moli di un singolo gas e il numero totale di moli viene definito **FRAZIONE MOLARE**

$$\frac{P_A}{P} = \frac{n_A R T / V}{n R T / V} = \frac{n_A}{n} = X_A \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

per cui possiamo esprimere la legge di Dalton anche come:

$$p_i = X_i \cdot P$$

La somma delle frazioni molari ($X_1 + X_2$) è uguale a 1.

$$0 \leq X_n \leq 1$$

0 moli del gas A \rightarrow non c'è
 1 mole di gas A \rightarrow non c'è nessun altro gas

GAS REALI

Un gas si comporta in modo analogo al gas ideale quando la temperatura è prossima alla temperatura ambiente e la pressione è più bassa di 1 atmosfera. Con queste condizioni l'equazione del gas reale non si differenzia troppo da quella dei gas perfetti.

Ma a temperature basse e pressioni alte si osservano delle deviazioni dal comportamento ideale. d'origine di queste deviazioni nasce dalla sovrapposizione delle attrazioni fra le particelle (volume delle particelle nullo, urti elastici).

A temperature basse e pressioni alte le particelle sono una vicino all'altra e le forze intermolecolari non possono essere trascurate, a queste condizioni avviene il cambiamento di stato detto **LIGUEFAZIONE** dovuto all'incremento intensità delle interazioni attrattive tra le particelle che danno origine alla fase liquida.

Un modo per verificare se un gas si comporta in modo ideale è quello di calcolare il cosiddetto **FAITORE DI COMPRESSIBILITÀ**, PV/RT . Per una mole di gas ideale questo fattore è uguale a 1, per una mole di gas reale questo rapporto è generalmente diverso da 1.

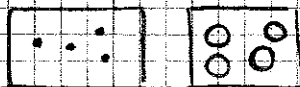
Se $\frac{PV}{RT} > 1 \Rightarrow$ predomina l'effetto del volume molecolare, gas meno comprimibile

Se $\frac{PV}{RT} < 1 \Rightarrow$ predomina l'effetto delle attrazioni intermolecolari, gas più comprimibile

Per ottenere il volume a disposizione di un gas reale, bisogna considerare il volume occupato dalle singole particelle. Quest'ultimo non è uguale al volume geometrico delle molecole, ma al cosiddetto volume di esclusione o covolume che è circa quattro volte il volume per mole.

VOLUME OCCUPATO DA UN GAS REALE $>$ VOLUME OCCUPATO DA UN GAS IDEALE

$$V_{ideale} = V_{reale} - nb$$



La pressione di un gas reale a parità di condizioni è più bassa di quella di un gas ideale: nell'unità di tempo si ha un numero minore di urti contro le pareti per unità di superficie.

PRESSIONE DI UN GAS REALE $<$ PRESSIONE DI UN GAS IDEALE

$$P_{ideale} = P_{reale} + a \frac{n^2}{V^2}$$

Tenendo conto di queste correzioni, l'equazione di stato di Van Der Waals per i gas reali può essere scritta:

$$\left[P_{reale} + a \frac{n^2}{V^2} \right] \cdot [V_{reale} - nb] = nRT$$

• SOLIDI IONICI

I solidi ionici sono caratterizzati da un reticolo in cui le particelle sono cationi e anioni che si attraggono con forze non direzionali di natura elettrostatica. I cristalli ionici sono solidi duri (cioè fragili) e cedere in genere dell'esistenza di superfici preferenziali di sfoltimento (cioè punti di fissura) perolvere alti e conduttività la corrente elettrica soltanto quando sono fusi. I solidi ionici sono molto solubili in solventi polari come l'acqua.

(Un cristallo di sale può essere diviso nettamente in cristalli sempre più piccoli che riproducono il cristallo più grande)

• SOLIDI METALLICI

I solidi metallici sono caratterizzati da un reticolo in cui le particelle sono ioni legati mediante il legame metallico che non è direzionale. La struttura dei metalli presenta una disposizione in cui gli atomi sono impacchettati in modo da essere il più vicini possibile e uno all'altro. I tipi di strutture più comuni sono la cubica e l'esagonale. Le proprietà generali dei solidi metallici sono: • l'aspetto brillante e lucente; • l'alta conduttività termica ed elettrica; • la proprietà di essere malleabili e duttili, di poter essere ridotti facilmente in fili e laminati sottili. La conduttività elettrica diminuisce con l'aumentare della temperatura perché aumenta la resistenza del materiale al passaggio degli elettroni.

- SOLIDI MOLECOLARI

I solidi molecolari sono caratterizzati da un reticolo in cui le particelle sono molecole. La loro struttura è caratterizzata dall'esistenza di unità molecolari discrete e da interazioni deboli di natura molto varia tra le particelle che li costituiscono. L'impacchettamento e la simmetria che si riscontrano in un cristallo molecolare sono sempre la simmetria caratteristica delle singole molecole. I punti di fissura sono relativamente bassi, sono solidi con scarse durezze, sono duri e sono capaci di condurre corrente elettrica. Quando nei solidi molecolari sono presenti soltanto forze di Van der Waals essi sono molto solubili in solventi apolari e a bassissimo punto di fusione (es. benzene, solfuro di carbonio e toluene). Solidi molecolari formati da molecole polari hanno una buona solubilità in solventi polari come ad esempio alcoli e chetoni.

(per esempio l'ossido carbonico solido - ghiaccio secco o ghiaccio)

• SOLIDI COVALENTI

I solidi covalenti presentano un reticolo cristallino dove le particelle sono atomi legati con legami covalenti e le forze di legame sono simili a quelle esistenti in molecole covalenti. Le sostanze appartenenti a questa classe di solidi hanno temperature di fusione altissime e sono in genere molto duri. Presentano proprietà solubili, le proprietà specifiche di questi solidi dipendono molto dal tipo di legame presente (si pensi al diamante e alla grafite).

ALLOTROPIA

L'allotropia è quella proprietà per cui un elemento può esistere in diverse forme cristalline che hanno proprietà chimiche e fisiche diverse.

esempi di elementi che hanno forme allotropiche:

- FOSFORO - nelle forme "rossa" e "bianca"
- Zolfo - rombico e monoclinico
- OSSIGENO - O_2 e atomo O_3
- CARBONIO - diamante, grafite, fulcerene, nanotubi, cateni
- CARBONATO DI CALCIO - calcite e aragonite

L'allotropia si riferisce specificamente alla struttura del legame chimico esistente fra atomi dello stesso tipo e non deve essere confusa con l'esistenza in differenti stati fisici, polimorfismo.

Ciò che è allotropo di un elemento può esistere nelle diverse forme solido, liquido e gassoso.

Gli allotropi del carbonio, GRAFITE e DIAMANTE, differiscono notevolmente tra le proprietà fisiche sia in quelle chimiche, benché differiscano tipi dello stesso elemento.

Nel diamante ciascun atomo è collegato ad altri 4 atomi secondo un reticolo a tetraedro. Invece nella grafite ciascun atomo è solo legato ad altri 3 atomi formando lamine piane parallele impilate tra loro in modo blando con debole attrazione, la massima durezza. Dal punto di vista chimico tra gli allotropi può comparire la reattività. La grafite può essere ossidata dall'ossigeno, mentre

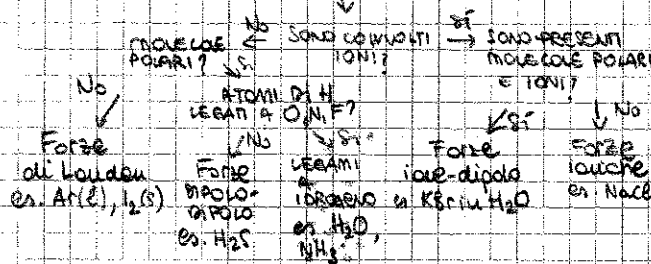
LO STATO LIQUIDO

Le proprietà dello stato liquido sono intermedie tra quelle dello stato solido e quello dello stato gassoso, diciamo che in un sistema allo stato liquido presenta un disordine superiore a quello che si ha, nello stesso sistema allo stato solido, ed inferiore a quello riscontrabile quando quel sistema è gassoso.

I liquidi sono dotati di volume proprio ma si presentano privi di forma assumendo quella del recipiente che li contiene. Le forze intermolecolari tra le particelle di un liquido sono intermedie tra quelle che si riscontrano nei solidi e quelle che si hanno nei gas. Le particelle possono traslare e scivolare una sull'altra.

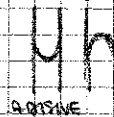
I solidi e i liquidi possiedono una **SUPERFICIE** in cui le forze intermolecolari che agiscono sulle particelle non sono bilanciate, a causa di ciò esiste una risultante delle forze tende che da origine alla **TENSIONE SUPERFICIALE** (γ ST). È specifica per ogni liquido e ogni solido. L'origine della tensione superficiale si manifesta, per esempio, nella tendenza delle superfici a diventare le più piccole possibili. Per questo motivo le gocce di un liquido tendono ad assumere la forma sferica che presenta a parità di volume la minima superficie.

SCHEMA DELLE FORZE INTERMOLECOLARI



Le principali caratteristiche dei liquidi sono:

- la viscosità
- la tensione superficiale
- la capillarità
- solubilità



Le molecole polari si sciogliono più facilmente in un solvente polare e le molecole apolari si sciogliono più facilmente in un solvente apolare.

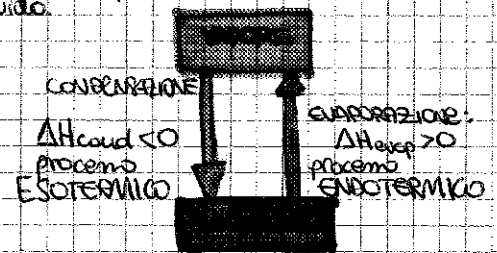
"Il simile scioglie il simile"

L'EVAPORAZIONE, LA TENSIONE O PRESSIONE DI VAPORE

L'evaporazione rappresenta il passaggio dallo stato liquido a quello di vapore. Si parla di equilibrio dinamico quando il numero di particelle che nell'unità di tempo passano dallo stato liquido allo stato di vapore risulta uguale a quello che dallo stato di vapore torna allo stato liquido (evaporazione e condensazione). Si può dire che le velocità di evaporazione e condensazione sono uguali da premere davanti alle molecole di vapore nel liquido stesso all'equilibrio e alla temperatura considerata, e diciamo **TENSIONE O PRESSIONE DI VAPORE** del liquido.

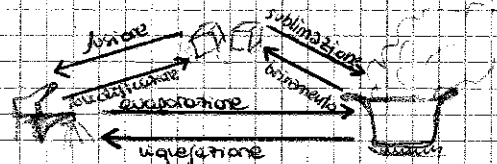
Le quantità di calore da somministrare per portare in fase gassosa una mole di liquido o di solido può essere definita le **VARIAZIONI DI ENALPIA MOLARE** di **EVAPORAZIONE** (ΔH_{ev}) e di **SUBLIMAZIONE** (ΔH_{sub}).

Queste grandezze dipendono solo dalla temperatura. Il rapporto tra le mole di vapore saturato e la pressione esercitata è detta **TENSIONE DI VAPORE SATURO**.



FASE = è una porzione di materia caratterizzata in ogni punto dalle stesse proprietà fisiche e chimiche, cioè dallo stesso stato di aggregazione (gassoso, liquido o solido) e dallo stesso composizione chimica. Nelle fasi condensate le interazioni sono maggiori che in fase gassosa.

Le transizioni di fase sono dei processi di equilibrio fisico, in cui una sostanza cambia il proprio stato di aggregazione, non la sua composizione chimica.



- I PROCESSI CHE ANCHEGGONO ENERGIA SONO **ENDOTERMICI** (fusione, evaporazione, sublimazione): AUMENTA L'ENERGIA CINETICA DELLE PARTICELLE
- I PROCESSI CHE ANCHEGGONO CON LIBERAZIONE DI ENERGIA SONO **ESOTERMICI** (solidificazione, liquefazione, brina): DIMINUISCE L'ENERGIA CINETICA DELLE PARTICELLE

La T a cui una sostanza fonde è detta punto T di fusione, quella a cui si solidifica è detta punto T di congelamento o di solidificazione.
 La T a cui un solido sublima è detta punto T di sublimazione.
 La T a cui un liquido evapora è detta punto T di evaporazione, quella a cui un vapore condensa è detta punto T di condensazione o liquefazione (per i gas).

PUNTO DI EBOLLIZIONE

È il punto di ebollizione di un liquido e la temperatura a cui la pressione di vapore è uguale alla pressione esterna. Se la pressione esterna è di 1 atm, tale temperatura viene indicata come il punto usuale di ebollizione. Quando la pressione di vapore è uguale alla pressione esterna, molte bolle di vapore cominciano a formarsi all'interno del liquido e il liquido bolle.

A parità di temperatura

$$P_{H_2O} < P_{etanolo} < P_{etere}$$

Tra etere, l'etere e l'acqua, l'acqua è il composto meno volatile a causa della presenza di forti intermolecolari più forti (legame H), difficili da vincere, che fanno sì che l'evaporazione del liquido sia più "difficile".

LEGGI DI CLAUDEUS-CAPPELON

$$\log P = (\Delta H_{ev} / RT) + C$$

P = pressione di vapore del liquido

ΔH_{ev} = calore di evaporazione

R = costante dei gas

T = temperatura assoluta

DIAGRAMMA DI STATO (fase)

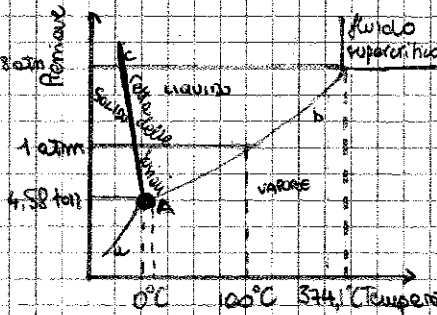
Una sostanza può trovarsi allo stato solido, liquido o gassoso a seconda delle condizioni di temperatura e pressione, il cui si trova inoltre in certe condizioni specifiche, due o anche tre stati possono coesistere in equilibrio.

$$\log \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{ev}}{2.3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

← Se aumenta la temperatura, aumenta anche la pressione

La temperatura T_b di un liquido è la T a cui la sua pressione di vapore è uguale alla pressione esterna, ma rimane costante finché tutte le molecole non sono evaporate, perché il calore fornito viene utilizzato per vincere le interazioni molecolari. La T_b varia con l'altitudine perché varia con la pressione esterna quindi varia la temperatura a cui T_b è uguale alla pressione esterna. Se P diminuisce, diminuisce anche T_b .

DIAGRAMMA DI STATO DELL'ACQUA



Si distinguono tre regioni, in ognuna delle quali è presente in solo stato di aggregazione.

Le curve a, b, c che separano tali regioni rappresentano curve di equilibrio tra due stati di aggregazione: la curva a tra solido e vapore, la curva b tra liquido e vapore, la c tra solido e liquido.

Le tre curve si intersecano in un solo punto (A) detto punto triplo il cui coesistenza in equilibrio i tre stati di aggregazione. Le condizioni di temperatura e pressione sono costanti, anche per ogni sostanza per l'acqua sono: 0,01°C e 4,58 atm.

Nel diagramma di fase dell'acqua che notoriamente ha $T_b = 100^\circ C$ e $T_f = 0^\circ$ alla P di 1 atm (o 1 atm specifica) vediamo che nel tratto liquido per c'è diretta proporzionalità tra P e T, in supponiamo di stare in montagna dove la P è minore della P atmosferica (1 atm), la T_b sarà minore di $100^\circ C$ → della proporzionalità tra P e T.

A P minore di 2000 atm, il tratto che contraddistingue l'equilibrio solido-liquido, detto anche "retta delle fusioni", segue un andamento con pendenza negativa, cioè c'è proporzionalità inversa tra P e T. La pendenza è data da $dP/dT = \Delta H_{fus} / \Delta V$. Ma $\Delta H_{fus} > 0$ (endotermico), mentre per H_2O ΔV è negativo perché allo stato solido c'è un ammasso di V.

Se supponiamo sempre di essere in montagna dove la P è minore della P atmosferica (1 atm), la T in lo stato solido di $0^\circ C$ → inversa proporzionalità tra P e T.

Il punto critico per H_2O è $T = 374^\circ C$ e $P = 218$ atm

La proporzionalità inversa di P e T nella retta delle fusioni si ha per l'acqua e per pochissime altre sostanze. Abbiamo detto che ciò avviene perché il volume specifico dell'acqua allo stato solido è maggiore del volume specifico dell'acqua allo stato liquido.

Esempio: supponiamo di avere un sistema in equilibrio tra solido e liquido: 50% solido e 50% liquido, cioè siamo su un punto della retta delle fusioni a una data T e P; se in un certo punto non aumentiamo la P esistente nel sistema, anziché diminuire la temperatura del sistema, il sistema per rimanere all'equilibrio mobile delle molecole per non sentire dell'alterazione operata, si "sposta" verso il lato che occupa meno spazio, ovvero verso la fase liquida, aumentando parte del ghiaccio in acqua liquida: in quell'istante non si è più all'equilibrio, ma ad un 10% solido e 90% liquido; affonda si riferisce in un nuovo stato di equilibrio dove il 10% di ghiaccio è passato in acqua liquida: così è possibile solo se aumentiamo la temperatura da dove avevamo aumentato la pressione → inversa proporzionalità tra P e T per l'acqua.

LE SOLUZIONI

Un sistema a due o più componenti, detto anche MISCELA o MISCHIO, è una porzione di materia che contiene due o più sostanze. Questo sistema, in qualsiasi stato di aggregazione sia, può esistere in un solo stato fisico: solido, liquido o gassoso. Le proprietà chimiche e fisiche del tutto considerato, che è formato da una sola fase, quella omogenea, da più fasi.

Le miscele omogenee di due o più componenti sono anche dette SOLUZIONI, le quali possono essere solide, come le leghe o liquide (molto importanti poiché sede di molte reazioni chimiche, sia in campo industriale che nei processi naturali), come l'aria. Una soluzione può anche essere formata da un campo neutro liquido in cui sono sciolti uno o più componenti solidi o gassosi.

Per esempio se facciamo sciogliere del sale da cucina (NaCl) in acqua, dopo l'aggiunta di una certa quantità, esso non si scioglie più e si deposita sul fondo del recipiente. Questa quantità di sale non sciolto è chiamato corpo in sovrappiù, mentre la soluzione satura viene definita SATURA. Una soluzione satura in cui vi è la presenza di un campo di fondo del liquido è un sistema eterogeneo. Per indicare la quantità di un componente presente in una soluzione rispetto a un altro si usa la CONCENTRAZIONE, che è una grandezza intensiva, indipendente dalla massa e dal volume considerato.

* Una soluzione è chiamata SATURA quando ad una certa temperatura la quantità di soluto disciolto nel solvente è arrivata alla massima quantità massima non si discioglie. La quantità massima di soluto che si può sciogliere in un solvente è chiamata SOLUBILITÀ del materiale.
 Es. in 100 g d'acqua, con una temperatura di 20°C si possono sciogliere massimo 34g di cloruro di sodio.
 Solubilità del cloruro di sodio in 100 g d'acqua con 20°C. Questa solubilità si esprime con: 34 g/100 g acqua.

MODI DI ESPRIMERE LA CONCENTRAZIONE

Si intende per CONCENTRAZIONE di una soluzione la quantità di un componente rispetto a un altro. Il componente in quantità maggiore viene detto SOLVENTE, mentre quello presente in quantità minore si chiama SOLUTO. Nel linguaggio comune si considera come solvente l'acqua.

La concentrazione può essere espressa in UNITÀ FISICHE o UNITÀ CHIMICHE:

Le unità fisiche sono:
 - LA PERCENTUALE IN PESO, indicata come p/p o w/w, ed è definita come il peso di soluto presente in 100 parti in peso di soluzione.
 - LA PERCENTUALE IN VOLUME, indicata come v/v, è il volume di soluto presente in 100 parti in volume di soluzione.

Le unità chimiche sono:
 - LA MOLARITÀ, cioè la quantità di soluto è indicata come numero di moli sciolte in un volume di soluzione uguale a 1 l, si indica con la lettera M.

$$\text{MOLARITÀ (M)} = \frac{\text{numero di moli del soluto}}{\text{volume in litri della soluzione}} \quad \text{mol/l}$$

* LA EQUIVALENZA CHIMICA è la quantità in grammi di un dato elemento o sostanza che si combina direttamente con 1g di idrogeno o con l'equivalente di un altro elemento o sostanza, che non volte può combinarsi con 1 g di H.

* LA NORMALITÀ, cioè la quantità di soluto è indicata come numero di equivalenti sciolti in un volume di soluzione uguale a 1 l, si indica con la lettera N.

$$\text{NORMALITÀ (N)} = \frac{\text{numero di equivalenti del soluto}}{\text{volume in litri della soluzione}} \quad \text{eq/l}$$

- LA MOLALITÀ, cioè il numero di moli di soluto sciolte in 1 Kg di solvente, si indica con la lettera m.

$$m = \frac{\text{numero di moli di soluto}}{\text{massa in Kg di solvente}} \quad \text{mol/Kg}$$

- LA FRAZIONE MOLARE, il rapporto tra le moli di un componente e la somma delle moli di tutti i componenti, si indica con la lettera X.

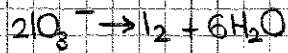
● il peso equivalente di un acido è quella quantità in grammi che contiene 1 mole di ioni H⁺
 ● il peso equivalente di una base è quella quantità in grammi che può accettare una mole di H⁺.
 Per ottenere il peso equivalente di un acido o una base è sufficiente dividere la massa della mole per il numero di moli del prodotto rispetto a

● il peso equivalente di un sale è quella quantità in grammi che contiene una mole di carica positiva o negativa e si ottiene dividendo la massa della mole del sale per un numero intero che rappresenta la carica totale in valore assoluto dei cationi (o degli anioni) che si liberano per dissociazione del sale in acqua.

● per una sostanza, omolente o riducente il peso equivalente è uguale alla massa della mole divisa per il numero intero che rappresenta il numero di elettroni che entrano in gioco nella corrispondente semireazione di ossidazione o di riduzione e nella sostanza per cui

$$\begin{aligned} N &= M \cdot a \\ N &= M \cdot b \\ N &= M \cdot c \end{aligned}$$

a) $NaIO_3$ quando IO_3^- si riduce a I_2

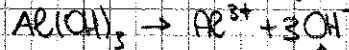


$$MM(NaIO_3) = 197,9 \text{ g}$$

$$PE(NaIO_3) = \frac{197,9}{5} = 39,58 \text{ g}$$

elettroni che entrano in gioco nella semi-reazione di riduzione
(10 elettroni per 2 moli di IO_3^-)

e) $Al(OH)_3$ quando si comporta da base e tutti i gruppi OH^- reagiscono con un acido



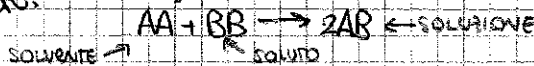
poi reagisce con $3H^+$

$$MM(Al(OH)_3) = 77,99 \text{ g}$$

$$PE(Al(OH)_3) = \frac{77,99}{3} = 25,99 \text{ g}$$

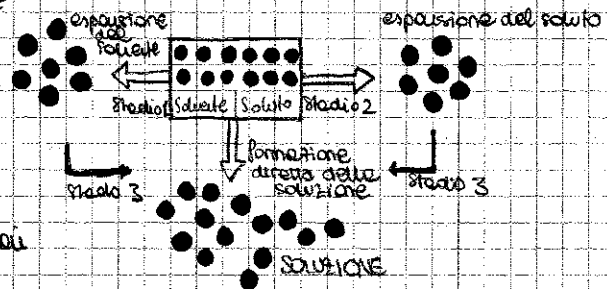
LA FORMAZIONE DI UNA SOLUZIONE

La formazione delle soluzioni dipende dalla miscelabilità dei componenti. Una soluzione è costituita da un soluto che nel solvente non è distinguibile dal solvente poiché le sue particelle sono disperse omogeneamente in esso. La formazione di questi sistemi è estremamente complicata, perciò, essere illustrati solo alcuni principi generali. Se si indica con il simbolo AA il componente che fuoriesce dal solvente e con BB quello che fuoriesce dal soluto, la soluzione può essere rappresentata da AB e il numero precede con descrittore.



SOLVENTE \rightarrow

\leftarrow SOLUTO



Anche il processo di formazione di soluzioni è premiato costante può essere endotermico, ma variazione di entalpia chiamata ENTALPIA DI SOLUZIONE, indicata con ΔH_{sol} , che nelle soluzioni reali può assumere valori positivi ($\Delta H_{sol} > 0$) se si tratta di un processo ENDOTERMICO, negativi ($\Delta H_{sol} < 0$) se si tratta di un processo ESOTERMICO. Nel caso di soluzioni IDEALI si avrà $\Delta H_{sol} = 0$.

La SOLUBILITÀ è la quantità massima (in moli e in grammi) di un soluto che può essere sciolto in una determinata quantità di solvente (per convenzione 100 e 1000 g) ad una certa temperatura.

Una soluzione che contiene disciolto la quantità massima possibile di soluto si definisce SOLUZIONE SATURA. Se si aggiunge del soluto in eccesso rispetto al valore di solubilità, parte di esso si deposita come corpo di fondo. Quando si ha a che fare con questo tipo di sistemi, si è in presenza di un EQUILIBRIO DINAMICO.

VARIAZIONE DI ENTALPIA DI SOLUZIONE (ΔH_{sol} in KJ/mol) PER LA DISSOLUZIONE DI ALCUNI COMPOSTI IN ACQUA A T=25°C

composto	ΔH_{sol} (KJ/mol)	$T_{soluzione}$
HCl	-74,84	↑
NH_4NO_3	+25,69	↓
NH_3	-30,50	↑
KOH	-57,61	↑
NaCl	+3,88	↓
CH_3COOH	-1,51	↑
N ₂ O	-14,51	↑

PROCESSO DI FORMAZIONE DI UNA SOLUZIONE REALE ($\Delta H_{sol} \neq 0$)

- 1) le particelle di soluto devono separarsi le une dalle altre in modo da poter interagire successivamente con quelle di solvente, questo processo richiede energia e quindi un processo endotermico ($\Delta H_1 > 0$)
SOLUTO AGGREGATO + CALORE \rightarrow SOLUTO SEPARATO
- 2) lo stesso cosa avviene alle particelle di solvente, perché ciò avviene deve essere separato le forze intermolecolari che esistono tra le particelle del solvente quindi anche questo processo è endotermico ($\Delta H_2 > 0$)
SOLVENTE AGGREGATO + CALORE \rightarrow SOLVENTE SEPARATO
- 3) in questo stadio si formano delle interazioni tra le particelle separate di soluto e solvente. Questo è un processo esotermico ($\Delta H_3 < 0$) e comporta un guadagno di energia.
SOLUTO SEPARATO + SOLVENTE SEPARATO \rightarrow SOLUZIONE + CALORE

l'entalpia di soluzione è il risultato della somma di entalpie menate in gioco nei 3 stadi illustrati.

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

- TRATTAMENTO QUALITATIVO:**
- ABBASSAMENTO CRIOSCOPICO
 - INNALZAMENTO EBULLIOSCOPICO
 - LA PRESSIONE OSMOTICA
 - ELETTROLITI E NON ELETTROLITI

Nel caso in cui un soluto abbia volatilità non trascurabile rispetto a quella del solvente e sia miscelabile con esso in tutti i rapporti, la legge di Raoult ci indica che la tensione di vapore della soluzione p , rappresentata anche la pressione totale dei due componenti allo stato gassoso, uguale alla somma delle loro pressioni parziali.

Questa formula $p = p_A^0 \cdot X_A$ può essere scritta: $p = p_A + p_B$ dove: $p_A = p_A^0 \cdot X_A$ PRESSIONE PARZIALE DEL COMPONENTE A

dalle legge di Dalton possiamo ricavare che:

$$X_A^v = \frac{p_A}{p} \quad \text{e} \quad X_B^v = \frac{p_B}{p}$$

$$p_B = p_B^0 \cdot X_B \quad \text{PRESSIONE PARZIALE DEL COMPONENTE B}$$

X_A^v e X_B^v rappresentano le frazioni molari dei due componenti A e B nel vapore in equilibrio con la soluzione.

Esempi: ALCOH METANICO - ALCOLETTILICO - BENZENE - TOLUENE

Da ciò si deduce che la composizione dello stato liquido (componenti X_A e X_B) è diversa da quella dello stato di vapore in equilibrio con esso (componenti X_A^v e X_B^v). Questa caratteristica può essere sfruttata per separare i componenti di una soluzione mediante la DISTILLAZIONE FRAZIONATA.

Esempio: si ha una soluzione formata da due componenti A e B, entrambi volatili. Il componente A ha tensione di vapore allo stato puro, $p_A^0 = 500$ torr e frazione molare $X_A = 0,70$ mentre per il componente B, $p_B^0 = 250$ torr e la frazione molare $X_B = 0,30$. La tensione di vapore risultante della soluzione p , può essere calcolata attraverso la legge di Raoult.

$$p = p_A + p_B \Rightarrow p = p_A^0 \cdot X_A + p_B^0 \cdot X_B$$

$$p = (500 \text{ torr} \cdot 0,70) + (250 \text{ torr} \cdot 0,30) = 350 \text{ torr} + 75 \text{ torr} = 425 \text{ torr}$$

Calcoliamo ora la composizione della fase vapore, utilizzando la legge di Dalton e delle pressioni parziali, per cui:

$$X_A^v = \frac{p_A}{p} = \frac{350}{425} = 0,82 \quad X_B^v = \frac{p_B}{p} = \frac{75}{425} = 0,18 \quad \text{dove } X_A^v \text{ e } X_B^v \text{ sono le frazioni molari di A e B nella fase vapore.}$$

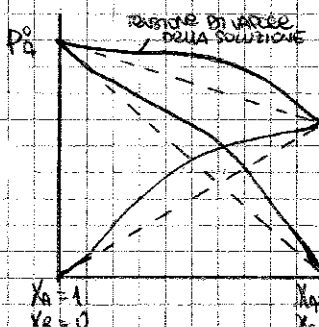
Da questo esempio si capisce che le composizioni della fase liquida e della fase vapore sono diverse e in particolare LA FASE DI VAPORE SI ARRICCHISCE DEL COMPONENTE PIU' VOLATILE.

Applicando più volte la legge di Raoult la fase di vapore si arricchisce sempre di più del componente più volatile fino a che si raggiunge una situazione in cui la fase di vapore è composta solo da A puro e la fase liquida residua è di B puro.

Non è sempre possibile separare le soluzioni nei componenti puri mediante distillazione. Esistono delle soluzioni denominate SOLUZIONI O MISCELE AZEOTROPICHE (e solo AZEOTROPI) che sono caratterizzate dal fatto che le composizioni della fase liquida e di quella di vapore sono uguali. Queste soluzioni non sono ideali ($\Delta H_{sol} \neq 0$) e quindi non seguono la legge di Raoult.

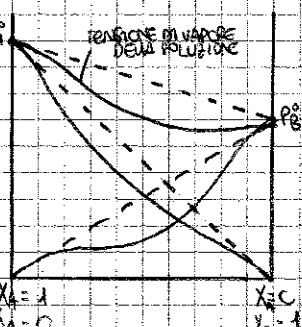
SOLUZIONI REALI:

DEVIAZIONI POSITIVE - FORMAZIONE ENDOTERMICA ($\Delta H_{sol} > 0$) DEVIAZIONI NEGATIVE - FORMAZIONE ESOTERMICA ($\Delta H_{sol} < 0$)



Rappresentazione dell'aumento della tensione di vapore in funzione delle frazioni molari P_B^0 per una soluzione in cui $\Delta H_{sol} > 0$. Si osserva una deviazione positiva rispetto all'andamento descritto dalla legge di Raoult per le soluzioni ideali (linee tratteggiate).

es. ETERE ETILICO - ALCOLETTILICO



Rappresentazione dell'andamento della tensione di vapore in funzione delle frazioni molari per una soluzione in cui $\Delta H_{sol} < 0$. Si osserva una deviazione negativa rispetto all'andamento descritto dalla legge di Raoult per le soluzioni ideali.

es. ACQUA - ALCOLETTILICO

Il numero di moli residue di Ae^- uguale a quelle iniziali, n , meno delle dissociate, $n\alpha$:

$$n - n\alpha = n(1 - \alpha)$$

Il numero totale di moli di molecole A e di moli di ioni B, C, D... è:

$$n(1 - \alpha) + n\alpha\nu = n(1 + \alpha(\nu - 1))$$

Quindi il rapporto tra il numero di moli totali dopo la dissociazione ed il numero di moli iniziali è:

$$\frac{n(1 + \alpha(\nu - 1))}{n} = [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

BINOMIO DI VAN'T HOFF

è usato come fattore di correzione delle espressioni più note per la determinazione delle grandezze colligative nei corredi soluti non elettrolitici.

Quindi si avrà:

$$\frac{\Delta P}{P_A} = \chi_{s2} \cdot [1 + \alpha(\nu - 1)] \quad \text{abbassamento tensiale di vapore}$$

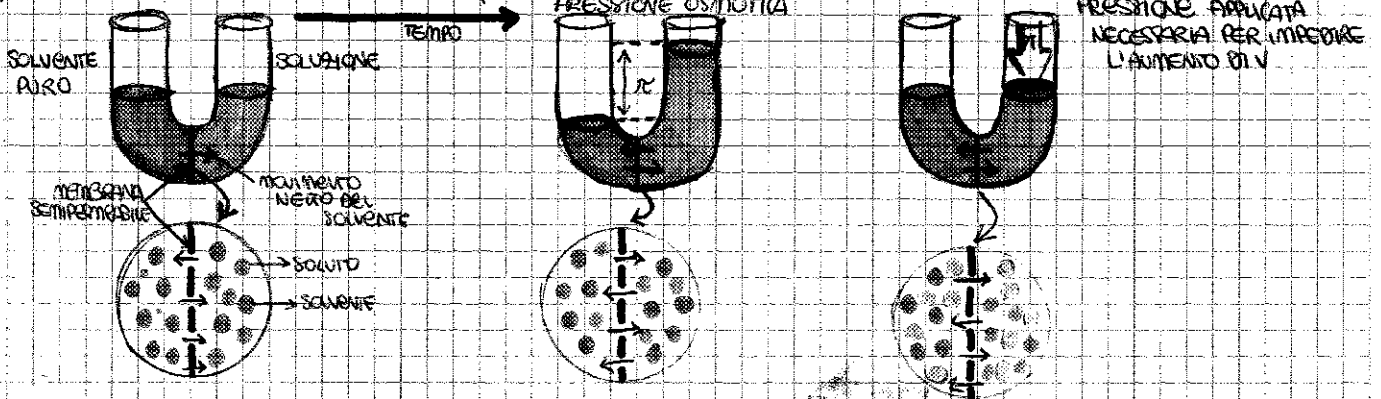
$$\Delta T_{cr} = K_{cr} \cdot m \cdot [1 + \alpha(\nu - 1)] \quad \text{abbassamento crioscopico}$$

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m \cdot [1 + \alpha(\nu - 1)] \quad \text{innalzamento ebullioscopico}$$

$$\pi = MRT \cdot [1 + \alpha(\nu - 1)] \quad \text{innalzamento pressione osmotica}$$

LA PRESSIONE OSMOTICA

Il fenomeno dell'osmosi genera la proprietà colligativa della pressione osmotica. La **PRESSIONE OSMOTICA** si verifica quando una soluzione è posta a contatto con un solvente puro in presenza di una membrana semipermeabile.



Il fenomeno di pompaggio di acqua attraverso una membrana semipermeabile si chiama **OSMOSI** mentre la pressione necessaria per impedire questo flusso si chiama **PRESSIONE OSMOTICA** e viene indicata con la lettera greca π . Il fenomeno dell'osmosi è un fenomeno di equilibrio dinamico.

• Per soluzioni sufficientemente diluite la pressione osmotica è descritta da un'equazione analoga a quella dei gas ideali:

$$\pi \cdot V = nRT \quad \text{dato che } M = \frac{m}{n} \text{ possiamo scrivere che:}$$

$$\pi = MRT$$

se la soluzione contiene un elettrolita l'espressione della pressione osmotica deve essere corretta dal binomio di Van't Hoff, per cui:

$$\pi = MRT \cdot [1 + \alpha(\nu - 1)]$$

Soluzioni che hanno uguale pressione osmotica si chiamano **ISOTONICHE**.

es. Quando si infondono nel sangue soluzioni saline è necessario che esse abbiano alla stessa pressione osmotica dei liquidi contenuti all'interno delle cellule, come ad esempio i globuli rossi.

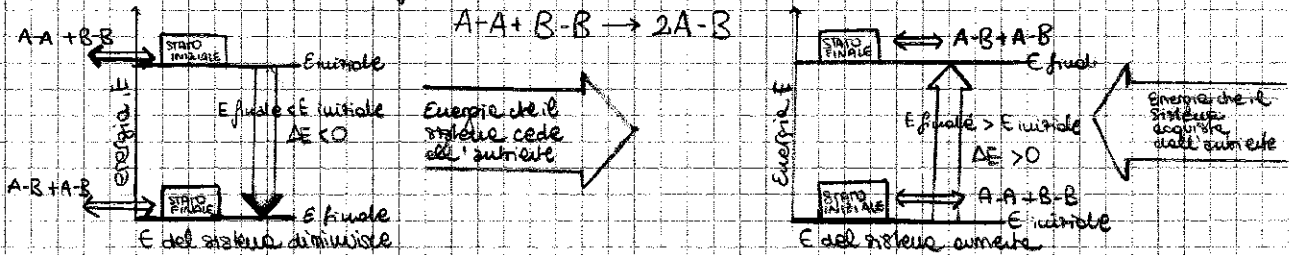
Se i globuli rossi sono esposti ad una soluzione la cui pressione osmotica è più alta si restringono (ipertonica) o si gonfiano (ipotonica); se sono esposti a una soluzione la cui pressione osmotica è più bassa si rigonfieranno (ipotonica).

ENERGIA, LAVORO, CALORE

l'ENERGIA è una proprietà di ogni corpo e può essere definita come la capacità di compiere un LAVORO oppure di fornire CALORE.
 Il contenuto energetico immagazzinato in un corpo si manifesta sotto varie forme di energia:
 per esempio:

- l' Energia cinetica - energia associata al movimento di un corpo
- l' Energia potenziale - energia associata alle posizioni e dovuta alle interazioni attrattive e repulsive tra le varie particelle.
- l' Energia di legame - energia necessaria per spezzare una mole di legami
- l' Energia interna, E , è l'energia totale che un sistema possiede a una determinata temperatura e rappresenta l'insieme di tutte le sue forme di energia, cioè la somma dell'energia cinetica delle molecole che compongono il sistema, dell'energia potenziale che dipende dalle forze intermolecolari, dell'energia potenziale e cinetica dei nuclei e degli elettroni.
- l'energia interna è una FUNZIONE DI STATO ESTENSIVA
- non posso determinarne il valore assoluto, ma posso determinarne le VARIAZIONI ΔE per il passaggio del sistema da uno stato all'altro.

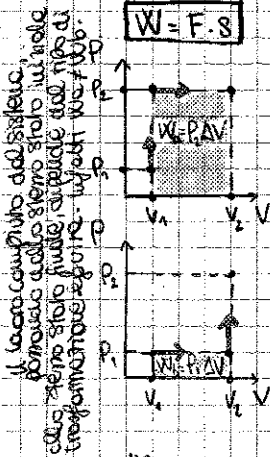
l'energia meccanica si cede o si accetta durante un processo chimico dipende quindi dalle nature chimiche dei reagenti e dei prodotti.



UNA REAZIONE è detta ESOTERMICA se cede calore all'esterno

UNA REAZIONE è detta ENDOTERMICA se assorbe calore dall'esterno

- Il LAVORO è una forma di energia, può essere di diversa natura: meccanico, elettrico, magnetico ecc. Il lavoro meccanico W è definito come il prodotto della forza (F) per lo spostamento (s), in termodinamica è molto importante il lavoro legato alle VARIAZIONI di VOLUME.



per esempio se consideriamo un pistone in un cilindro chiuso di un pistone che esercita una pressione P_{ext} di esso, riscaldando il sistema, il pistone si espande e la pressione costante spostando lo stantuffo di una quantità s . Se A è l'area della faccia del cilindro, è possibile calcolare il lavoro meno il gioco durante l'espansione ricordando che la pressione è: $P = \frac{F}{A}$

Il lavoro può quindi essere espresso come $W = F \cdot s = \frac{F}{A} \cdot A \cdot s$ poiché

$A \cdot s = \Delta V$, si ricava che: $W = P \cdot \Delta V$

Il lavoro non è una funzione di stato e dipende dal modo in cui avviene la trasformazione.

- Il CALORE non è una sostanza ma una forma di energia che si opera mediante trasformazione di altre forme di energia e che viene immediatamente trasmessa ai nuclei atomici in seguito a variazioni di temperatura. Il calore Q , si misura in Joule, J, oppure in calorie (calore necessario per innalzare la T di 1 g di H_2O da $14,5^\circ C$ a $15,5^\circ C$).

LA FUNZIONE DI STATO ENTALPIA

Se consideriamo delle trasformazioni nelle quali l'unica forma di lavoro è quello di espansione o di compressione, si possono considerare due casi particolari:

- le trasformazioni a volume costante
- le trasformazioni a pressione costante

1) TRASFORMAZIONI A VOLUME COSTANTE

Se una reazione avviene in un recipiente rigido, il volume non può cambiare e di conseguenza il lavoro svolto è nullo. Infatti:

$$\Delta V = 0 \Rightarrow W = P \cdot \Delta V = 0 \quad \text{dal primo principio della termodinamica otteniamo che:}$$

$$\Delta E = Q - W \Rightarrow \Delta E_v = Q_v - W = Q_v$$

ΔE_v e Q_v rappresentano rispettivamente la variazione di energia interna e il calore, entrambi a volume costante.

$$\boxed{\Delta E_v = Q_v}$$

"Il calore assorbito o ceduto in una trasformazione che avviene a volume costante è uguale alla variazione dell'energia interna del sistema."

- Energia E una funzione di stato, lo sarà anche il calore scambiato a volume costante Q_v -

2) TRASFORMAZIONI A PRESSIONE COSTANTE

La maggior parte delle reazioni chimiche avvengono a pressione costante, piuttosto che a volume costante.

Secondo il primo principio della termodinamica: $\Delta E = Q - W = Q - P \Delta V$

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad \Delta V = V_2 - V_1 \Rightarrow E_2 - E_1 = Q - P(V_2 - V_1) \quad \text{e si ha: } (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) = Q_p$$

Per trattare i processi che avvengono a pressione costante, è conveniente introdurre una nuova funzione termodinamica, H, detta ENTALPIA definita come:

calore a pressione costante

$$\boxed{H = E + PV}$$

Se E che PV sono delle funzioni che dipendono solo dallo stato del sistema, per cui anche H risulta una funzione di stato.

$$H_2 = E_2 + PV_2 \quad H_1 = E_1 + PV_1 \Rightarrow H_2 - H_1 = Q_p \Rightarrow \boxed{\Delta H = Q_p}$$

"Il calore complessivo ceduto in una trasformazione che avviene a pressione costante è uguale alla variazione di entalpia del sistema."

RELAZIONE TRA ΔE e ΔH

Le variazioni di energia interna, ΔE , e di entalpia, ΔH , sono messe in relazione dall'equazione generale a pressione costante:

$$\boxed{\Delta E = \Delta H - W}$$

Ovvero la differenza tra ΔE e ΔH è pari alla quantità di energia scambiata come lavoro dal sistema.

Il lavoro fatto dal sistema può essere piccolo $\rightarrow W = P \Delta V$ con $\Delta V \approx 0$, allora $\Delta E \approx \Delta H$; oppure può essere grande, allora ΔE sono molto diverso da ΔH .

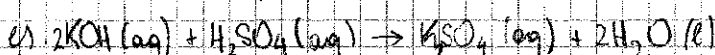
es. $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$ la ΔV è piccola e quindi W è piccolo

$CO_2(s) \rightarrow CO_2(g)$ la ΔV è grande e quindi W non è trascurabile

$H_2O(l) \rightarrow H_2O(l)$

Conoscendo le variazioni di entalpia di un sistema non otteniamo molte informazioni anche sulle variazioni della sua energia. Poiché molte reazioni implicano poco (o nessun) lavoro PV, la maggior parte delle variazioni di energia avviene come trasferimento di calore.

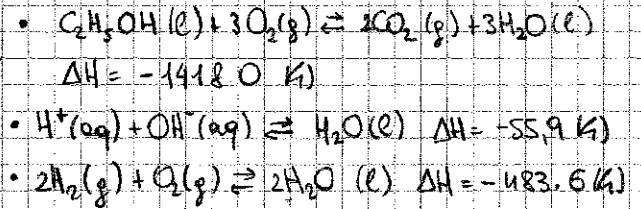
1) REAZIONI A W NON PARTICIPANO GAS: (reazioni di precipitazione, molte reazioni acido-base, molte reazioni red-ox) dato che i liquidi e i solidi subiscono piccoli strime variazioni di volume, si può dire che: $\Delta E = \Delta H$



es. di processi spontanei e non spontanei = sono spontanei quei processi che, una volta senza alcun intervento esterno.

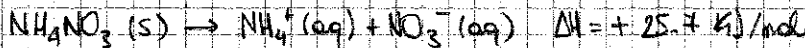
(processi spontanei a una temperatura possono non esserlo a una temperatura differente)

Molte reazioni chimiche procedono spontaneamente dai reagenti ai prodotti e vanno spontaneamente e completamente. Queste reazioni hanno una caratteristica in comune: sono esotermiche. Sembra quindi che l'entità di calore sia un criterio che determina la spontaneità di una reazione.

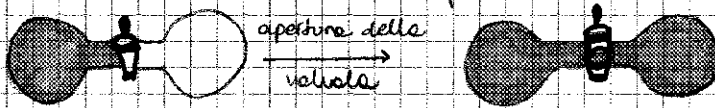


Ma ci sono molte trasformazioni fisiche e chimiche che sono endotermiche, e che non comportano variazioni energetiche che sono altrettanto spontanee, per esempio:

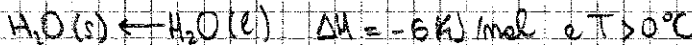
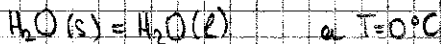
- LA DISSOLUZIONE di NH_4NO_3 in acqua è spontanea, ma è endotermica



- L'ESPANSIONE DI UN GAS nel vuoto è un processo isotermico



- CAMBIAMENTI DI FASE



- TRASFERIMENTO DI CALORE in oggetto freddo in un ambiente caldo si dissolgerà fino a raggiungere, in un processo endotermico spontaneo, la temperatura ambiente

Quindi la spontaneità di una reazione non è data solo dall'entalpia, ma anche dall'entropia.

L'ENTROPIA è indicata con il simbolo S ed è definita come una variabile di stato il cui cambiamento è definito in un processo reversibile

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

essendo una funzione di stato è possibile definirne:

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

- È una misura della quantità di energia non disponibile per fare lavoro.
- È una misura del disordine del sistema.

Il calore passa in maniera naturale dal caldo al freddo e non il senso opposto. L'ottimo convertire il movimento meccanico in calore, ma in natura non esiste un processo comparabile per trasformare il calore in movimento meccanico.

Clausius suppose che questi due tipi di cambiamenti dovessero avere la stessa natura, cioè avere due aspetti diversi dello stesso fenomeno che egli chiamò variazioni di entropia.

Se una trasformazione avviene spontaneamente in natura, deve produrre un aumento di entropia. La variazione di entropia di un sistema in seguito a un processo reale è data da $\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T}$

II PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

- "In un processo spontaneo l'entropia dell'universo aumenta"
- "Non è possibile che il calore fluisca spontaneamente da un corpo freddo a un corpo caldo"

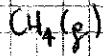
Se consideriamo l'Universo come un sistema isolato in cui avvengono reazioni spontanee, un'ulteriore formulazione del secondo principio è:

"L'entropia dell'universo tende ad aumentare continuamente"

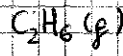
PROCESSO SPONTANEO (reazioni irreversibili): $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} > 0$

PROCESSO ALL'EQUILIBRIO (processi reversibili): $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{amb} = 0$

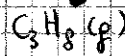
• In generale, molecole più grandi hanno entropie maggiori di molecole più piccole



$S = 186.3 \text{ J/Kmol}$



$S = 229.3 \text{ J/Kmol}$



$S = 270.3 \text{ J/Kmol}$

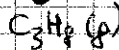
• e molecole con struttura più complessa hanno entropie più grandi di molecole con struttura più semplice



$S = 154.9 \text{ J/Kmol}$



$S = 213.7 \text{ J/Kmol}$



$S = 270.3 \text{ J/Kmol}$

molecole più complesse hanno più possibilità di rotare, di piegarci e vibrare nello spazio. Ciò determina un maggiore numero di stati energetici su cui l'energia può essere distribuita.

Variazione di entropia che accompagna la dissoluzione di un sale:

- PICCOLO AUMENTO DI ENTROPIA CHE SI PRODUCE QUANDO L'ETANOL SI SCIOGLIE IN ACQUA
- GRANDE DIMINUIZIONE DI ENTROPIA DI UN GAS QUANDO SI SCIOGLIE IN UN LIQUIDO

Variazioni di entropia nell'ambiente:

da variazioni di entropia nell'ambiente e direttamente proporzionale a una variazione opposta di calore del sistema e indirettamente proporzionale alla temperatura dell'ambiente prima del trasferimento di calore.

Per un processo che avviene a pressione e temperatura costante (il calore ceduto dal sistema viene completamente dall'ambiente).

$$\Delta S_{\text{ambiente}} = \frac{q_{\text{amb}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{sistema}}}{T}$$

la relazione generale: $\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_{\text{amb}} + \Delta S_{\text{sis}}$ diventa $\Delta S_{\text{tot}} = \frac{-\Delta H_{\text{sis}}}{T} + \Delta S_{\text{sis}}$

si ha quindi: $T\Delta S_{\text{tot}} = -\Delta H_{\text{sis}} + T\Delta S_{\text{sis}}$ RELAZIONE TRA LA VARIAZIONE TOTALE DI ENTROPIA E LE GRANDERE RELATIVE UNICAMENTE AL SISTEMA

ENERGIA LIBERA

Il criterio per stabilire se una trasformazione è spontanea o meno è quello di verificare se si ha un aumento della somma dell'entropia del sistema, in mole e dell'entropia dell'ambiente esterno. Tale criterio non è però di immediata utilizzabilità perché si occupano continuamente sito di usi che avviene nel sistema e non dell'ambiente de lo stesso.

d'introduzione di una nuova funzione di stato permette di lavorare in criterio di spontaneità di una trasformazione, considerando solo le proprietà del sistema indipendentemente dall'ambiente esterno. Tale grandezza termodinamica detta ENERGIA LIBERA, indicata con G, fu introdotta da Gibbs e lega l'entalpia e l'entropia.

d'ENERGIA LIBERA è definita come: $G = H - TS$

determinando la variazione di energia libera del sistema in condizioni di temperatura e pressione costante, è possibile stabilire se un processo è spontaneo oppure no.

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

Equazione di GIBBS-HELMHOLTZ

in particolare: se $\Delta G > 0$ il processo non è spontaneo
 se $\Delta G = 0$ il processo è in equilibrio
 se $\Delta G < 0$ il processo è spontaneo

EQUILIBRI

Le reazioni di equilibrio sono diverse da quelle finché ad esse trattate che vanno a compiere con totale scomparsa di almeno uno dei reagenti.
 Le caratteristiche dell'equilibrio chimico sono molto simili a quelle dell'equilibrio fisico. L'importante è che l'equilibrio chimico è dinamico e il suo raggiungimento non significa che la formazione dei prodotti fermi la reazione. Raggiungere l'equilibrio vuol dire che la velocità delle reazioni dirette (reagenti → prodotti) è uguale a quella inversa (prodotti → reagenti). Le reazioni di equilibrio sono quindi reversibili come che viene indicato con una doppia freccia: $R \rightleftharpoons P$.
 Dal punto di vista delle termodinamiche si può prevedere se una reazione è spontanea, non spontanea o all'equilibrio ricorrendo il valore ΔG dell'equazione $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Se $\Delta G < 0$ (cioè $\Delta H < T\Delta S$) il sistema è all'equilibrio e non ha alcuna tendenza a evolversi in un senso o nell'altro.
 Lo stato di equilibrio è regolato dal principio dell'equilibrio mobile (de Châtelet) dal punto di vista qualitativo e dalla legge di Clausius (Laplace) dal punto di vista quantitativo.

LA LEGGE DI AZIONE DI MASSA

Nell'equilibrio chimico se la temperatura non cambia, esiste un parametro costante che è chiamato costante di equilibrio e che viene indicato con il simbolo K .
 Considerate la generica reazione chimica all'equilibrio:

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, la costante di equilibrio viene rappresentata dalla seguente espressione:

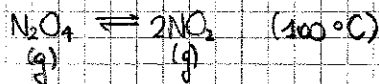
$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

* i simboli [] indicano le concentrazioni in mol·l⁻¹ (cioè la MOLARITÀ)

Questa legge è nota come LEGGE DI AZIONE DI MASSA.

“Il rapporto tra il prodotto delle concentrazioni finali (all'equilibrio) dei prodotti della reazione e quello delle concentrazioni finali (all'equilibrio) dei reagenti, elevati ai coefficienti stechiometrici è costante a temperatura costante.”

esempio: situazione di Equilibrio nel sistema



EQUILIBRIO OMOGENEO

$$K_p = \frac{P(NO_2)^2}{P(N_2O_4)} = \frac{(X_{NO_2})^2 \cdot P^2}{(X_{N_2O_4}) \cdot P}$$

tempo (s)	0	20	40	60	80	100
$P(N_2O_4)$ atm	1.00	0.60	0.35	0.22	0.22	0.22
$P(NO_2)$ atm	0.00	0.80	1.30	1.56	1.56	1.56

MISURE ALL'EQUILIBRIO di $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

Exp	PRESSIONE INIZIALE	PRESSIONE ALL'EQUILIBRIO	K_p
Exp 1	N_2O_4 : 1.00 NO_2 : 0.00	0.22 1.56	11
Exp 2	NO_4 : 0.00 NO_2 : 1.00	0.07 0.86	11
Exp 3	N_2O_4 : 1.00 NO_2 : 1.00	0.42 2.16	11

La costante di equilibrio, K , risulta uguale al rapporto tra la costante di velocità diretta e la costante di velocità inversa.

$$K = \frac{[P]}{[R]} = \frac{k_d}{k_i} \quad \text{(diretta)}$$

$$K = \frac{[P]}{[R]} = \frac{k_i}{k_d} \quad \text{(inversa)}$$

Se la costante di velocità della reazione diretta (k_d) è grande rispetto a quella della reazione inversa (k_i), la costante di equilibrio assume un valore grande e ciò vuol dire che la reazione è spinta verso la formazione dei prodotti. Quando k_i è maggiore di k_d , viceversa, l'equilibrio è spinto verso la formazione dei reagenti.

Se la temperatura viene cambiata, si stabilisce un nuovo equilibrio regolato da una diversa costante di equilibrio.

La costante di equilibrio, come si può vedere dall'esempio, può essere espressa in modi differenti.

Se si considera la seguente reazione $\Delta G = \sum G_{\text{prodotti}} - \sum G_{\text{reagenti}}$

si ha: $\Delta G = (cG_C^\circ + dG_D^\circ) - (aG_A^\circ + bG_B^\circ) + (cRT \ln p_C/p^\circ + dRT \ln p_D/p^\circ) - (aRT \ln p_A/p^\circ + bRT \ln p_B/p^\circ)$

è anche: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(p_C/p^\circ)^c \cdot (p_D/p^\circ)^d}{(p_A/p^\circ)^a \cdot (p_B/p^\circ)^b}$

dato che all'equilibrio $\Delta G = 0$ si ha: $\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{(p_C/p^\circ)^c \cdot (p_D/p^\circ)^d}{(p_A/p^\circ)^a \cdot (p_B/p^\circ)^b}$

perché a temperatura costante $\frac{(p_C/p^\circ)^c \cdot (p_D/p^\circ)^d}{(p_A/p^\circ)^a \cdot (p_B/p^\circ)^b} = K$

si ha: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

RELAZIONE TRA ΔG° E K prevista dall'equazione $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

K	$\ln K$	ΔG°	SENTEFICATO
> 1	POSITIVO	NEGATIVO	AU' EQUILIBRIO SONO FAVORITI I PRODOTTI
$= 1$	0	0	PRODOTTI E REAGENTI SONO UGUALMENTE FAVORITI AU' EQUILIBRIO
$0 < K < 1$	NEGATIVO	POSITIVO	AU' EQUILIBRIO SONO FAVORITI I REAGENTI

* il valore negativo non ha alcun significato dinamico-fisico
 Se la reazione non si trova all'equilibrio, il rapporto delle pressioni e delle concentrazioni delle specie elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici rappresenta il QUOZIENTE DI REAZIONE, indicato con Q .
 Esso coincide con la costante di equilibrio soltanto quando la reazione si trova in condizioni di equilibrio.

Dato che $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$ e $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ si ha che: $\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q$
 quindi $\Delta G = RT \ln (Q/K)$

Se $Q < K \Rightarrow \ln(Q/K) < 0 \Rightarrow$ la reazione procede verso destra $\Delta G < 0$

Se $Q = K \Rightarrow \ln(Q/K) = 0 \Rightarrow$ la reazione è all'equilibrio $\Delta G = 0$

Se $Q > K \Rightarrow \ln(Q/K) > 0 \Rightarrow$ la reazione procede verso sinistra $\Delta G > 0$

VARI MODI PER ESPRIMERE LE COSTANTI DI EQUILIBRIO

È possibile esprimere la costante di equilibrio in funzione delle frazioni molari X_A, X_B, X_C, X_D di reagenti e prodotti all'equilibrio:

$$K_X = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b}$$

mettendo in relazione K_X con K_p si ottiene:

$$K_X = K_p \cdot P^{\Delta n}$$

Per ora abbiamo supposto che la temperatura si mantenga costante, la variazione di temperatura è l'unico parametro che produce un cambiamento nel valore della costante di equilibrio.

- Per reazioni ESOTERMICHE un aumento della temperatura favorisce la formazione dei reagenti e quindi il valore della costante di equilibrio diminuisce; una diminuzione della temperatura favorisce invece la formazione dei prodotti
- Per reazioni ENDOTERMICHE il comportamento è opposto: un aumento della temperatura favorisce la formazione dei prodotti e quindi la costante d'equilibrio aumenta, una diminuzione della temperatura favorisce invece la formazione dei reagenti.

IL PRINCIPIO DI LE CHATELIER - principio dell'equilibrio mobile

Se una perturbazione esterna agisce su un sistema all'equilibrio, il sistema si orienta in modo da annullare la perturbazione e raggiungere un nuovo stato di equilibrio.

VARIAZIONE DI VOLUME:

Sia data la seguente reazione: $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$
 che le varie specie siano contenute in un recipiente di volume V dotato di un pistone. Si supponga di aumentare il volume del recipiente spostando il pistone dalla posizione 1 alla 2. Secondo il principio di Le Chatelier la reazione si sposta verso i prodotti. Infatti un aumento del volume del recipiente, a temperatura costante, provoca un aumento delle quantità dei prodotti poiché il sistema all'equilibrio reagisce alle sollecitazioni esterne cercando di annullare e minimizzare l'effetto di quest'ultima. Questo vale e' valido per reazioni in cui il numero di moli dei reagenti e' uguale a quello dei prodotti ($\Delta n = 0$). In questi casi una variazione del volume NON INFLUENZA L'EQUILIBRIO CHIMICO.



VARIAZIONE DI PRESSIONE:

Essendo la pressione inversamente proporzionale al volume per la legge di Boyle, si può dire a conclusione sopra a quelle riportate per il volume. Si consideri la stessa reazione di Le Chatelier per la conclusione che l'equilibrio si sposta verso il reagente che occupa minor volume. In generale un aumento di pressione favorisce sempre la reazione che avviene con diminuzione di volume. Anche in questo se il numero di moli dei reagenti e' uguale a quello dei prodotti, una variazione di pressione non influenza l'equilibrio chimico.

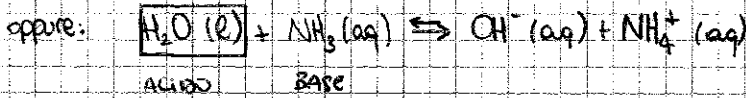
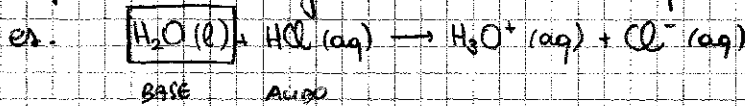
VARIAZIONE DELLE CONCENTRAZIONI:

Riferendosi sempre alla stessa reazione e immaginando di aumentare la concentrazione di uno dei prodotti, secondo il principio di Le Chatelier il sistema si sposta verso la formazione del reagente per cui con viene reso minimo l'effetto dell'aumento di concentrazione di uno dei prodotti, una reazione del genere si trasforma in reagente. Aumentando la concentrazione di uno dei due prodotti, quello dell'altro deve diminuire, mentre la concentrazione del reagente deve aumentare per cui la reazione procede verso il reagente. Nel caso di aumento della concentrazione del reagente l'effetto dello spostamento e' opposto al caso precedente. Una variazione del numero di moli di uno delle specie partecipanti all'equilibrio provoca un suo spostamento anche per quelle reazioni per le quali il numero di moli dei reagenti e' uguale a quello dei prodotti.

EFFETTO DI VARIE PERTURBAZIONI SU UN SISTEMA IN EQUILIBRIO

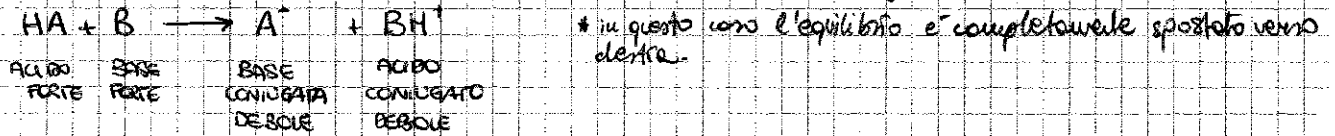
PERTURBAZIONE	VERSO NETTO DELLA REAZIONE	EFFETTO SUL VALORE DI K_f
CONCENTRAZIONE:		
aumento di [reagente]	verso la formazione di prodotto	nessuno
diminuzione di [reagente]	verso la formazione di reagente	nessuno
aumento di [prodotto]	verso la formazione di reagente	nessuno
diminuzione di [prodotto]	verso la formazione di prodotto	nessuno
PRESSIONE / VOLUME:		
aumento di P / diminuzione di V	verso la formazione di meno moli di gas	nessuno
diminuzione di P / aumento di V	verso la formazione di più moli di gas	nessuno
aumento di P / aggiunta di gas inerte / nessuno variazioni di V	nessuno; concentrazione invariata	nessuno
TEMPERATURA:		
aumento di T	verso l'aumento di calore	aumenta se $\Delta H^\circ > 0$ diminuisce se $\Delta H^\circ < 0$
diminuzione di T	verso il rilascio di calore	aumenta se $\Delta H^\circ < 0$ diminuisce se $\Delta H^\circ > 0$

Esistono delle sostanze, come l'acqua, che si comportano da base e da acido a seconda della specie con cui reagiscono hanno un comportamento ANFOTERO (o ANFOTICO).



Gli equilibri delle reazioni acido-base possono essere più o meno spostati e sinistra o a destra a seconda delle forze dell'acido e della base, dove per forze di un acido generico HA, si intende la sua capacità di cedere in maniera più o meno quantitativa il suo protone H⁺ alla base, B, da base, B, invece, è tanto più forte quanto maggiore è la capacità di accettare il protone.

Tanto più forte è l'acido HA, tanto più debole è la sua base coniugata A⁻.



ACIDI MONOPROTICI

acidi forti ($K \gg 1$): dissociano completamente ($K \rightarrow \infty$)

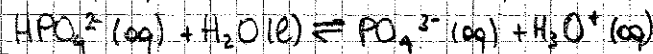
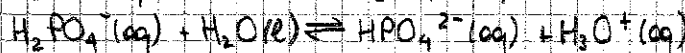
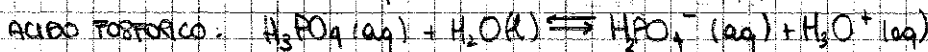
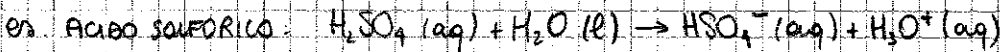


acidi deboli ($K < 1$): non si ionizzano completamente



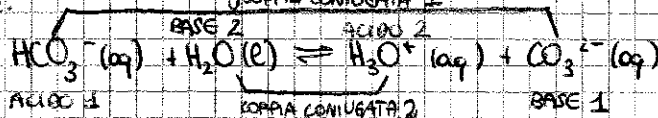
$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ *K_a è una misura della forza dell'acido*

ACIDI POLIPROTICI



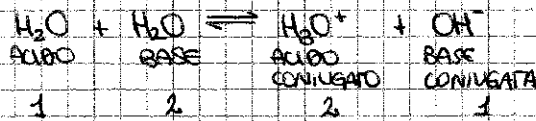
COPPIE CONIUGATE ACIDO-BASE

Il concetto di coppia acido-base coniugata, che può essere definita come un acido e la sua base coniugata o una base e il suo acido (o coniugato), deriva dalla definizione degli acidi e delle basi di Brønsted. Compie un'utile missione. Ogni acido ha una base coniugata. Le basi hanno un acido coniugato. La base coniugata di un acido di Brønsted è la specie che rimane dopo che l'acido ha ceduto il protone.



AUTOIONIZZAZIONE DELL'ACQUA

Le reazioni di autoionizzazione dell'acqua (dette anche **PRODOTTO IONICO**) è stato scoperto da Kohlrausch in esperimenti di conduttività elettrica utilizzando acque ultra-purificate. Quando l'acqua si ionizza l'equilibrio è largamente spostato verso sinistra e a 25°C solo circa 2 molecole su 10^8 sono ionizzate in un dato istante.



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,25 \cdot 10^{-18} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

← il valore di K_1 è molto basso, quindi l'equilibrio è molto spostato a sinistra

In queste condizioni la concentrazione molare dell'acqua (considerando la densità tipica di 1 g/ml) può essere considerata praticamente costante ed essere così calcolata:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{10^3 \text{ g/l}}{18 \text{ g/mol}} = 55,5 \text{ M}$$

allora l'espressione della K_1 può essere scritta come:

$K_1 [\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ in cui il prodotto, chiamato **PRODOTTO IONICO** dell'ACQUA, $K_1 [\text{H}_2\text{O}]^2$ determina una costante indicata con K_w ("Kappa water")

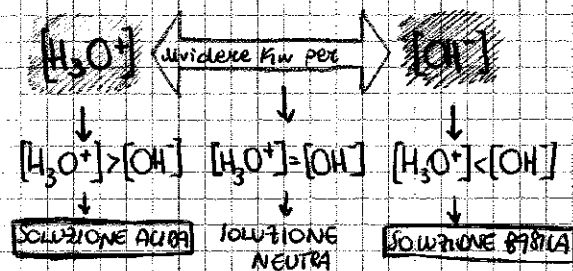
$$K_1 [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = 3,25 \cdot 10^{-18} (55,5)^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

Dall'equilibrio di ionizzazione dell'acqua si ricava che in acqua pura $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1 \cdot 10^{-14}$$

da cui: $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

Questo fatto si può anche esprimere dicendo che l'acqua pura è neutra. Invece, se $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ M}$, la soluzione acquosa è acida, mentre se $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ M}$, la soluzione è alcalina o basica.



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Per evitare di usare una notazione esplicita per $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{OH}^-]$ si ricorre all'operatore p che corrisponde all'opposto del logaritmo decimale (-log).

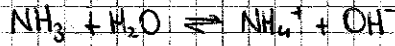
$$\boxed{\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]}$$
 e $\boxed{\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]}$

Dal prodotto ionico si ricava usando i logaritmi:

$$-\log K_w = -\log([\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]) = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] - \log[\text{OH}^-] = 14$$

Una soluzione si definisce **NEUTRA** quando $\text{pH} = \text{pOH} = 7$
ACIDA quando $\text{pH} < 7$ (e il valore di $\text{pOH} > 7$)
ALCALINA o BASICA quando $\text{pH} > 7$ (e il valore di $\text{pOH} < 7$)

- Le K_b non sono il risultato completamente in acqua
- La ionizzazione di una base debole è compensata da un equilibrio, la forza di una base debole, cioè la misura in cui essa si ionizza in soluzione acquosa, è determinata dalla grandezza delle costanti di equilibrio, dette costanti di ionizzazione: K_a , K_b .



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad \text{MAGGIORE È } K_b \text{ PIÙ FORTE È LA BASE}$$

VALORI DI K_a E K_b DI ALCUNI ACIDI E BASI ALLA TEMPERATURA DI 25°

ACIDO IODICO HIO_3	$H-\ddot{O}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{I}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$: $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$:	$K_a = 1,6 \times 10^{-1}$
ACIDO CLOSOFO $HClO_2$	$H-\ddot{O}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$: $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$:	$K_a = 1,2 \times 10^{-2}$
ACIDO NITROSO HNO_2	$H-\ddot{O}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$: $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$:	$K_a = 4,1 \times 10^{-4}$
ACIDO FLUORIDRICO HF	$H-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}$: $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}$:	$K_a = 6,8 \times 10^{-4}$
ACIDO FORMICO $HCOOH$	$H-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-H$: $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$:	$K_a = 1,8 \times 10^{-4}$
ACIDO BENZOICO C_6H_5COOH	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-H$: $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$:	$K_a = 6,3 \times 10^{-5}$
ACIDO ACETICO CH_3COOH	$H-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-H$: $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$:	$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$
ACIDO PROPANOICO CH_3CH_2COOH	$H-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-H$: $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$:	$K_a = 1,3 \times 10^{-5}$
ACIDO IPOCLOSO $HClO$	$H-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$: $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$:	$K_a = 2,9 \times 10^{-8}$
ACIDO IPOBROMOSO $HBrO$	$H-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Br}}}$: $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$:	$K_a = 2,3 \times 10^{-9}$
ACIDO CIANIDRICO HCN	$H-C \equiv N$	$K_a = 6,2 \times 10^{-10}$
FENOLO C_6H_5OH	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-H$: $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$:	$K_a = 1 \times 10^{-10}$
ACIDO IPOIODOSO HIO	$H-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{I}}}$: $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$:	$K_a = 2,3 \times 10^{-11}$



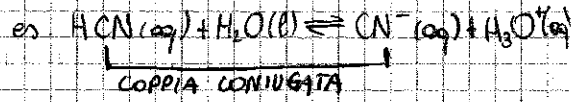
↑ Forte Debole Debole Forte ↑ Forte Debole Debole Forte ↑ Forte Debole Debole Forte ↑ Forte Debole Debole Forte	ACQUA	OH ⁻	↓ Forte Debole Debole Forte ↓ Forte Debole Debole Forte ↓ Forte Debole Debole Forte ↓ Forte Debole Debole Forte
	HCl	Cl ⁻	
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	
	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	
	HF	F ⁻	
	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	HS ⁻	
	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	
	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	
	HCN	CN ⁻	
	NH ₄ ⁺	NH ₃	
	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	
H ₂ O	OH ⁻		
HS ⁻	S ²⁻		
OH ⁻	O ²⁻		

reazione acido-base
 reazione acido-base. Più forte è l'acido, più debole è la base coniugata.

Quando un acido reagisce con una base situata più in basso lungo l'elenco, la reazione procede verso destra (K > 1).

Effetto livellante dell'acqua rispetto agli acidi forti e alle basi forti.

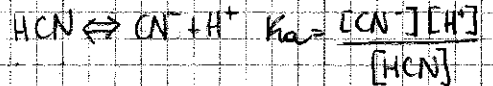
RELAZIONE TRA LE COSTANTI DI IONIZZAZIONE DI UN ACIDO E DELLA PROPRIA BASE CONIUGATA



Il prodotto della K_a di un acido e della K_b della sua base coniugata è uguale a K_w (a 25°C)

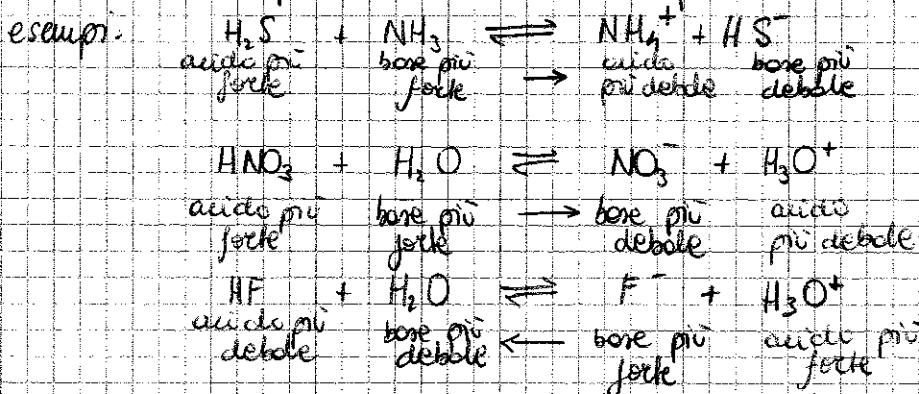
$K_a \cdot K_b = K_w$ $pK_a + pK_b = 14$

Espressione della legge dell'azido di unione in termini di α



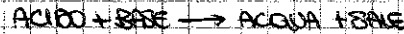
$K_a = \frac{M\alpha^2}{1-\alpha}$ LEGGE DI DISTRIBUZIONE DI OSTWALD (valida per acidi monoatomici deboli)

La direzione di una reazione acido-base dipende dalla loro forza relativa. La reazione procede nel verso in cui un acido più forte e una base più forte formano un acido più debole e una base più debole.



NEUTRALIZZAZIONE ACIDO-BASE

Una reazione di neutralizzazione è una reazione tra un acido e una base de reazioni acido-base in soluzione acquose. Generalmente producono acqua e un sale.

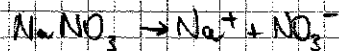


Tutti i sali (come NaCl) sono ELETTROLITI FORTI in quanto si ionizzano completamente in soluzione acquosa.
Le reazioni acido-base in generale sono completamente spostate a destra.

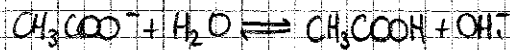
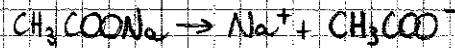
IDROUSI SALINA

Un sale è un composto ionico che si forma da una reazione acido-base. Le termine IDROUSI SALINA indica la capacità di un'azione e di un catione del sale, e entrambi, con l'acqua. A seconda del sale uno può produrre soluzioni neutre, basiche o acide.

1) SALI CHE NON SUBISCONO IDROUSI (ACIDO FORTE + BASE FORTE)

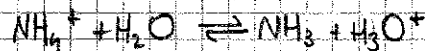


2) SALI CHE SUBISCONO IDROUSI BASICA (ACIDO DEBOLE + BASE FORTE)



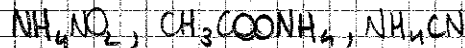
(dissociazione di una base debole)

• SALI CHE SUBISCONO IDROUSI ACIDA (ACIDO FORTE + BASE DEBOLE)



(dissociazione di un acido debole)

3) SALI IN CUI SIA ANIONE CHE CATIONE SI IDROUSANO (ACIDO DEBOLE + BASE DEBOLE)



se $K_b > K_a$ (K_b dell'anione, K_a del catione) \rightarrow SOLUZIONE BASICA

se $K_b = K_a$ (K_b dell'anione, K_a del catione) \rightarrow SOLUZIONE NEUTRA

se $K_b < K_a$ (K_b dell'anione, K_a del catione) \rightarrow SOLUZIONE ACIDA

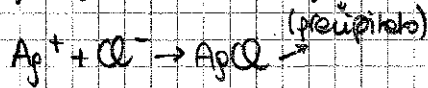
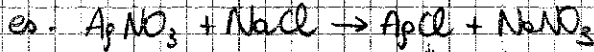
COMPORTEMENTO DEI SALI IN ACQUA

gruppi di soluzione salina	pH	natura degli ioni	ione che reagisce con l'acqua
NEUTRA [NaCl, KBr, Ba(NO ₃) ₂]	7,0	catione di base forte anione di acido forte	Nessuno
ACIDA [NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃ , CH ₃ NH ₃ Br]	<7,0	catione di base debole anione di acido forte	Catione
ACIDA [Al(NO ₃) ₃ , CrCl ₃ , FeBr ₃]	<7,0	catione piccolo di carica elevata anione di acido forte	Catione
ACIDA [NaH ₂ PO ₄ , KH ₂ SO ₄ , NaHSO ₄]	<7,0	catione di base forte primo anione di acido	Anione
BASICA [CH ₃ COONa, KF, Na ₂ CO ₃]	>7,00	catione di base forte anione di base debole	Anione

EQUILIBRI IN SOLUBILITÀ:

REAZIONI DI PRECIPITAZIONE

Un tipo comune di reazione che avviene in soluzione acquosa è la reazione di precipitazione, che si produce nella precipitazione di un prodotto insolubile che viene detto precipitato (solido che si separa dalla soluzione). Le reazioni di precipitazione sono importanti per



è il caso, la medicina, la vita quotidiana. Per esempio il solfato di bario è usato in radiologia per visualizzare il tratto digerente, infatti emulsionato in acqua viene usato per visualizzare dall'interno e non può essere assorbito, tossico e letale. Lo smalto e le dentine sono costituiti da idrossiapatite ($Ca_5(PO_4)_3OH$)

Si precipita quando un composto è aggiunto a una soluzione o quando sono mescolate due soluzioni, si forma o si riduce la solubilità, s , del soluto che è la quantità massima di soluto che si dissolve in una determinata quantità di solvente a una determinata temperatura e pressione.

Tutti i composti ionici sono elettroliti forti ma non tutti sono ugualmente solubili.

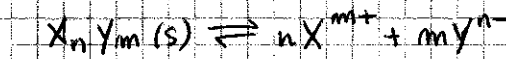
Anche i composti insolubili si dissolvono in una certa misura.

Tutti i composti ionici che contengono cationi dei metalli alcalini sono molto solubili come quelli che contengono ioni ammonio, nitrato, bromato, e clorato.

PRODOTTO DI SOLUBILITÀ

La costante K_{ps} è chiamato prodotto di solubilità ed indica che all'equilibrio il prodotto delle concentrazioni degli ioni provenienti dal solido si mantiene costante se la temperatura non cambia. Il prodotto di solubilità di un composto è dato dal prodotto delle concentrazioni molari degli ioni che lo costituiscono, moltiplicato al coefficiente stechiometrico con cui compare nell'equazione di equilibrio.

Per le concentrazioni di ioni che non corrispondono alle condizioni di equilibrio, si usa il quoziente di reazione che viene chiamato prodotto ionico e serve per capire se si forma o meno un precipitato.



$$K_{eq} = \frac{[X^{m+}]^n [Y^{n-}]^m}{[X_n Y_m]}$$

poiché la concentrazione in fase solida è costante si può porre:

$$K_{eq} [X_n Y_m] = [X^{m+}]^n [Y^{n-}]^m \quad \text{da cui:}$$

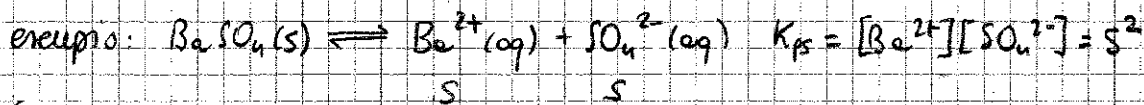
$$K_{ps} = [X^{m+}]^n [Y^{n-}]^m$$

Dai valori di K_{ps} si può prevedere se un precipitato si forma quando due soluzioni vengono mescolate e si osserva un composto solubile alla soluzione. La solubilità e il K_{ps} sono tra loro collegati, se conosciamo uno possiamo calcolare l'altro.

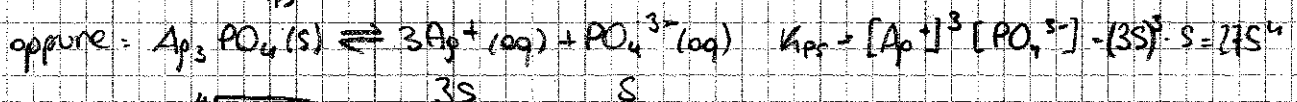
Esistono due modi per esprimere la solubilità di un soluto in un litro di soluzione:

LA SOLUBILITÀ MOLARE: moli di soluto in un litro di soluzione satura (mol/l)

LA SOLUBILITÀ: grammi di soluto in un litro di soluzione satura (g/l)



$$s = \sqrt{K_{ps}}$$



$$s = \sqrt[4]{\frac{K_{ps}}{27}}$$

da una pia in zinco e costituita da una barretta di zinco immersa in una soluzione contenente ioni Zn^{2+} e da una barretta di rame immersa in una soluzione contenente ioni Cu^{2+} . Le due soluzioni sono comunicate fra loro tramite un ponte salino (o un setto poroso) che ha la funzione di permettere il contatto elettrico tra le soluzioni; impedisce inoltre il mescolamento. Il ponte salino è costituito da una matrice gelatinosa nella quale è dispersa una soluzione acida concentrata di un elettrolita, tale come Na_2SO_4 . Se le barrette di zinco e di rame (cioè gli elettrodi) sono collegate tramite un filo metallico, così è dotato di un amperometro collegato in serie e possibile misurare una corrente elettrica dovuta ad un flusso di elettroni dall'elettrodo di zinco all'elettrodo di rame. La cella elettrolitica produce della corrente elettrica continua, la cui intensità I dipende dalle quantità di carica Q e dal tempo t . Le quantità di carica si misurano in coulomb C e le tempo in secondi s . A volte si misura della corrente e l'Ampere A .

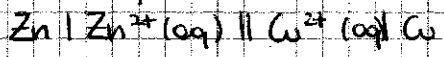
$$I(A) = Q(C) / t(s)$$

Una cella elettrolitica che funziona spontaneamente è detta cella galvanica o pila.

UNA PILA È UN DISPOSITIVO IN GRADO DI TRASFORMARE L'ENERGIA CHIMICA IN ENERGIA ELETTRICA.

È si applica in generatore di corrente per fornire corrente continua al sistema, e possibile fare avvenire delle reazioni opposte alle spontanee. Questo dispositivo si chiama cella elettrolitica.

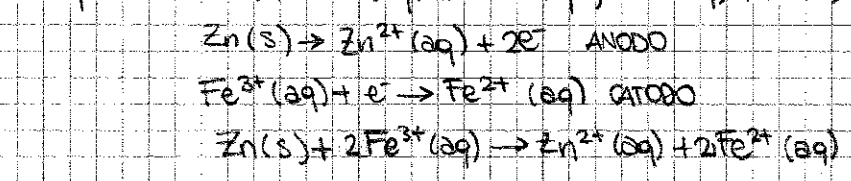
La pila in zinco può essere schematizzata:



con una barretta si indica il contatto tra l'elettrodo e la soluzione, mentre con quella doppia viene rappresentato il contatto tra i due semielementi.

Nel caso di elettrodi INERTI i due ioni in soluzione sono separati da una membrana.

Nel caso di elettrodi A GAS, il poro è separato dallo ione in soluzione da una barretta verticale.



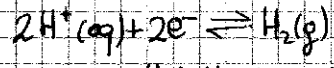
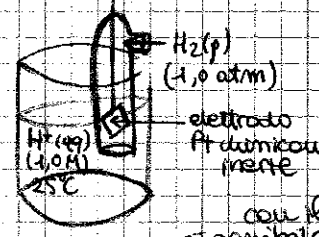
Il polo positivo dove avviene la reazione di riduzione è detto CATODO.

Il polo negativo dove avviene la reazione di ossidazione è detto ANODO.

Se i due elettrodi vengono collegati si misurati di un voltmetro, è possibile misurare la DIFFERENZA DI POTENZIALE che viene chiamata FORZA ELETTROMOTRICE (f.e.m.) della pila. Essa è data dalla differenza tra il potenziale dell'elettrodo positivo e il potenziale dell'elettrodo negativo. Il delta E la f.e.m., si può scrivere:

$$E = E(+) - E(-) = E_{riduzione} - E_{ossidazione} \quad \Delta E > 0 \text{ per un processo spontaneo}$$

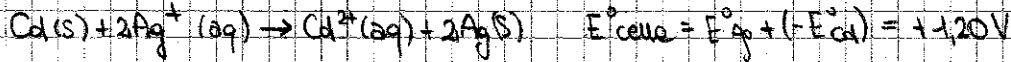
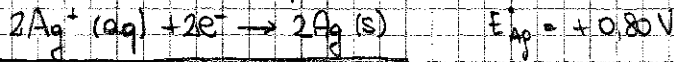
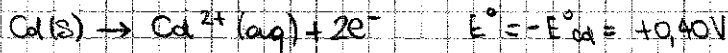
Poiché non è possibile conoscere il potenziale assoluto di un semielemento, si ricorre a un SEMIELEMENTO DI RIFERIMENTO al cui si attribuisce POTENZIALE CONVENZIONALE di 0 V a qualunque temperatura. Il semielemento di riferimento usato, detto anche ELETTRODO NORMALE STANDARD, è l'ELETTRODO NORMALE A IDROGENO costituito da una lamina di platino immersa in una soluzione acquosa 1,0 M di H^+ , saturata con H_2 gommato alla pressione di 1 atmosfera.



L'elettrodo può funzionare da polo positivo o da polo negativo e seconda del semielemento che il quale viene accoppiato. Nel primo caso avviene la riduzione degli ioni H^+ ad H_2 gommato. Nel secondo caso l'ossidazione di H_2 gommato e ioni H^+ . Il potenziale dell'elettrodo standard a idrogeno viene indicato con il simbolo $E^{\circ} H^+/H_2$. Avendo a disposizione l'elettrodo di riferimento, è possibile determinare le potenziali dei vari semielementi. Per farlo, è opportuno utilizzare i semielementi di cui si vuole misurare il potenziale, in particolari condizioni (debe usarsi e standard):

- la temperatura di 25°C = 298 K
- per le sostanze gommato la pressione di 1,0 atm
- per le soluzioni, la concentrazione 1,0 M

Per ottenere la reazione globale di celle dobbiamo moltiplicare la seconda reazione per 2 e sommare:



RELAZIONI TRA FEM E COSTANTE DI EQUILIBRIO

La misura della f.e.m. standard di una pila permette di calcolare il valore della costante di equilibrio di una qualsiasi reazione di ossidoriduzione.

Dalla termodinamica è possibile dimostrare che la variazione di energia libera di una reazione è uguale al lavoro utile massimo che quella reazione può produrre a T e P costanti.

$$\Delta G = W_{\text{max}}$$

In una cella galvanica il lavoro è quello elettrico, $-nFE_{\text{cella}}$ e n reagenti e prodotti in condizioni standard \uparrow costante di Faraday

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cella}}$$

Dato la f.e.m. standard è possibile calcolare la costante di equilibrio della reazione di cella

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

La costante di Faraday, F , è la quantità di carica portata da 1 mole di elettroni ed è uguale a:

$$F = N_A \times e = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} = \underline{96485 \text{ C}}$$

$$-nFE^\circ_{\text{cella}} = -RT \ln K$$

$$E^\circ_{\text{cella}} = \frac{RT}{nF} \ln K = \frac{2,303RT}{nF} \log K$$

$$E^\circ = \frac{0,0591}{n} \log K \quad \log K = \frac{nE^\circ}{0,0591}$$

$$K = 10^{\frac{nE^\circ_{\text{cella}}}{0,0591}}$$

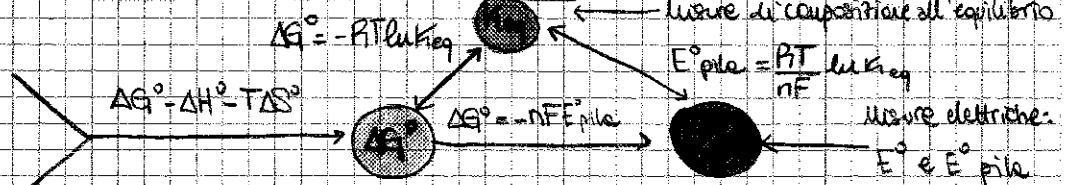
CORRELAZIONI TRA TERMODINAMICA, EQUILIBRI ED ELETTOCINERICA:

colorimetria:

$$\Delta H^\circ$$

colorimetria e calcoli teorici:

$$S^\circ \text{ e } \Delta S^\circ$$



EQUAZIONE DI NERNST - RELAZIONI TRA FEM E CONCENTRAZIONE

La fem di una cella dipende dalla concentrazione degli ioni e dalla presenza di elettrodi per i quali nella reazione di cella avviene una reazione nota come equazione di Nernst. Tale equazione può essere ricavata a partire dalla relazione termodinamica

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \text{in cui } Q \text{ è il quoziente termodinamico della reazione.}$$

Ricorrendo le relazioni: $\Delta G = -nFE_{\text{cella}} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{cella}}$

si ricava:

$$-nFE_{\text{cella}} = -nFE^\circ_{\text{cella}} + RT \ln Q$$

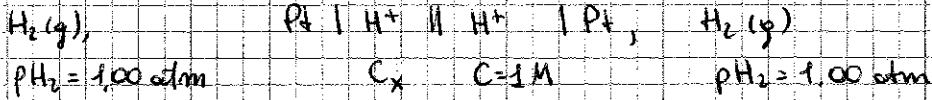
$$E_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{cella}} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$E_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{cella}} - \frac{2,303RT}{nF} \log Q$$

$$E_{\text{cella}} = E^\circ_{\text{cella}} - \frac{0,0591}{n} \log Q$$

DETERMINAZIONE POTENZIOELETTRICA DEL pH

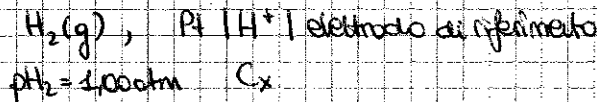
Il pH di una soluzione può essere determinato con il metodo POTENZIOELETTRICO che si basa sulla misura della f.e.m. di una pila ottenuta accoppiando un elettrodo di riferimento con un elettrodo a idrogeno immerso in una soluzione a pH incognito. Se l'elettrodo di riferimento è l'elettrodo normale a idrogeno, occorre determinare la f.e.m. della seguente pila di concentrazione:



$$E = -0,0591 \log \frac{1}{C_x} = -0,0591 \log \frac{1}{[H^+]} = 0,0591 \text{ pH}$$

da cui $pH = \frac{E}{0,0591}$

Se invece si impiega un elettrodo di riferimento a potenziale E_r noto, la misura del pH si effettua costruendo la seguente pila:

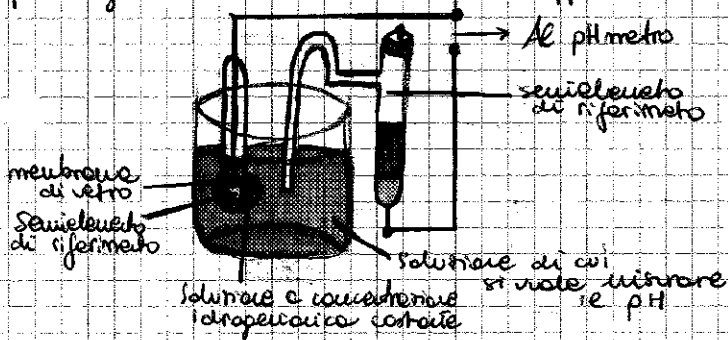


la cui f.e.m. è data da $E = E_r - 0,0591 \log [H^+] = E_r + 0,0591 \text{ pH}$

da cui si ottiene il valore del pH della soluzione: $pH = \frac{E - E_r}{0,0591}$

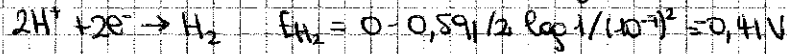
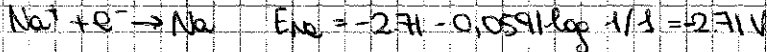
l'elettrodo di misura più comunemente usato è l' Elettrodo a VETRO. Il vantaggio principale dell'uso di questo elettrodo è che si avvelena difficilmente contro catione di platino platinato che perde le sue proprietà catalitiche.

Un elettrodo di vetro è costituito da un bulbo sottilissimo di un tipo particolare di membrane di vetro capace di scambiare gli ioni Na^+ dei silicati di sodio del vetro stesso con gli ioni H^+ della soluzione di cui si vuole determinare il pH. All'interno del bulbo è contenuto un elettrodo di riferimento e una soluzione a concentrazione idrogenica costante. L'elettrodo a vetro assume un potenziale che dipende esclusivamente dal pH della soluzione in cui viene immerso e la misura del pH viene eseguita misurando la f.e.m. di una pila costituita immergendo nella soluzione a pH incognito l'elettrodo a vetro e un opportuno elettrodo di riferimento.

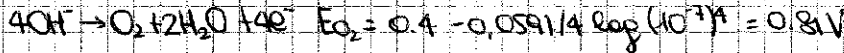
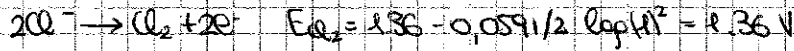


In una soluzione acquosa di NaCl 1 M le reazioni possibili saranno:

• al catodo:



• all'anodo:



Poiché il potenziale di riduzione degli ioni Na^+ è molto più negativo di quello relativo alla riduzione delle molecole d'acqua, il processo catodico sarà quello di sviluppo di H_2 gassoso. Per quanto riguarda l'ossidazione, dal confronto dei valori dei potenziali termodinamici si apprende che si formerà O_2 gassoso, poiché la sua tensione relativa alla formazione di O_2 è piuttosto elevata in qualunque elettrodo si verifici un'immersione e il processo anodico globale è lo sviluppo di O_2 gassoso.

LEGGI DI FARADAY

Al passaggio di n coulomb (96485 C, 1 Faraday) attraverso il conduttore di I specie, si ha la produzione di un equivalente di prodotti di reazione ad ogni elettrodo.

1 F corrisponde alla carica relativa al passaggio di una mole di elettroni.

$$m = e_a \cdot q$$

I LEGGE

m = massa in grammi di sostanza ossidata o ridotta agli elettrodi
 q = quantità di carica che ha attraversato la cella

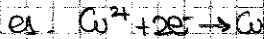
e_a = costante di proporzionalità divisa EQUIVALENTE ELETTROCHIMICO e corrisponde ai grammi di sostanza trasformata dal passaggio di 1 coulomb.

$$n_{\text{eq}} = \frac{m}{PE} = \frac{q}{F} = n_{\text{Faraday}}$$

II LEGGE

Cio' vuol dire che al passaggio di un certo numero di Faraday ($\frac{q}{F}$) si forma un numero di equivalenti di sostanza uguale a $\frac{(m)}{(PE)}$.

Gli equivalenti nel caso di specie che si riducono e si ossidano si ottiene dividendo il numero di moli della sostanza per la valenza di elettroni subita durante la riduzione e l'ossidazione.



1 equivalente corrisponde a 1/2 mol.

4 moli di Cu^{2+} ridotte corrispondono a 8 equivalenti

1 equivalente di sostanza che si riduce reagisce sempre con 1 equivalente di sostanza che si ossida.

Le due leggi di Faraday si possono concludere in un'unica formula:

$$m(p) = \frac{PM}{nF} I t$$

n = numero di elettroni scambiati

I = intensità di corrente (A)

t = tempo (s)

F = Faraday e la carica elettrica trasportata da 1 mole di elettroni, vale 96485 C

$\frac{PM}{n} = PE$ = peso molecolare rapportato al numero di elettroni scambiati

CORROSIONE

La corrosione è un processo di deterioramento che subiscono i materiali metallici a contatto con ambienti diversi. Ogni processo corrosivo comporta sempre l'ossidazione spontanea di un metallo: per esempio il ferro ruggine ed arrugginisce in presenza di ossigeno e umidità.

I fenomeni corrosivi vengono distinti in:

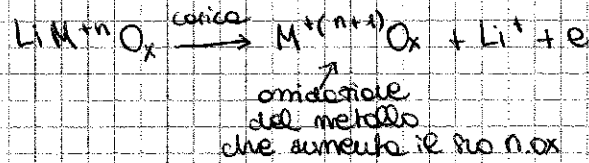
- CORROSIONE UMIDA, quando si è in presenza di acqua allo stato condensato

- CORROSIONE SECCA, in assenza di acqua condensata (a temperature elevate)

CELLA LITIO-IONE

CATODO: LiMn_2O_4 spinello
 LiCoO_2 cobaltite

ANODO: foglio di Li metallico
grafite
iodi porosi ad intercalazione



È un tipo di batteria usata per i telefoni, e molto comune in quanto non viene usato litio metallico (che avrebbe gli stessi problemi dello zinco, nucleare, la batteria instabile) e non dare problemi ne acqua ne aria, la batteria viene infatti preparata in ambienti inerti. È ottima per i cellulari in quanto crea energia, mentre per le auto si usano gli accumulatori a piombo in quanto creano potenza.